

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

Под редакцией
академика Ю.А. Золотова

Издание второе, исправленное

Допущено
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебного пособия
для студентов университетов
химико-технологических,
педагогических, сельскохозяйственных,
медицинских и фармацевтических вузов



Москва
«Высшая школа» 2004

УДК 543
ББК 24.4
О-75

Рецензенты:

проф. *Н. Б. Зоров* (кафедра лазерной химии химического факультета МГУ),
канд. хим. наук *Н. И. Ерилова* (Московский институт радиотехники,
электроники и автоматики)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга входит в учебный комплект, подготовленный кафедрой аналитической химии Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Комплект включает двухтомный учебник, издававшийся в 1996, 1999 и 2000 гг., и практическое руководство для лабораторных работ (2001). Задачник завершает комплект.

Вопросы и задачи составлены в соответствии с программой по аналитической химии для химических факультетов классических университетов. Книга содержит решения типовых задач по всем основным разделам курса — общим теоретическим основам, методам разделения, химическим (в том числе электрохимическим), хроматографическим и спектроскопическим методам определения. Уделено внимание обработке результатов измерений и представлению результатов вычислений. Каждый раздел начинается с небольшого теоретического введения, которое содержит сведения, необходимые для самостоятельного решения задач, а также контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиума или экзамена.

При написании книги использованы пособия, ранее подготовленные и изданные сотрудниками кафедры, прежде всего «Задачи и вопросы по аналитической химии» Е. Н. Дороховой и Г. В. Прохоровой.

Авторами-составителями отдельных разделов являются сотрудники кафедры: раздел 1.1 — Т. Н. Шеховцова и Г. В. Прохорова; разделы 1.2; 1.3; 1.4 — И. Ф. Долманова и А. В. Гармаш; гл. 2 — В. И. Фадеева, Е. А. Осипова, Т. Н. Шеховцова, Т. В. Поленова; гл. 3 — В. И. Фадеева и Г. В. Прохорова; гл. 4 — И. И. Торочешникова и В. И. Фадеева; гл. 5 — В. И. Фадеева, Е. А. Осипова, Т. Н. Шеховцова, Т. В. Поленова, И. И. Торочешникова; гл. 6 — С. Г. Дмитриенко; гл. 7 — Е. Н. Шаповалова и Г. Д. Брыкина; гл.

ISBN 5-06-004029-1 © ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2004

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

8 — Г. В. Прохорова, Н. В. Шведене, И. П. Витер; гл. 9: разделы 9.1, 9.2, 9.3 и 9.4 — Ю. А. Барбалаг и А. В. Гармаш; раздел 9.5 и 9.6 — Н. В. Алов и К. В. Осолок.

Большую работу провела редактор-организатор задачника канд. хим. наук, доцент В. И. Фадеева.

Книга предназначается студентам классических университетов, а также химико-технологических, педагогических, медицинских, фармацевтических, сельскохозяйственных вузов; она может быть использована и в вузах технического профиля.

Авторы будут благодарны за любые замечания и пожелания, касающиеся задачника.

Глава 1. Метрологические основы химического анализа

1.1. Значение цифры и правила округления

Экспериментальные данные и результаты расчетов в химическом анализе принято выражать только *значащими цифрами*. Значениями называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных, т.е. все результаты следует округлять до первой недостоверной цифры.

Для оценки достоверности результатов аналитических определений необходимо учитывать реальные возможности используемого метода или методики. В качестве статистических критериев может служить, например, стандартное отклонение или доверительный интервал. В случае отсутствия таких сведений, недостоверность принимается равной ± 1 в последней значащей цифре.

Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5, округление проводят в сторону ближайшего четного числа. Например, число 10,245 следует округлить до 10,24, а число 10,255 — до 10,26. Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

Нуль в числах может быть значимым и незначимым. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,005 содержит лишь одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,306 три значащие цифры. Нули в конце числа могут быть значимы и незначимы. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 4000,0 пять значащих цифр. Нули в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 500 значащих цифр может быть: одна (5), две (5 и 0), три (5, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т.е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры, на 10^n . Например, если в числе 500 одна значащая цифра, его следует изобразить

как $5 \cdot 10^2$, если две значащие цифры — $5,0 \cdot 10^2$, если три значащие цифры — $5,00 \cdot 10^2$.

В настоящем пособии мы будем считать нули в конце числа значащими, а порядок числа указывать, используя его нормальный вид.

Сложение и вычитание. Значимость суммы или разности определяется значимостью числа с наименьшим числом десятичных знаков. Например, при сложении чисел 28,3; 5 и 0,46 значимость определяется недостоверностью числа 5 и, следовательно, сумму чисел 33,76 следует округлить до 34.

Числа, содержащие степени, преобразуют, приводя показатели степеней слагаемых к наибольшему. Например, при сложении чисел $2 \cdot 10^{-4}$, $6,00 \cdot 10^{-2}$ и $2,5 \cdot 10^{-3}$ их надо представить следующим образом: $0,02 \cdot 10^{-2}$, $6,00 \cdot 10^{-2}$ и $0,25 \cdot 10^{-2}$. Используя правило значимости суммы чисел, получаем $6,27 \cdot 10^{-2}$, поскольку значимость суммы определяется значимостью числа $6,00 \cdot 10^{-2}$, имеющего наименьшее число десятичных знаков.

Умножение и деление. Для оценки значимости произведения (или частного) обычно пользуются следующим правилом: значимость произведения (или частного) определяется значимостью сомножителя с наименьшим числом значащих цифр. Например, перемножение чисел 2,7 и 3,45 дает произведение, содержащее две значащие цифры — 9,3.

Более строгий подход основан на сравнении относительных недостоверностей сомножителей и произведения (или частного). Относительная недостоверность равна отношению абсолютной недостоверности числа к самому числу. Относительная недостоверность произведения (или частного) равна сумме относительных недостоверностей сомножителей. Например, надо найти частное $108,96,15$. Относительные недостоверности составляют (приближенно): $1:108 = 1 \cdot 10^{-2}$ и $0,01:96,15 = 1 \cdot 10^{-4}$. Следовательно, относительная недостоверность частного составляет $0,01 + 0,0001 = 1 \cdot 10^{-2}$. При делении чисел с помощью калькулятора получаем число 1,1232..., которое следует округлить до 1,12, поскольку недостоверность на вторая цифра после запятой.

Возведение в степень. При возведении числа в степень относительная недостоверность результата увеличивается в число раз, равное степени. Например, при возведении в квадрат она удваивается.

Извлечение квадратного корня. Относительная недостоверность результата извлечения корня вдвое меньше относительной недостоверности подкоренного числа, поэтому в некоторых случаях после извлечения корня число значащих цифр увеличивается. Например, $\sqrt{2,00} = 1,414$, относительные недостоверности числа 2,00 и результата извлечения корня равны $1 \cdot 10^{-2}$ и 0,005 соответственно, следо-

вательно неопределенность заключена в третьем знаке после запятой.

Логарифмирование. При логарифмировании число значащих цифр в мантиссе равно числу цифр, которое содержал нестепенной член числа. Характеристика логарифма не входит в число значащих цифр, так как они указывают лишь на порядок логарифмируемого числа. Например, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$. Абсолютная недостоверность логарифма примерно в 2,5 раза меньше относительной недостоверности числа под логарифмом. Например, если логарифм известен с точностью $1 \cdot 10^{-3}$, относительная погрешность логарифмируемой величины не менее чем $2,5 \cdot 10^{-3}$. При вычислении антилогарифмов число значащих цифр уменьшается; например, $\text{antlg} 0,23 = 1,7 \cdot 10^{10}$.

Пример 1. При приготовлении раствора соли Мора были слиты 10,1 мл насыщенного раствора соли Мора, 2,55 мл концентрированной серной кислоты и 40 мл воды. Каков объем полученного раствора?

Решение. Складываем объемы всех растворов

$$40 + 10,1 + 2,55 = 52,65 \text{ мл.}$$

Наименьшее число значащих цифр после запятой имеет число 40, поэтому округляем полученную сумму до целого числа: $V = 53$ мл.

Пример 2. Представьте в нормальном виде объем колбы вместимостью 2000 мл, если точность определения объема 10 мл.

Решение. Погрешность измерения содержится в третьей цифре числа, поэтому последний ноль беззначаим. Число значащих цифр равно трем, следовательно, в нормальном виде объем колбы следует записать следующим образом: $2,00 \cdot 10^3$ мл или 2,00 л.

Пример 3. Какова концентрация хлорид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов растворов, содержащих $2 \cdot 10^{-5}$ М хлорида натрия, $0,33 \cdot 10^{-4}$ М хлорида калия и $5,0 \cdot 10^{-6}$ М соляной кислоты?

Решение. Сначала преобразуем числа так, чтобы уравнять показатели степеней, приведя их к наибольшему:

$$\begin{aligned} 2 \cdot 10^{-5} &= 0,2 \cdot 10^{-4}, \\ 0,33 \cdot 10^{-4} &= 0,33 \cdot 10^{-4}, \\ 5,0 \cdot 10^{-6} &= 0,050 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Складываем числа: $0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,050 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4}$.

Число значащих цифр суммы должно определяться количеством их в числе $0,2 \cdot 10^{-4}$, имеем наименьшее число значащих десятичных знаков. Поэтому округлим полученную сумму до первой цифры после запятой, т. е. до $0,6 \cdot 10^{-4}$. В конечном объеме концентрация хлорид-ионов составляет

$$\frac{0,6 \cdot 10^{-4}}{3} = 0,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Пример 4. При определении меди в сплаве иодометрическим методом на титрование аликвотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 0,2000 г в объеме 100,0 мл, израсходовано 8,53 мл 0,0100 М раствора тиосульфата натрия. Вычислите содержание меди в сплаве. Мол. масса (Cu) 63,54.

Решение. Содержание меди рассчитывают по формуле

$$\frac{8,53 \cdot 0,0100 \cdot 63,54 \cdot 100,0}{10,00 \cdot 1000 \cdot 0,2000} \cdot 100 = 27,095\%$$

Наименьшее число значащих цифр содержится в числе 8,53, поэтому округляем результат до сотых долей процента: 27,10%.

Пример 5. Вычислите результат и округлите его:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \frac{0,125}{1,25}$$

Решение. Вычисления производим на калькуляторе или вручную:

$$1,76 \cdot 10^{-5} \frac{0,125}{1,25} = 1,76 \cdot 10^{-6}$$

Вычисляем относительные недовостерности, считая абсолютные недовостерности равными ± 1 в последней значащей цифре

$$\begin{aligned} 0,01 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5} &= 0,006, \\ 0,001 \cdot 0,125 &= 0,008, \\ 0,01 \cdot 1,25 &= 0,008. \end{aligned}$$

Находим сумму относительных недовостерностей:

$$0,006 + 0,008 + 0,008 = 0,022.$$

Абсолютная недовостерность результата равна

$$0,022 \cdot 1,76 \cdot 10^{-6} = 0,04 \cdot 10^{-6}$$

Таким образом, недовостерность в последней цифре превышает 1 и правильное округлить результат до $1,8 \cdot 10^{-6}$.

Пример 6. Вычислите pH $6,3 \cdot 10^{-5}$ М раствора азотной кислоты.

Решение. При вычислениях пользуемся таблицами четырехзначных логарифмов:

$$\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 5 - 0,7993 = 4,2007.$$

В нестепенном члене логарифмируемого числа содержатся две значащие цифры, поэтому округляем мантиссу до двух цифр: pH = 4,20.

Пример 7. Рассчитайте концентрацию хлорид-иона в растворе, если pCl = 5,12.

Решение. $\text{pCl} = \text{antlg} 5,12 = 7,6 \cdot 10^{-6}$ М.

Задачи

1. Сколько значащих цифр содержится в числах 125,4; 0,012; 904; $2 \cdot 10^{-2}$; $3,51 \cdot 10^3$; $3,00 \cdot 10^{-4}$? *Ответ:* 4; 2; 3; 1; 3; 3.
2. Сколько значащих цифр содержится в числах 325,45; 0,00015; $1,2 \cdot 10^{-11}$; $1,20 \cdot 10^{-11}$; $0,01500 \cdot 10^{-4}$; 300,0? *Ответ:* 5; 2; 2; 3; 4; 4.

3. Представьте в нормальном виде числа 10000 и 1200, если недовостерность заключена в четвертой значащей цифре. *Ответ:* $1,000 \cdot 10^4$; $1,200 \cdot 10^3$.

4. Сколько цифр нужно оставить в результате измерения силы тока 0,00576 А, если погрешность миллиамперметра $1 \cdot 10^{-6}$ А? *Ответ:* все.

5. Округлите следующие числа, учитывая, что недовостерна третья значащая цифра: 10,13; 1,145; 0,3450; 0,3455. *Ответ:* 10,1; 1,14; 0,345; 0,345.

6. Представьте в нормальном виде объем мерной колбы вместимостью 200 мл, если погрешность измерения объема 1 мл. *Ответ:* $2,00 \cdot 10^2$.

7. Сложите следующие числа и округлите результат:

а) $6,75 + 0,443 + 15,28$;

б) $0,10 + 0,1 + 10$;

в) $1,153 + 2,127 + 3,150$. *Ответ:* а) 22,47; б) 10; в) 6,430.

8. Найдите разность следующих чисел и округлите результат:

а) $9,4514 - 9,0012$;

б) $1,1315 - 0,8355$;

в) $10,1412 - 10,0$. *Ответ:* а) 0,4502; б) 0,2960; в) 0,1.

9. Сложите следующие числа и округлите результат:

а) $2,0 \cdot 10^{-5} + 1,15 \cdot 10^{-5} + 0,2 \cdot 10^{-3}$;

б) $4,183 \cdot 10^{-2} + 3,1 \cdot 10^{-3} + 5,13 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* а) $0,2 \cdot 10^{-3}$; б) $4,54 \cdot 10^{-2}$.

10. Какова концентрация бромид-ионов в растворе, полученном при сливании равных объемов 0,105 М раствора бромида калия, $1,1 \cdot 10^{-2}$ М раствора бромида кадмия и $2,03 \cdot 10^{-2}$ М HBr? *Ответ:* 0,147 М.

11. Сколько граммов меди содержится в растворе, полученном при сливании по 0,5 л $3 \cdot 10^{-5}$ и $4,05 \cdot 10^{-4}$ М растворов сульфата меди? *Ответ:* $1,38 \cdot 10^{-2}$ г.

12. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном смешиванием трех объемов 0,1 М раствора соляной кислоты и одного объема $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора азотной кислоты? *Ответ:* 0,08 М.

13. Какова концентрация ионов водорода в растворе, полученном при смешивании равных объемов $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора гидроксида натрия и $1,03 \cdot 10^{-3}$ М раствора гидроксида калия? *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-12}$ М.

14. Найдите произведение следующих чисел и округлите результат: а) $5,1 \cdot 12,00$; б) $1,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 1,25$; в) $0,975 \cdot 1,0$. *Ответ:* а) 61,2; б) $7 \cdot 10^{-7}$; в) 0,98.

15. Вычислите результат: а) 144:1250; б) $1,05:97,8$; в) $1 \cdot 10^{-6} : 0,25 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* а) 0,115; б) 0,01; в) $4 \cdot 10^{-2}$.

16. Вычислите результат:

а) $(1,12 + 0,035) \cdot 15,2 + (0,035 - 0,01) \cdot 1,4;$

б) $\frac{(1,145 - 1,140) \cdot 14,81}{18,2}$. Ответ: а) 17,6; б) $4 \cdot 10^{-3}$.

17. Вычислите результат:

а) $\sqrt{0,3^2 + 0,2^2 + 0,1^2};$

б) $\sqrt{\frac{4,1^2}{1,1} + \frac{1,0^2}{2,05}}$. Ответ: а) 0,37; б) 3,97.

18. Каково содержание железа в руде, если на титрование aliquотной части 10,00 мл раствора, полученного растворением навески 1,0000 г в 200 мл, израсходовано 8,16 мл 0,05010 М раствора дихромата калия? Ответ: 9,13%.

19. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра, если $K_{sp}^0 = 1,78 \cdot 10^{-10}$? Ответ: $1,33 \cdot 10^{-5}$ М.

20. Какова концентрация ионов серебра в насыщенном растворе хлорида серебра в присутствии $3,1 \cdot 10^{-3}$ М хлорида натрия (электростатическими взаимодействиями и побочными реакциями пренебречь). Ответ: $5,74 \cdot 10^{-8}$ М.

21. Найдите pH 0,01 М раствора азотной кислоты, $1,02 \cdot 10^{-4}$ М раствора соляной кислоты, 0,0010 М раствора гидроксида натрия. Ответ: 2,0; 3,99; 11,00.

22. Найдите pH в растворе, полученном при сливании равных объемов $1,01 \cdot 10^{-3}$ М раствора бромиды калия и $2,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора HBr. Ответ: 1,98.

23. Найдите pH смеси равных объемов $2,01 \cdot 10^{-5}$ М раствора соляной и $1,1 \cdot 10^{-3}$ М раствора азотной кислот. Ответ: 3,25.

24. Найдите pH воды, если $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$. Ответ: 7,0.

25. Какова концентрация ионов водорода в растворе с pH 5,4? Ответ: $4 \cdot 10^{-6}$ М.

1.2. Обработка результатов измерений

При определении каких-либо компонентов (например, хрома, марганца, молибдена или пестицидов) в конкретных объектах (сталь, почвы, природные воды и т. д.) необходимо оценить надежность и точность проведения химического анализа. Это часто бывает не менее важной и трудной задачей, чем осуществление самого определения.

Заметим, что под измеренной величиной в химическом анализе можно понимать как количество компонента, так и аналитический сигнал, т. е. физическую величину, функционально связанную с со-

держанием компонента (например, интенсивность излучения или величина окислительно-восстановительного потенциала).

Когда говорят о точности химического анализа, о точном методе или точной методике, о более или менее точной стадии определения, то имеют в виду собирательное понятие, включающее две количественные характеристики — правильность и воспроизводимость.

Воспроизводимость характеризует рассеяние единичных результатов относительно среднего, степень близости друг к другу результатов единичных определений. В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» пользуются термином «сходимость». При этом под «сходимостью» понимают рассеяние результатов параллельных определений, т. е. проводимых в одно и то же время, в идентичных условиях, а под «воспроизводимостью» — рассеяние результатов химического анализа, полученных в разных лабораториях, в разное время и т. д.

Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины или, что то же самое, близость к нулю систематической погрешности.

Отклонение результата анализа (среднего значения из n определений) от истинного содержания определяемого компонента называют погрешностью определения. Понятие «погрешность» — довольно сложное. В силу этого существует несколько подходов к классификации погрешностей.

Классификация погрешностей. По способу вычисления погрешности можно подразделить на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность равна разности между средним из измеренных значений величины (\bar{x}) и истинным значением ($x_{ист}$) этой величины:

$$D = \bar{x} - x_{ист}$$

В отдельных случаях можно рассчитывать погрешности единичных определений:

$$D = x_i - x_{ист}$$

В зависимости от знака абсолютные погрешности могут быть поделены на положительные и отрицательные.

Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах:

$$D_{отн} = \frac{D}{\bar{x}} \quad \text{или} \quad D_{отн}(\%) = \frac{D}{\bar{x}} \cdot 100.$$

Относительная погрешность обычно берется по модулю.

Чаще всего погрешности классифицируют по характеру причин, их вызывающих. При этом погрешности делят на систематические и случайные. Обычно при такой классификации выделяют также промахи (или грубые погрешности).

К систематическим погрешностям относят погрешности, вызываемые постоянно действующей причиной, постоянные во всех измерениях или меняющиеся по постоянно действующему закону. Они могут быть выявлены и устранены. К случайным — погрешности, хаотически меняющиеся от измерения к измерению, погрешности, которых достоверно неизвестны. Их величины могут быть оценены с применением методов математической статистики. Промахи — это резко искажающая результат анализа и обычно легко обнаруживаемая погрешность, вызванная, как правило, небрежностью или некомпетентностью химика-аналитика.

Деление погрешностей на систематические и случайные в определенной мере условно. Систематические погрешности в известной мере могут быть рассмотрены как погрешности одной выборки, входящей в случайные. Например, систематическая погрешность, обусловленная неправильными показаниями прибора (сбита шкала), при измерении аналитического сигнала в разных лабораториях и на разных приборах (на каждом из которых лабораториях и на переходе в случайную).

Можно классифицировать погрешности по источникам их происхождения. Поскольку источников погрешностей чрезвычайно много, то и классификация по источникам не может быть однозначной. Приведем некоторые примеры такой классификации. Это могут быть погрешности метода как такового, инструментальные погрешности, погрешности методики анализа, вносимые на его стадиях, предшествующих измерению.

После того как систематическая погрешность выявлена одним из описанных в литературе способов, она должна быть оценена и устранена. Заметим, что численно оценить величину систематической погрешности можно лишь с точностью, лимитируемой случайными погрешностями анализа.

Если при выявлении и оценивании систематических погрешностей исследователю может оценить погрешности отдельных стадий и операций, то, пользуясь законами сложения погрешностей, он может вычислить значение общей погрешности результата анализа (Приложение I). В Приложении I приведены наиболее простые случаи расчета абсолютных и относительных погрешностей некоторых функций. При расчете систематических погрешностей следует различать два случая:

1) если известны и величины, и знаки отдельных погрешностей, то расчет суммарной погрешности проводится по формулам, приведенным в столбце а, и суммарная погрешность имеет определенный знак;

2) если известны лишь абсолютные величины, но не знаки отдельных погрешностей, то расчет проводится по формулам, указанным в столбце б.

Обработка результатов химического анализа методами математической статистики. К началу обработки систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или переведены в ряд случайных. Данные анализа при этом являются случайными величинами с определенным распределением вероятности.

Перед обработкой данных с применением методов математической статистики необходимо выявить промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов. Заметим, что единственным и вполне надежным методом выявления промахов является детальное рассмотрение условий эксперимента, позволяющее исключить те наблюдения, при которых были нарушены стандартные условия методики. Тем не менее существует и ряд статистических способов выявления промахов. Одним из наиболее простых является метод с применением Q -критерия.

Суть этого метода заключается в следующем. Рассчитывают величину $Q_{\text{экс}}$, равную отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата к размаху варьирования (размах варьирования — разность наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности). Полученное значение сравнивают с критическим значением $Q_{\text{крит}}$ при доверительной вероятности 0,90 (см. Приложение II). Если $Q_{\text{экс}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат является промахом и его отбрасывают. Если $Q_{\text{экс}} \leq Q_{\text{крит}}$, то результат не отбрасывают.

Пример 1. При определении фосфора в листьях спектрофотометрическим методом были получены следующие результаты (мкг/кг): 3,4; 3,7; 3,5; 3,6; 4,2; 3,5. Следует исключить величину 4,2?

Решение. Рассчитываем значение $Q_{\text{экс}}$

$$Q_{\text{экс}} = \frac{4,2 - 3,7}{4,2 - 3,4} = \frac{0,5}{0,8} = 0,62.$$

Поскольку $Q_{\text{крит}} = 0,56$ и $Q_{\text{экс}} > Q_{\text{крит}}$ ($0,62 > 0,56$), то результат следует исключить.

Отметим, что Q -критерий крайне ненадежен применительно к малым выборкам ($n < 5$). В этом случае требуется набрать дополнительное число данных либо применять другие статистические способы выявления промаха. Для достаточно больших выборок ($n > 10$) Q -критерий также применяют редко. После исключения промаха оставшиеся данные выборочной совокупности можно обработать с применением методов математической статистики.

Одной из основных задач анализа является нахождение функций погрешностей химического анализа

ции распределения, которой описываются экспериментальные данные. Прежде чем рассматривать оценку случайных погрешностей, остановимся на двух понятиях: генеральная совокупность и выборочная совокупность.

Генеральная совокупность — гипотетическая совокупность всех мыслимых результатов (от $-\infty$ до $+\infty$).

Выборочная совокупность (выборка) — реальное число n результатов, которое имеет исследователь.

Под генеральной совокупностью результатов химического анализа следует понимать все мыслимые результаты, которые могли бы быть получены при анализе одного и того же объекта различными методами, на различных приборах, разными аналитиками. Обычно при проведении анализа одного и того же объекта 3 — 7 результатов (выборочная совокупность).

Вопрос о близости параметров выборочной совокупности и параметров генеральной совокупности связан с объемом выборки и функцией распределения случайных величин. Важно отметить, что, как правило, для результатов химического анализа при $n > 20$ — 30 (и тем более при $n > 50$ — 100) с достаточной степенью надежности можно считать, что выборка представляет собой генеральную совокупность.

Многочисленными исследованиями показано, что данные большинства аналитических определений подчиняются *закону нормального распределения* (распределения Гаусса). Функция распределения может быть представлена в виде таблиц, графиков или формул. Например, плотность вероятности нормального закона распределения имеет вид:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1.1)$$

где μ и σ^2 — математическое ожидание и дисперсия.

Математическое ожидание (μ) для непрерывной случайной величины представляет собой тот предел, к которому стремится среднее \bar{x} при неограниченном увеличении объема выборки. Таким образом, математическое ожидание является как бы средним значением для всей генеральной совокупности в целом, почему и называется иногда генеральным средним. При отсутствии систематических погрешностей математическое ожидание равно истинному значению $x_{ист}$.

Дисперсия (σ^2) характеризует рассеяние случайной величины относительно своего математического ожидания и определяется как математическое ожидание квадратов отклонений x от μ .

Положительное значение корня квадратного из дисперсии (σ) называют *стандартным отклонением* и также используют для характеристики рассеяния случайной величины x относительно генерального среднего μ .

При обработке результатов многократного химического анализа и сопоставляющих им случайных погрешностей принято проводить два статистических параметра — ширину доверительного интервала, внутри которого могут лежать результаты анализа, и доверительную вероятность того, что они попадают в этот интервал. Так, например, часто пользуются нормированным законом нормального распределения, который получают при переходе от величины x к величине

$$u = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

Для величины u математическое ожидание равно нулю, а дисперсия — единице, и выражение (1.1) преобразуется в

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{u^2}{2}}. \quad (1.2)$$

При статистической обработке данных чаще пользуются интегральной функцией распределения — нормированной функцией Лапласа (см. Приложение III). Учитывая симметричность нормированного нормального распределения, в таблицах приводят значения доверительных вероятностей только для положительных значений u . Для нахождения доверительной вероятности того, что случайная величина (или случайная погрешность) попадет в интервал $\pm u$, табличные значения вероятности следует увеличить вдвое. Так, пользуясь табличными значениями функции Лапласа, можно показать, что значения вероятности того, что случайная погрешность при многократном химическом анализе, т.е. для генеральной совокупности результатов анализа, не превышает $\pm \sigma$, $\pm 2\sigma$, $\pm 3\sigma$, равна, соответственно, 0,6826 (68,26%), 0,9544 (95,44%) и 0,9973 (99,73%).

Нормальный закон распределения неприменим для обработки малого числа измерений выборочной совокупности (обычно 3 — 7) — даже если генеральная совокупность в целом распределена нормально. Для малых выборок вместо нормального распределения используют *распределение Стьюдента (t-распределение)*, которое связывает между собой три основные характеристики выборочной совокупности — ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности.

Прежде чем рассматривать распределение Стюдента и его применение для обработки данных химического анализа, остановимся на некоторых основных характеристиках выборочной совокупности.

Для выборки из n результатов рассчитывают *среднее*

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1.3)$$

и дисперсию, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (1.4)$$

В пределе, при $n \rightarrow \infty$, среднее \bar{x} стремится к математическому ожиданию генеральной совокупности μ (генеральному среднему), а дисперсия V — к дисперсии генеральной совокупности σ^2 (генеральной дисперсии).

В выражении (1.4) число, равное $n-1$, представляет собой число степеней свободы (f), т. е. число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними и $f = n-1$.

Если известно генеральное среднее μ , то можно рассматривать рассеяние данных относительно μ . В этом случае дисперсия равна

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n} \quad (1.5)$$

Число степеней свободы при этом равно уже не $n-1$, а n , поскольку величина μ рассматривается как независимая от выборки.

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используют также стандартное отклонение

$$s = \sqrt{V} \quad (1.6)$$

и относительное стандартное отклонение

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (1.7)$$

Важно отметить, что все три величины — дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение — характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа. За-

метим также, что иногда дисперсию выборочной совокупности обозначают не как V , а как s^2 .

Среднее \bar{x} из n случайных величин само по себе является случайной величиной. Показано, что, если мы имеем несколько выборочных совокупностей из n результатов, являющихся составными частями одной генеральной совокупности, имеющей нормальное распределение с параметрами μ и σ^2 , то среднее \bar{x} этих выборок также подчиняется закону нормального распределения, — но с параметрами μ и σ^2/n . Отсюда дисперсия среднего равна

$$V_{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}, \quad (1.8)$$

а стандартное отклонение среднего —

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{V_{\bar{x}}} \quad (1.9)$$

Таким образом, воспроизводимость результатов характеризуют дисперсией, стандартным или относительным стандартным отклонением. Использование дисперсии не очень удобно, поскольку она имеет размерность квадрата измеряемой величины x . Стандартное отклонение имеет ту же размерность, что и x . Чаще других характеристик воспроизводимости используют относительное стандартное отклонение s_r , являющееся безразмерной величиной.

При обработке данных исследователя интересует также интервал, в который при имеющейся выборке в n результатов с заданной вероятностью попадает результат химического анализа.

Как уже говорилось выше, при обработке небольших ($n < 20$) выборок из нормально распределенной генеральной совокупности следует использовать t -распределение, т. е. распределение нормированной случайной величины

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}} \quad (1.10)$$

Величины t , P (или p) и f (или n) связаны между собой и представлены в таблицах (см. Приложение IV). Величина P (доверительная вероятность) показывает вероятность попадания случайной величины в заданный интервал, а p (уровень значимости) — вероятность выхода за его пределы. Очевидно, что $p = 1 - P$. Пользуясь таблицами t -распределения, определяют для выборки в n результатов величину доверительного интервала измеряемой величины для заданной доверительной вероятности (при отсутствии систематических погрешностей в этом интервале с соответствующей вероятностью находится

истинное значение $x_{\text{ист}}$). Этот интервал можно рассчитать, пользуясь выражением

$$\delta = \bar{x} - \mu = \pm \frac{t_p f s}{\sqrt{n}}, \quad (1.11)$$

где s — стандартное отклонение измеряемой величины, рассчитанное для выборочной совокупности из n данных, а $f = n - 1$. Доверительную вероятность P обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от характера решаемой задачи ее можно полагать равной 0,90, 0,99 или какой-либо другой величине.

Доверительный интервал (1.11) характеризует как воспроизводимость результатов химического анализа, так и — если известно истинное значение $x_{\text{ист}}$ — их правильность.

Напомним, что случайная величина, которая оценивается с применением t -распределения, может иметь самую разнообразную природу. Это может быть содержание определяемого компонента, величина аналитического сигнала, случайная погрешность определяемой величины и т. п.

Сравнение дисперсий и средних. С применением методов математической статистики можно не только оценивать результаты и случайные погрешности единичной серии результатов химического анализа, но и проводить *сравнение данных*. Так, часто возникает необходимость *сравнения дисперсий и средних* двух выборочных совокупностей. Это могут быть результаты анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными аналитиками и т. д.

Сравнение двух дисперсий проводится при помощи F -распределения (распределения Фишера). Если мы имеем две выборочные совокупности с дисперсиями V_x и V_z и числами степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$, соответственно, то рассчитываем значение $F_{\text{эсп}}$ равное отношению большей дисперсии к меньшей:

$$F_{\text{эсп}} = V_x / V_z \quad (\text{при } V_x > V_z). \quad (1.12)$$

Полученный результат сравнивают со значением F -распределения при числах степеней свободы f_1, f_2 (см. Приложение V). Число степеней свободы большей дисперсии приводится в горизонтальном ряду, меньшей — в вертикальном. Это обстоятельство очень существенно, так как $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$. Если $F_{\text{эсп}} > F_{\text{крит}}$ при выбранной доверительной вероятности (обычно 0,95 или 0,99, что соответствует уровню значимости $p = 0,05$ или 0,01, соответственно), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности различаются по воспроизводимости. Если $F_{\text{эсп}} \leq F_{\text{крит}}$ то различие в дисперсиях имеет случайный характер, и обе они —

V_x и V_z — приближенные оценки одной и той же, общей для обеих выборок, дисперсии σ^2 генеральной совокупности.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, возможно сравнить средние x и z двух выборочных совокупностей, т. е. выяснить, есть ли статистически значимая разница между результатами анализов, представленных этими сериями. Для решения поставленной задачи используют t -распределение. Предварительно рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий

$$\bar{s}^2 = \frac{f_1 V_x + f_2 V_z}{f_1 + f_2}, \quad (1.13)$$

а затем — величину

$$t = \frac{|\bar{x} - \bar{z}|}{\sqrt{\bar{s}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (1.14)$$

Значение $t_{\text{эсп}}$ сравнивают с $t_{\text{крит}}$ (см. приложение IV) при числе степеней свободы $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$ и выбранной доверительной вероятности (для этого случая чаще берут $P = 0,99$ (или $p = 0,01$)). Если при этом $t_{\text{эсп}} > t_{\text{крит}}$, то расхождение между x и z значимо и выборки не принадлежат одной и той же генеральной совокупности ($\mu_x \neq \mu_z$). Если $t_{\text{эсп}} \leq t_{\text{крит}}$, то расхождение между средними незначимо, т. е. выборки принадлежат одной и той же генеральной совокупности и, следовательно, данные обеих серий можно объединить и рассматривать их как одну выборочную совокупность из $n_1 + n_2$ результатов.

Пример 2. После исключения промахов полярографическим (I) и атомно-абсорбционным (II) методами получены следующие результаты при анализе поверхностной природной воды на содержание свинца (мкг/л):

I	2,4; 2,7; 2,5; 2,6; 2,5
II	2,6; 2,3; 2,8; 2,4; 2,5; 2,7; 2,3

Рассчитайте среднее содержание свинца и его доверительный интервал. Принадлежат ли результаты обеих выборок одной и той же генеральной совокупности?

Решение. Рассчитаем среднее, дисперсию и стандартное отклонение по формулам (1.3; 1.4; 1.6) для выборок I и II:

$$\begin{aligned} \bar{x}_1 &= \frac{2,4 + 2,7 + 2,5 + 2,6 + 2,5}{5} = 2,54; \\ \bar{x}_2 &= \frac{2,6 + 2,3 + 2,8 + 2,4 + 2,5 + 2,7 + 2,3}{7} = 2,51; \\ V_1 &= \frac{(0,14)^2 + (0,16)^2 + (0,04)^2 + (0,06)^2}{4} = 0,013; \end{aligned}$$

$$V_2 = \frac{(0,09)^2 + (0,21)^2 + (0,31)^2 + (0,11)^2 + (0,01)^2 + (0,19)^2 + (0,21)^2}{6} = 0,038;$$

$$s_1 = \sqrt{0,013} = 0,11; \quad s_2 = \sqrt{0,038} = 0,20.$$

Следовательно, доверительный интервал для выборки I и II равен (значения t_p приведены в приложении IV)

$$\delta_1 = \pm \frac{2,78 \cdot 0,11}{\sqrt{5}} = 2,5 \pm 0,1; \quad \delta_2 = \pm \frac{2,45 \cdot 0,20}{\sqrt{7}} = 2,5 \pm 0,2.$$

Далее сравниваем результаты двух методов по воспроизводимости, т.е. проводим сравнение двух дисперсий при помощи F -распределения [см. формулу (1.9)]

$$F_{\text{экл}} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{0,038}{0,013} = 2,9.$$

Расхождение между дисперсиями незначимо, так как $F_{\text{крит}} = 6,2$ (при f_1, f_2) и

$$F_{\text{экл}} < F_{\text{крит}}.$$

Сравниваем средние \bar{x}_1 и \bar{x}_2 двух выборочных совокупностей. По формуле (1.13) рассчитываем среднее взвешенное двух дисперсий:

$$\bar{s}^2 = \frac{4 \cdot 0,013 + 6 \cdot 0,038}{10} = 0,028$$

и по формуле (1.14) $t_{\text{экл}}$:

$$t_{\text{экл}} = \frac{2,54 - 2,51}{\sqrt{0,028}} \sqrt{10} = 0,30.$$

Так как $t_{\text{экл}} < t_{\text{крит}}$ (при $P = 0,99$ и $f = 10$) = 3,17, то расхождение между средними незначимо и можно считать две выборки I и II одной выборочной совокупностью с числом результатов $n_1 + n_2 = 12$.

1.3. Построение градуировочного графика

Химический анализ — сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: выбор метода анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, проведение измерения, обработка результатов измерений. После отбора и подготовки пробы наступает стадия анализа, на которой определяют количество компонента. Для этого измеряют аналитический сигнал — физическую величину, функционально связанную с содержанием компонента. При определении количества компонента измеряется величина аналитического сигнала: масса осадка, сила тока,

интенсивность линии спектра и т.д. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости аналитический сигнал — содержание, которую в общем виде можно представить как $y = f(x)$. Эта зависимость устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Для определения неизвестного количества (или концентрации) определяемого компонента используют один из трех методов: метод градуировочного графика, метод стандартов и метод добавок. Другие способы определения, как правило, являются модификацией этих трех методов.

Наиболее часто используют метод градуировочного графика. При этом строят график в координатах аналитический сигнал — содержание (или концентрация) компонента с использованием образцов сравнения, т.е. образцов с различным и точно известным содержанием определяемого компонента.

Измерив величину аналитического сигнала анализируемой пробы, находят неизвестное содержание определяемого компонента по градуировочному графику. Напомним, что аналитический сигнал в данном случае может быть любой физической величиной (оптическая плотность, сила тока, ЭДС и т.д.), функционально связанной с содержанием (выраженным также в разных, подходящих для данного случая, единицах).

Может быть построен график как для линейной, так и для нелинейной функции аналитический сигнал — содержание компонента. Для построения градуировочного графика, наилучшим образом удовлетворяющего экспериментальным данным, обычно используют метод наименьших квадратов (МНК). Заметим, что для построения нелинейного градуировочного графика требуется большее число экспериментальных данных и результат определения бывает, как правило, менее точным.

В химическом анализе чаще всего используют прямые градуировочные графики, построенные для определенного диапазона определяемых содержаний, т.е. в области значений определяемых содержаний, предсмотренных данной методикой. Уравнение прямой можно записать в виде $y = a + bx$. Если мы имеем m экспериментальных точек $(x_1, y_1); (x_2, y_2); \dots (x_m, y_m)$, то, используя постулат МНК, можем найти параметры прямой a и b , наилучшим образом удовлетворяющие экспериментальным данным (суммирование ведется по i от 1 до m):

$$a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (1.15)$$

$$b = \frac{m \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (1.16)$$

Для градуировочной прямой, проходящей через начало координат и описываемой уравнением $y = bx$, МНК дает значение

$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \quad (1.17)$$

С использованием описанных в разделе 1.2 понятий можно рассчитать доверительные интервалы для параметров a и b градуировочного графика $Y = a + bx$, полученного с применением МНК.

Дисперсия, характеризующая рассеяние экспериментальных значений y_i относительно рассчитанной прямой $Y = a + bx$, определяется выражением:

$$V_0 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2}{m-2}, \quad (1.18)$$

где m — число образцов сравнения, использованных для построения градуировочного графика.

Величину $\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2$ можно рассчитать по формуле $\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = \sum_{i=1}^m y_i^2 - a \sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i y_i$ (i меняется от 1 до m).

Дисперсии параметров a и b равны

$$V_a = V_0 \frac{\sum x_i^2}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{\sum x_i^2}{m \sum (x_i - \bar{x})^2}, \quad (1.19)$$

$$V_b = V_0 \frac{m}{m \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = V_0 \frac{1}{\sum (x_i - \bar{x})^2}, \quad (1.20)$$

где \bar{x} — среднее из всех значений x_i ; $\bar{x} = \sum x_i / m$.

Из дисперсий можно рассчитать стандартные отклонения и доверительные интервалы для a и b :

$$a \pm s_a t_{P, f} \quad (1.21)$$

$$b \pm s_b t_{P, f} \quad (1.22)$$

где P — обычно принимают равным 0,95, а $f = m - 2$.

Пример 3. Для спектрофотометрического определения меди построена экспериментальная градуировочная зависимость:

x_{Cu} , мкг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0
$y = A$	0,081	0,154	0,233	0,320	0,474	0,788

Рассчитайте параметры a и b линейной градуировочной зависимости $Y = a + bx$, укажите их доверительные интервалы.

Решение. Параметры градуировочной зависимости рассчитываем по формулам (1.15, 1.16):

$$a = \frac{2,05 \cdot 4,15 - 13,0 \cdot 6,546}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = -0,00028;$$

$$b = \frac{6 \cdot 6,546 - 13,0 \cdot 2,05}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = 0,158.$$

Для расчета доверительных интервалов найденных параметров необходимо, прежде всего, рассчитать дисперсию V_0 по формуле (1.18), где значения Y_i (теоретические) вычисляются как $Y_i = a + bx_i$:

x_i , мкг/мл	y_i	Y_i	$(y_i - Y_i)^2$
0,5	0,081	0,078625	$5,64 \cdot 10^{-6}$
1,0	0,154	0,157538	$1,25 \cdot 10^{-5}$
1,5	0,233	0,236450	$1,19 \cdot 10^{-5}$
2,0	0,320	0,315363	$2,15 \cdot 10^{-5}$
3,0	0,474	0,473188	$6,60 \cdot 10^{-7}$
5,0	0,788	0,788838	$7,01 \cdot 10^{-7}$

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = 5,29 \cdot 10^{-5};$$

$$V_0 = 1,32 \cdot 10^{-5}; s_0 = 3,64 \cdot 10^{-3}.$$

Из полученного значения V_0 находим дисперсии параметров a и b по формулам (1.19), (1.20):

$$V_a = \frac{1,32 \cdot 10^{-5} \cdot 4,15}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = 6,85 \cdot 10^{-6},$$

$$V_b = \frac{6 \cdot 1,32 \cdot 10^{-5}}{6 \cdot 41,5 - (13,0)^2} = 9,90 \cdot 10^{-7}$$

и стандартные отклонения:

$$s_a = 2,62 \cdot 10^{-3}; s_b = 9,95 \cdot 10^{-4}.$$

Доверительные интервалы величин a и b рассчитываем по формулам (1.21) и (1.22). Соответственно, $a = (-0,3 \pm 7) \cdot 10^{-3}$ и $b = 0,158 \pm 0,003$. Таким образом, величина свободного члена a незначимо отличается от нуля.

1.4. Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний

Одной из метрологических характеристик метода или методики химического анализа является *чувствительность*. Чувствительность — понятие собирательное, качественное, включающее обычно три количественных величины — коэффициент чувствительности, предел обнаружения и нижнюю границу определяемых содержаний.

Во всех методах определения неизвестного содержания компонента используется функциональная зависимость $y=f(x)$. Коэффициент $S = dy/dx$ характеризует отклик аналитического сигнала на содержание компонента. Его называют *коэффициентом чувствительности* (иногда — просто чувствительностью). Для прямолinéйных градуировочных графиков — это значение тангенса угла наклона прямой

$$S = \frac{dy}{dx} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{y_3 - y_2}{x_3 - x_2} \quad \text{и т. д.} \quad (1.23)$$

Чем больше значение S , тем меньше количества компонента мы можем обнаружить и определить, измерив одну и ту же величину аналитического сигнала. Кроме того, чем выше S , тем точнее можно определить одно и то же количество вещества. Вот почему при разработке нового метода или методики анализа исследователи стремятся к тому, чтобы величина коэффициента чувствительности была как можно большей. Для этого используются различные приемы: концентрирование, усовершенствование аппаратуры, создание новых реагентов и т. д.

Предел обнаружения ($c_{\min P}$) — наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной достоверностью. Понятие предела обнаружения определяет минимальное абсолютное количество или минимальную концентрацию, которые могут быть обнаружены с достаточно высокой ($P=0,95$ или $P=0,99$) вероятностью.

Статистическими методами предел обнаружения можно рассчитать по формуле:

$$c_{\min P} = \frac{3s_0}{S} \quad (1.24)$$

где S — коэффициент чувствительности [уравнение (1.19)]; s_0 — стандартное отклонение аналитического сигнала фона.

Напомним, что аналитический сигнал фона обусловлен наличием примесей определяемого компонента в реагентах, растворителях и матрице образца, а также «шумами», возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Полезным сигналом при этом является аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона. Отметим, что предел обнаружения определяется не средним уровнем аналитического сигнала фона, а размахом колебаний этого сигнала относительно среднего значения, т.е. величиной s_0 , которую желательно определить из достаточно большого ($n \geq 20$) числа параллельных определений.

Существуют и другие способы расчета предела обнаружения, но описанный выше используют чаще.

Для характеристики возможностей метода (методики) применительно к количественному анализу обычно приводят *диапазон определяемых содержаний* — область значений определяемых содержаний, предусмотренную данной методикой и ограниченную нижней и верхней границами определяемых содержаний.

Верхняя граница (c_n , n_n) — наибольшее значение концентрации количества компонента, определяемое по данной методике. Оно ограничено, как правило, либо изученным интервалом, либо возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью. Например, интенсивность почернения фотопластинки (в спектрографическом методе анализа) и скорость химической реакции (в кинетических методах) могут быть столь велики, что их уже трудно измерить с необходимой точностью.

Обычно аналитика больше интересует *нижняя граница* определяемых содержаний — наименьшее значение определяемого по данной методике содержания (c_n , n_n). В литературе приводится много способов расчета c_n . Чаще всего за нижнюю границу определяемых содержаний принимают то минимальное количество (или концентрацию), которое можно определить с $s_r \leq 0,33$.

Пример 4. При определении рутения люминесцентным методом получены следующие результаты:

c , мкг/мл	0,0	0,10	0,15	0,20	0,25
I , у.е.	0,005	0,018	0,026	0,029	0,038
	0,002	0,009	0,016	0,024	0,028
	0,002	0,013	0,020	0,020	0,030

Оцените предел обнаружения и нижнюю границу определяемых концентраций рутения.

Решение. Предел обнаружения c_{\min} рассчитываем по формуле (1.24). Для линейной градуировочной зависимости коэффициент чувствительности равен угловому коэффициенту прямой [формула (1.23)]: $S = 0,1144$. Из приведенных данных рассчитываем s_0 по формулам (1.4) и (1.6) $s_0 = 1,32 \cdot 10^{-3}$. Отсюда

$$c_{\text{пл}} = \frac{3 \cdot 1,32 \cdot 10^{-3}}{0,1144} = 0,05 \text{ мкг/мл.}$$

Для нахождения c_n следует построить зависимость относительного стандартного отклонения концентрации $s_r(c)$ от концентрации c . Из приведенных данных значения

$$s_r(c) \text{ удобнее всего рассчитывать как } s_r(c) = \frac{s(I)}{Sc} \left(\text{поскольку } s_r(c) = \frac{s(c)}{c}, \text{ а } s(c) = \frac{s(I)}{S} \right).$$

Из серий значений аналитического сигнала для разных концентраций находим:

c , мкг/мл	0,00	0,10	0,15	0,20	0,25
$s(I)$	$1,73 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-3}$	$5,03 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-3}$
$s_r(c)$	—	0,39	0,29	0,20	0,19

Относительное стандартное отклонение становится меньше, чем 0,33, начиная с 0,15 мкг/мл. Таким образом, можно принять, что $c_n = 0,15$ мкг/мл.

Решения типовых задач

Пример 1. При титровании аликвоты соляной кислоты раствором гидроксида натрия получена серия значений объемов титранта (мл): 5,15; 5,28; 5,12; 5,16; 5,17. Является ли величина 5,28 мл промахом?

Решение. Применим Q -критерий и найдем отношение

$$Q_{\text{эсп}} = \frac{5,28 - 5,17}{5,28 - 5,12} = 0,69; Q_{\text{крит}} (n=5) = 0,64.$$

Поскольку $Q_{\text{эсп}} > Q_{\text{крит}}$, значение 5,28 мл является промахом.

При обнаружении промаха в любой серии данных его следует исключить, а оставшуюся серию проверить на промахи еще раз (промах может быть не один). Проверку и исключение промахов следует выполнять всегда перед вычислением среднего.

Пример 2. Из данных, приведенных в примере 1, рассчитайте среднее значение объема титранта и его доверительный интервал. Оцените воспроизводимость значений объемов титранта.

Решение. После исключения промаха 5,28 найдем среднее, дисперсию, стандартное отклонение:

$$\bar{x} = \frac{5,15 + 5,12 + 5,16 + 5,17}{4} = 5,15 \text{ мл;}$$

$$V = \frac{(5,15 - 5,15)^2 + (5,12 - 5,15)^2 + (5,16 - 5,15)^2 + (5,17 - 5,15)^2}{4 - 1} = 4,67 \cdot 10^{-4};$$

$$s = \sqrt{V} = 2,16 \cdot 10^{-2} \text{ мл.}$$

Для расчета доверительного интервала выберем доверительную вероятность $P=0,95$. Дисперсия V имеет $f=n-1=3$ степени свободы, коэффициент Стьюдента ($P=0,95; f=3$) = 4,30. Полуширину доверительного интервала находим как $t_P \cdot f^s = \frac{4,30 \cdot 2,16 \cdot 10^{-2}}{2} = 0,05$ мл (в этой величине оставляем значащие цифры!)

Таким образом, $x = 5,15 \pm 0,05$ мл (результат округляем, оставляя в нем только значащие цифры!)

Для характеристики воспроизводимости используем относительное стандартное отклонение:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{2,16 \cdot 10^{-2}}{5,15} = 0,004.$$

Пример 3. При анализе стандартного образца стали, содержащего согласно паспорту 2,57% хрома, получены следующие результаты (Ст, %): 2,51; 2,42; 2,57; 2,49.

Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность?

Решение. Убедившись, что данная серия не содержит промахов (см. пример 1), рассчитаем величины $\bar{\omega}$, % = 2,498%, $s = 0,0618\%$ и доверительный интервал для найденного содержания хрома (см. пример 2): $\omega_{\text{ст}}$, % = $2,50 \pm 0,11$.

Паспортное содержание хрома $a = 2,57\%$, которое можно считать истинным значением, попадает в доверительный интервал для найденного содержания. Таким образом, нет оснований говорить о наличии систематической погрешности результатов.

Эту задачу можно решить и иначе, используя критерий Стюдента для сравнения среднего и константы. Рассчитаем величину

$$t_{\text{эсп}} = \frac{|\bar{\omega} - a|}{s(\omega)} \sqrt{n} = \frac{|2,498 - 2,57|}{0,0618} \sqrt{4} = 2,33$$

и сравним ее с критическим значением $t_{\text{крит}}$, равным коэффициенту Стюдента t ($P=0,95; f=3$) = 3,18. Поскольку $t_{\text{эсп}} < t_{\text{крит}}$, говорить о наличии систематической погрешности не следует.

Пример 4. При определении цинка получены следующие результаты:

Введено Zn, мкг	Найдено, мкг
10,0	9,8; 10,3; 10,2; 9,9; 10,2
30,0	29,9; 30,6; 29,8; 30,2

Зависит ли воспроизводимость результатов определения цинка от его содержания (в указанном диапазоне)?

Решение. Для характеристики воспроизводимости используем дисперсии результатов. Имеем:

$$10 \text{ мкг Zn: } V_1 = 0,047, f_1 = 4$$

$$30 \text{ мкг Zn: } V_2 = 0,129; f_2 = 3$$

Рассчитаем $F_{\text{экл}} = 0,129/0,047 = 2,74$ (обратите внимание, что делим большую дисперсию на меньшую!) Критическое значение $F_{\text{крит}}$ равно коэффициенту Фишера для заданной доверительной вероятности (выбираем $P = 0,95$) и соответствующих чисел степеней свободы — 3 и 4 (первым следует число степеней свободы большей дисперсии, т. е. находящейся в числителе) $F_{\text{крит}} = F(P = 0,95; 3; 4) = 6,6$

Поскольку $F_{\text{экл}} < F_{\text{крит}}$, воспроизводимость результатов в указанном диапазоне содержания следует считать одинаковой.

Если воспроизводимость характеристик относительным стандартным отклонением, то в качестве $F_{\text{экл}}$ следует использовать отношение квадратов относительных стандартных отклонений:

$$10 \text{ мкг Zn: } s_1 = 0,0216; f_1 = 4$$

$$30 \text{ мкг Zn: } s_2 = 0,0180; f_2 = 3$$

$F_{\text{экл}} = (0,0216)^2 / (0,0180)^2 = 1,44; F_{\text{крит}} = F(P = 0,95; 4; 3) = 9,1$ (обратите внимание, что это значение отличается от приведенного выше, поскольку порядок следования аргументов — чисел степеней свободы — изменился).

И в этом случае также $F_{\text{экл}} < F_{\text{крит}}$.

Пример 5. Для проверки правильности вольтамперметрической (ВА) методики определения кадмия использовали атомно-абсорбционную (АА) методику, не содержащую систематической погрешности. При анализе одного и того же объекта получены следующие результаты (нг/мл Cd):

$$\text{ВА: } 20,5; 22,4; 23,4; 20,8$$

$$\text{АА: } 23,5; 20,1; 19,9; 19,2; 19,0; 22,8$$

Содержит ли вольтамперметрическая методика систематическую погрешность?

Решение. В отличие от случая, приведенного в примере 3, содержание вещества, используемое для сравнения (в данном случае — среднее из результатов атомно-абсорбционного анализа), уже нельзя считать истинным значением, поскольку оно содержит случайную погрешность (хотя и не содержит систематической). Следует использовать критерий Стьюдента для сравнения двух средних.

Предпосылкой применения этого критерия является отсутствие значимого различия в дисперсиях обеих серий. Поэтому предварительно проверим, что значимое различие в дисперсиях обеих серий данных отсутствует. Имеем:

$$\text{ВА: } \bar{x}_1 = 21,78; V_1 = 1,87; f_1 = 3$$

$$\text{АА: } \bar{x}_2 = 20,75; V_2 = 3,68; f_2 = 5.$$

Для решения вопроса о наличии или отсутствия значимого различия дисперсий применяем критерий Фишера (см. пример 4):

$$F_{\text{экл}} = 3,68/1,87 = 1,97; F_{\text{крит}} = F(P = 0,95; 5; 3) = 9,0.$$

$F_{\text{экл}} < F_{\text{крит}}$, значимое различие в дисперсиях отсутствует, воспроизводимость обеих серий данных можно считать одинаковой. Для ее характеристики вычислим средневзвешенную дисперсию обеих серий данных:

$$\bar{s}^2 = \frac{f_1 V_1 + f_2 V_2}{f_1 + f_2} = \frac{3 \cdot 1,87 + 5 \cdot 3,68}{3 + 5} = 3,00.$$

Среднее стандартное отклонение равно

$$\bar{s} = \sqrt{\bar{s}^2} = 1,73.$$

Теперь найдем

$$t_{\text{экл}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{s}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{|21,78 - 20,75|}{1,73} \sqrt{\frac{24}{10}} = 0,92$$

и сравниваем ее с критическим значением $t_{\text{крит}}$, равному коэффициенту Стьюдента $t(P = 0,95; f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2 = 8) = 2,31$. Поскольку $t_{\text{экл}} < t_{\text{крит}}$, значимое различие в результатах двух серий анализов отсутствует, а так как известно, что вторая серия данных (результаты атомно-абсорбционного анализа) не содержит систематической погрешности, то и результаты вольтамперметрического анализа ее не содержат.

Пример 6. В технологическом растворе определили содержание никеля (мг/мл) двумя методами: дифференциальной спектрофотометрии (СФ) и атомно-эмиссионным (АЭ):

$$\text{СФ: } 1,35; 1,35; 1,37; 1,36; 1,34$$

$$\text{АЭ: } 1,24; 1,39; 1,34; 1,54; 1,46$$

Известно, что спектрофотометрическая методика не содержит систематической погрешности. Содержит ли систематическую погрешность атомно-эмиссионная методика?

Решение. Для двух серий результатов имеем:

$$\text{СФ: } \bar{x}_1 = 1,354; V_1 = 1,30 \cdot 10^{-4}; s_1 = 1,14 \cdot 10^{-2}; n_1 = 5; f_1 = 4$$

$$\text{АЭ: } \bar{x}_2 = 1,394; V_2 = 1,31 \cdot 10^{-2}; s_2 = 0,114; n_2 = 5; f_2 = 4.$$

Отношение дисперсий

$$F_{\text{эмп}} = 1,31 \cdot 10^{-2} / (1,30 \cdot 10^{-4}) = 100,6 > F_{\text{крит}} = \\ = F(P = 0,95; 4; 4) = 6,4.$$

Серии результатов значимо различаются по своей воспроизводимости, поэтому применение критерия Стьюдента для сравнения двух средних (см. пример 5) здесь некорректно. Однако заметим, что случайная погрешность результатов спектрофотометрического анализа намного меньше, чем атомно-эмиссионного ($V_1 \ll V_2$). Поэтому погрешностью спектрофотометрических данных можно пренебречь, считать $\bar{x}_1 = 1,354$ точной величиной и применить критерий Стьюдента для сравнения среднего и константы (см. пример 3):

$$t_{\text{эмп}} = \frac{|1,394 - 1,354|}{0,114} \sqrt{5} = 0,78; t_{\text{крит}} = \\ = t(P = 0,95; f = 4) = 2,78, t_{\text{эмп}} < t_{\text{крит}}.$$

Поэтому атомно-эмиссионная методика не содержит систематической погрешности.

Пример 7. Рассчитайте максимальную систематическую погрешность (абсолютную и относительную) при приготовлении 200,0 мл раствора 0,1000 М (1/2 Na₂CO₃). Максимальная систематическая погрешность массы навески $\pm 0,2$ мг, калибровки колбы $\pm 0,2$ мл. Молярные массы элементов: Na 22,9897, C 12,011, O 15,9994. Погрешности молярных масс элементов считайте равными единице в последнем знаке указанных величин.

Решение. Концентрация раствора рассчитывается как

$$c = \frac{m}{MV},$$

где m — масса навески; M — молярная масса (1/2 Na₂CO₃); V — объем раствора.

В соответствии с законом распространения систематических погрешностей относительная погрешность произведения (частного) равна сумме относительных погрешностей сомножителей (делимого и делителя):

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta M}{M} + \frac{\Delta V}{V}.$$

Величина M представляет собой сумму молярных масс элементов:

$$M = 1/2 [2M(\text{Na}) + M(\text{C}) + 3M(\text{O})].$$

Поэтому для расчета ΔM также следует применить закон распространения погрешностей. Для суммы (разности) величин абсолютная погрешность равна сумме абсолютных погрешностей слагаемых (уменьшаемого и вычитаемого):

$$\Delta M = 1/2 [2\Delta M(\text{Na}) + \Delta M(\text{C}) + 3\Delta M(\text{O})].$$

Рассчитаем величины M и m :

$$M = 1/2 (2 \cdot 22,9897 + 12,011 + 3 \cdot 15,9994) = 52,9943,$$

$$m = cMV = 0,1000 \cdot 52,9943 \cdot 0,2000 = 1,0599 \text{ (г)}.$$

Найдем погрешность ΔM :

$$\Delta M = 1/2 (2 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-3} + 3 \cdot 10^{-4}) = 7,5 \cdot 10^{-4}.$$

Относительная погрешность значения концентрации составляет

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{2 \cdot 10^{-4}}{1,0599} + \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{52,9943} + \frac{0,2}{200} = \\ = 2 \cdot 10^{-4} + 1 \cdot 10^{-5} + 1 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ (0,12\%)}.$$

Абсолютная погрешность составляет

$$\Delta c = 0,1000 \cdot 1,2 \cdot 10^{-3} = 0,0001 \text{ (M)}.$$

Пример 8. Градуировочная зависимость (см. пример 3, с. 22) использована для нахождения концентрации меди в образце. Значение оптической плотности равно 0,517. Рассчитайте концентрацию меди в анализируемом растворе, укажите доверительный интервал.

Решение. Концентрация меди находится по уравнению градуировочной зависимости

$$x = \frac{y-a}{b} = \frac{0,517+0,0003}{0,158} = 3,27 \text{ мкг/мл}.$$

Для расчета доверительного интервала полученной величины найдем сначала ее стандартное отклонение:

$$s(x) = \frac{s_0}{b} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{V(b)(\bar{y} - \bar{y})^2}{b^2 V_0}}$$

где n — число параллельных измерений сигнала анализируемого образца; m — число данных (образцов сравнения), использованных для градуировки; \bar{y} — среднее значение сигнала анализируемого образца; \bar{y} — среднее значение сигнала для всех образцов сравнения;

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{m}$$

В данном примере $n=1$, поэтому

$$s(x) = \frac{3,64 \cdot 10^{-3}}{0,158} \sqrt{1 + \frac{1}{6} + \frac{9,90 \cdot 10^{-7} (0,517 - 2,05/6)^2}{(0,158)^2}} = 0,026$$

Доверительный интервал рассчитываем по формуле Стьюдента как $t(P, f = m - 2) s(x)$:

$$x = (3,27 \pm 0,07) \text{ мкг/мл.}$$

Задачи

Во всех задачах использовать значение доверительной вероятности $P = 0,95$.

1. Рассчитайте абсолютную и относительную систематическую погрешность при приготовлении следующих растворов.
 - а) 250,0 мл раствора $K_2Cr_2O_7$, $c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0,0500$ М. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,2$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $\Delta c = 0,00007$ М, $\Delta c/c = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (0,13%).
 - б) 200,0 мл раствора $Na_2C_2O_4$, $c(1/2Na_2C_2O_4) = 0,0500$ М. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,2$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $\Delta c = 0,00007$ М, $\Delta c/c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ (0,15%).
 - в) 100,00 мл 0,2000 М раствора $AgNO_3$. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,05$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $\Delta c = 0,0001$ М, $\Delta c/c = 0,6 \cdot 10^{-3}$ (0,06%).
 - г) 50,00 мл 0,1000 М раствора KI. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,02$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $\Delta c = 0,00007$ М, $\Delta c/c = 0,7 \cdot 10^{-3}$ (0,07%).

д) 250,0 мл раствора $KBrO_3$, $c(1/5 KBrO_3) = 0,0500$ М. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,2$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $\Delta c = 0,00008$ М, $\Delta c/c = 1,6 \cdot 10^{-3}$ (0,16%).

е) 500,0 мл 0,1000 М раствора NaCl. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,1$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $\Delta c = 0,00004$ М, $\Delta c/c = 0,4 \cdot 10^{-3}$ (0,04%).

ж) 100,0 мл 0,1000 М раствора бензойной кислоты. Погрешность калибровки колбы $\pm 0,1$ мл, погрешность взвешивания $\pm 0,2$ мг. *Ответ:* $\Delta c = 0,0001$ М, $\Delta c/c = 1,3 \cdot 10^{-3}$ (0,13%).

2. Содержание фосфора в чугуне по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0,26; 0,24; 0,21; 0,23; 0,27; 0,30. Является ли величина 0,30% промахом? *Ответ:* не является.

3. Содержание SiO_2 в образце силиката по результатам гравиметрического анализа составляет (%): 43,10; 43,15; 43,25; 43,45; 43,20. Имеется ли промах в выборке результатов? *Ответ:* не имеется.

4. При определении pH раствора получены следующие результаты: 8,29; 8,30; 8,39; 8,28; 8,31. Является ли величина 8,39 промахом? *Ответ:* является.

5. Имеется ли промах в результатах, полученных хроматографическим методом при определении антипирина в крови (мкг/г плазмы): 0,01; 0,06; 0,03; 0,04; 0,02; 0,05? *Ответ:* не имеется.

6. Потенциометрическим методом получены следующие результаты определения нитратов в картофеле (мг/кг продукта): 80, 100, 75, 90, 85. Имеется ли промах в выборке результатов анализа? *Ответ:* промаха нет.

7. Из данных, приведенных ниже для разных выборочных совокупностей, рассчитайте среднее и его доверительный интервал (при $P = 0,95$). Оцените воспроизводимость определения.

а) При определении свинца в пищевых продуктах атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты (мг/кг): 5,5; 5,4; 5,6; 5,7; 5,6; 5,4. *Ответ:* $5,5 \pm 0,1$, $s_r = 0,02$.

б) При определении марганца в природной воде получено радиоактивационным методом (нг/мл): 0,35; 0,75; 0,65; 0,45; 0,55; 0,30; 0,80. *Ответ:* $0,5 \pm 0,2$, $s_r = 0,35$.

в) При определении нитратов в арбузах методом прямой потенциометрии получены следующие результаты (мкг/г): 0,28; 0,27; 0,25; 0,32; 0,26. *Ответ:* $0,28 \pm 0,03$; $s_r = 0,10$.

г) Данные определения хрома в сточных водах красильного производства спектрофотометрическим методом (мкг/мл): 0,25; 0,36; 0,29; 0,33. *Ответ:* $0,31 \pm 0,08$; $s_r = 0,16$.

д) При определении вольфрама в почвах ферментативным методом получены следующие результаты (мкг/г вытяжки): 0,021; 0,042; 0,028; 0,053; 0,018. *Ответ:* $0,03 \pm 0,02$; $s_r = 0,47$.

8. Можно ли утверждать на основании результатов анализа стандартных образцов, что методика имеет погрешность?

а) При анализе стандартного образца стали, содержащего по паспорту 0,27% никеля, получены следующие данные (%): 0,26; 0,27; 0,30; 0,26; 0,40; 0,28; 0,29. *Ответ:* не имеет.

б) При анализе сплава титриметрическим методом получены следующие содержания меди (%): 8,29; 8,32; 8,36; 8,30. Содержание меди по паспорту равно 8,30%. *Ответ:* не имеет.

в) Содержание фосфора в стандартном образце чугуна по данным атомно-эмиссионного анализа составляет (%): 0,26; 0,16; 0,21; 0,26; 0,40. Содержание фосфора по паспорту образца равно 0,39%. *Ответ:* имеет.

г) Содержание бромид-ионов в стандартном образце минеральной воды составляет по паспорту 0,019 г/л, а по данным потенциометрического анализа — 0,008; 0,01; 0,019; 0,007; 0,016; 0,007 г/л. *Ответ:* имеет.

д) Содержание CaO в стандартном образце карбонатной горной породы по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляет 20,3; 24,5; 18,8; 36,7; 22,4; 19,6%, а по паспорту — 23,5%. *Ответ:* не имеет.

9. В двух лабораториях при определении кремния в биологическом материале дифференциально-спектрофотометрическим методом получили следующие результаты (%):

I — 0,84; 0,95; 0,91; 0,91

II — 0,90; 0,82; 0,96; 0,91; 0,81

Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий? Если нет, объедините данные в одну выборку, считайте среднее и доверительный интервал ($P=0,95$). Если да, проведите расчеты для каждой лаборатории в отдельности. *Ответ:* нет; $0,89 \pm 0,04$.

10. Содержание фосфора в листьях, полученное спектрофотометрическим методом с образованием фосфорномолибденовой (I) и фосфорнованадиевомолибденовой (II) кислот, составило (мкг/кг):

I — 3,3; 4,0; 3,0; 4,5

II — 2,5; 4,0; 3,3; 4,2

Оцените воспроизводимость данных при использовании методик. Можно ли для оценки содержания фосфора в листьях объединить все данные в одну выборку? *Ответ:* I — $s_r=0,18$, II — $s_r=0,22$, можно.

11. При определении молекулярной массы пепсина методом электрофореза в полиакриламидном геле (I) и методом гель-хроматографии (II) получены следующие результаты:

I — $3,5 \cdot 10^4$; $3,3 \cdot 10^4$; $5,4 \cdot 10^4$; $3,6 \cdot 10^4$

II — $3,2 \cdot 10^4$; $6,2 \cdot 10^4$; $3,0 \cdot 10^4$; $3,7 \cdot 10^4$

Если это возможно, рассчитайте молекулярную массу пепсина по данным, полученным двумя методами. Если нет, рассчитайте ее для каждого метода в отдельности. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* по объединенным данным ($3,4 \pm 0,3$) $\cdot 10^4$.

12. В рудном концентрате два лаборанта определяли содержание свинца и получили следующие результаты (%):

I — 1,15; 1,32; 1,17; 1,28; 1,14; 1,09

II — 1,08; 1,01; 1,10; 1,02

Можно ли объединить эти результаты для расчета содержания свинца в концентрате? Если да, рассчитайте его по данным двух серий. Если нет, рассчитайте для каждой серии в отдельности. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* нет, средние различаются значимо; по данным I-го лаборанта — $1,19 \pm 0,09$; по данным 2-го лаборанта — $1,05 \pm 0,07$.

13. Для проверки гомогенности образца медицинского препарата проанализировали порцию из верхней и нижней частей контейнера и получили содержание основного компонента (%):

Верх контейнера — 26,3; 26,6; 26,1; 26,0; 26,9

Низ контейнера — 26,8; 26,1; 25,9; 26,4; 26,6

Указывают ли эти результаты на неоднородность препарата? *Ответ:* не указывают.

14. Правильность новой методики определения циркония в сплавах проверяли с помощью межлабораторных испытаний. При анализе одного и того же стандартного образца с содержанием циркония 0,158% получены следующие результаты (%):

I — 0,150; 0,157; 0,169; 0,154

II — 0,174; 0,180; 0,160; 0,156; 0,190

а) Существует ли значимое расхождение между результатами двух лабораторий?

б) Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* а) нет; б) нет.

15. Определение антипирина в крови (мкг/г плазмы) проведено хроматографическим (I) и кинетическим (II) методами. Можно ли объединить полученные данные в одну выборку? Если да, считайте среднее и доверительный интервал для объединенной

выборки. Если нет, проведите расчеты отдельно для каждой выборки:

- I — 0,022; 0,042; 0,037; 0,028; 0,050
II — 0,030; 0,075; 0,050; 0,066; 0,045

Ответ: можно, $0,05 \pm 0,01$ мкг/г.

16. В образце сплава определили медь атомно-эмиссионным (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты (%):

- I — 12,1; 14,1; 13,6; 14,8
II — 13,40; 13,75; 13,65; 13,58

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет, серии данных различаются по воспроизводимости.

17. В образце сплава определили медь гравиметрическим (I) и титриметрическим (II) методами. Получены следующие результаты (%):

- I — 13,21; 13,11; 13,17; 13,28
II — 13,40; 13,75; 13,65; 13,58

Можно ли для расчета содержания меди объединить эти данные в одну выборку? *Ответ:* нет, средние величины различаются значительно.

18. При определении влажности (%) в двух образцах зерна получены следующие результаты:

- I — 28,7; 29,8; 28,5; 28,0; 28,8; 28,2
II — 26,5; 28,6; 28,4; 29,9

Можно ли заключить, что влажность двух образцов одинакова? Если да, рассчитайте ее, используя данные обеих серий. Если нет, рассчитайте влажность каждого образца в отдельности. *Ответ:* можно, $28,5 \pm 0,8\%$.

19. В технологическом растворе при синтезе красителя определены следующие концентрации продукта (г/л):

- Синтез при 20 °C — 2,4; 3,3; 3,4; 3,2; 4,4; 3,4
Синтез при 80 °C — 1,7; 1,6; 2,7; 2,2; 2,7; 2,1

Можно ли утверждать, что изменение температуры с 20 до 80 °C приводит к изменению выхода продукта? Если да, то рассчитайте

его содержание при каждой температуре. Если нет, рассчитайте содержание, используя данные обеих выборок. Укажите доверительные интервалы. *Ответ:* да. 20 °C: $3,4 \pm 0,6$ г/л, 80 °C: $2,2 \pm 0,5$ г/л.

20. Для проверки правильности методики полярографического определения кадмия применили способ «введено — найдено»:

Введено, мкг Cd	Найдено, мкг
20,0	21,2; 24,5; 18,4; 21,4
40,0	44,4; 38,4; 39,6; 42,5

Можно ли утверждать, что методика содержит систематическую погрешность? *Ответ:* нельзя.

21. В образце сплава определили содержание цинка гравиметрическим (I) и атомно-эмиссионным (II) методами. Получены следующие результаты (%):

- I — 15,25; 15,33; 15,16; 15,24
II — 15,9; 15,7; 16,6; 16,6; 14,8; 15,9

Можно ли утверждать, что различаются: а) воспроизводимости методик; б) результаты определения цинка? *Ответ:* а) да, б) нет.

22. Для проверки правильности хроматографической (I) методики определения нитрит-ионов использовали аттестованную спектрофотометрическую (II) методику. Результаты анализа одного и того же образца (мкг/мл) приведены ниже:

- I — 1,04; 1,12; 0,98; 1,08; 1,11
II — 1,24; 1,22; 1,30; 1,09; 1,17

Можно ли утверждать наличие систематической погрешности в хроматографической методике? *Ответ:* да, систематическое занижение.

23. При определении 1,1-диметилгидразина сорбционно-фотометрическим (I) и хроматомасс-спектрометрическим (II) методами в пробе промышленных стоков получены следующие данные (мг/л):

- I — 0,72; 0,88; 0,78; 0,94; 0,78
II — 0,86; 0,64; 0,77; 0,71; 0,60; 0,62

Существует ли значимое расхождение между результатами анализов? *Ответ:* нет.

24. Мочевую кислоту в сыровотке крови определяли вольтамперметрическим методом. При анализе двух препаратов получены следующие результаты (мг/мл):

- I — 0,036; 0,031; 0,028; 0,038; 0,034
 II — 0,028; 0,024; 0,034; 0,022; 0,027; 0,034; 0,031

Можно ли утверждать, что содержание мочевой кислоты в двух препаратах различно? *Ответ:* нет.

25. Для проверки правильности новой кулонометрической (I) методики определения иридия в платиновом концентрате использовали аттестованную титриметрическую (II) методику. При анализе одного и того же образца получены следующие результаты (%):

- I — 1,34; 1,34; 1,29; 1,33; 1,31; 1,32
 II — 1,33; 1,29; 1,30; 1,35; 1,29; 1,33

Можно ли говорить о наличии систематической погрешности в кулонометрической методике? Если нет, рассчитайте содержание иридия по данным обеих методик. Если да, используйте только данные титриметрической методики. Укажите доверительный интервал. *Ответ:* нельзя. По данным обеих методик, $1,32 \pm 0,01\%$.

26. Содержание тяжелой воды (HDO) в образце природной воды определяли масс-спектрометрическим (I) и ИК-спектроскопическим (II) методами. Получены следующие результаты (мкг/мл):

- I — 125, 115, 136, 129, 117
 II — 114, 138, 125, 129

Существует ли значимое расхождение между результатами анализов? *Ответ:* нет.

27. Для полярографического определения кобальта построена следующая градуировочная зависимость:

x_{Co} , мкг/мл	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8	1,0
y , мм (высота пика)	14	22	37	51	77	110

а) Рассчитайте параметры градуировочной зависимости $Y = a + bx$, укажите доверительные интервалы.

б) При анализе образца получено три параллельных значения H , равных 58, 55 и 59 мм. Рассчитайте содержание кобальта, укажите доверительный интервал. *Ответ:* $a = 6 \pm 10$, $b = 101 \pm 18$; б) $0,5 \pm 0,1$ мкг/мл.

28. Газохроматографическое определение ацетальдегида (AA) в спиртосодержащей жидкости проводили на основании следующей градуировочной зависимости:

x_{AA} , % (масс)	10	0,35	0,52	0,84
S , у.е. (площадь пика)	65	262	380	615

Рассчитайте содержание ацетальдегида, укажите доверительный интервал, если:

- а) при однократном анализе образца получено значение $S = 188$ у.е.;
 б) при трехкратном анализе образца получены значения $S = 188$, 196 и 177 у.е. *Ответ:* а) $0,28 \pm 0,02\%$; б) $0,25 \pm 0,01\%$.

29. Для сорбционно-хроматографического определения 3,4-бензиламина (БП) в атмосферном воздухе построили градуировочную зависимость по трем значениям:

x_{BA} , мкг/м ³	2,4	4,8	9,6
y , мм (высота пика)	18	32	70

а) При анализе пробы воздуха получено значение $y = 58$ мм. Рассчитайте содержание БП и его доверительный интервал;

б) в градуировочную зависимость была добавлена еще одна точка: $x = 7,2$, $y = 47$. Рассчитайте содержание БП с использованием новой градуировочной зависимости, укажите доверительный интервал. *Ответ:* а) 8 ± 6 мкг/м³; б) 8 ± 2 мкг/м³.

30. Градуировочная зависимость для определения серы в угле методом обращенно-фазовой ВЭЖХ имеет вид:

x_S , мт/кг	4,2	8,3	12,5	18,7	26,6
y , усл. ед. (сигнал детектора)	15,5	26,8	48,2	67,5	98,0

При проведении серии параллельных анализов образца угля получены значения $y = 90$; 94; 85; 90 усл. ед. Рассчитайте содержание серы, укажите доверительный интервал. *Ответ:* 24 ± 2 мт/кг.

31. Для определения цинка в растительном сырье методом ион-кросонной вольтамперометрии построена градуировочная зависимость:

x_{Zn} , мт/кг	1,3	2,8	3,9	5,6	6,9
y , мм (высота пика)	32	56	87	134	161

Рассчитайте содержание цинка в образце по результатам двух параллельных определений и укажите доверительный интервал:
 а) $y = 39$ и 36 мм; б) $y = 90$ и 95 мм; в) $y = 144$ и 152 мм.

Ответ: а) $1,7 \pm 0,7$ мт/кг; б) $4,0 \pm 0,6$ мт/кг; в) $6,3 \pm 0,7$ мт/кг.

32. Для пламенно-фотометрического определения калия построена следующая градуировочная зависимость с использованием численных водных растворов KCl:

x_K , мкг/мл	1,0	2,0	3,0	5,0	7,0	12,0
y , у.е.	18	26	36	59	81	137

При анализе стандартного образца природной воды, содержащего, согласно паспорту, 4,3 мкг/мл калия и 520 мкг/мл натрия, получено

значение $I = 58$ у. е. Можно ли утверждать, что при указанном соотношении концентрации натрия мешает определению калия?
Ответ: да. **Указание:** рассчитайте содержание калия согласно градуировочной зависимости, доверительный интервал найденного значения и сравните полученные результаты с паспортным содержанием калия.

33. Рассчитайте коэффициент чувствительности и предел обнаружения при определении фенола спектрофотометрическим методом, если получены следующие данные для построения градуировочного графика:

c , мкг/мл	0	1,0	2,0	4,0	8,0
A	0,050	0,148	0,241	0,452	0,820

Среднее значение оптической плотности при $c=0$ получено из следующих единичных значений: 0,055; 0,047; 0,053; 0,045; 0,048; 0,050; 0,052. **Ответ:** $S = 0,097$ (мкг/мл)⁻¹, $c_{\min} = 0,1$ мкг/мл.

34. При определении хрома в природных водах кинетическим методом было проведено по 5 параллельных определений для каждой пробы. Получены следующие содержания и рассчитаны их стандартные отклонения:

$c_{\text{ср}}$, мкг/мл	0,025	0,038	0,042	0,066	0,080	0,115
$s_{\text{ср}}$, мкг/мл	0,010	0,013	0,010	0,015	0,026	0,021

Оцените из этих данных нижнюю границу определяемых содержаний при применении данного метода. **Ответ:** $c_{\text{н}} \sim 0,04$ мкг/мл.

35. Оцените c_{\min} и $c_{\text{н}}$, если при определении свинца полярографическим методом получены следующие данные:

c , мкг/мл	I , мкА					
0,0	0,29	0,25	0,19	0,28	0,24	0,24
2,0	0,30	0,41	0,34	0,44	0,44	0,29
4,0	0,52	0,68	0,61	0,58	0,64	0,64
5,0	0,63	0,74	0,78	0,69	0,78	0,78
7,0	0,82	0,77	0,80	0,75	0,86	0,86
10,0	1,15	1,04	1,23	1,09	1,17	1,17

Ответ: $c_{\min} \sim 1$ мкг/мл, $c_{\text{н}} \sim 4$ мкг/мл.

36. На хроматограмме наблюдаются пики с высотами (у. е.), равными 4,2; 5,5; 8,9; 15,6. Серия измерений высоты базовой линии, проведенная в области, свободной от пиков, дала следующие результаты (у. е.): 2,2; 2,8; 3,1; 2,1; 3,4; 2,2; 2,9; 3,5. Какие из указанных пики можно отнести к разделяемым веществам, а какие — к флуктуациям фона? **Ответ:** пики высотой 5,5; 8,9 и 15,6 у. е. можно отнести к разделяемым веществам, а 4,2 у. е. — к флуктуации фона. **Указание.** Рассчитайте величину $\bar{y}_0 + 3s_0$.

Вопросы

- Смысл понятия «точность химического анализа»?
- Что характеризует правильность химического анализа?
- О чем свидетельствует близость результатов параллельных определений компонента?
- Чем отличаются понятия «сходимость» и «воспроизводимость»?
- Как проверить правильность результатов химического анализа?
- Как повысить точность метода или методики?
- Что такое «промах»?
- Как выявить наличие «промаха»?
- Что называют погрешностью химического анализа?
- Перечислите основные признаки систематических погрешностей.
- Приведите примеры источника систематических погрешностей.
- Имеет ли знак абсолютная и относительная погрешность химического анализа?
- Что такое «контрольный опыт»?
- Приведите примеры систематических погрешностей, которые можно вычислить а priori?
- Что должен сделать экспериментатор перед применением математической статистики для обработки данных химического анализа?
- Что обозначают приемы «релятивизации» и «рандомизации» данных химического анализа?
- Дайте определение генеральной и выборочной совокупности данных.
- Когда химик-аналитик может считать, что имеет генеральную совокупность результатов?
- Какому виду распределения подчиняются обычно данные химического анализа?
- Назовите постоянные параметры нормального распределения случайной величины.
- Что характеризует дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение выборочной совокупности результатов химического анализа? Приведите формулы для расчета этих величин.
- Как сравнить по воспроизводимости две выборочные совокупности результатов химического анализа?
- Как доказать, что результаты двух выборочных совокупностей принадлежат одной и той же генеральной совокупности данных химического анализа?

24. Изложите суть метода наименьших квадратов (МНК).
25. Дайте определение понятия «аналитический сигнал».
26. Чем определяется интервал определяемых концентраций или количеств?
27. Дайте определение «предела обнаружения».
28. Что характеризует понятие «предел обнаружения»?
29. Как рассчитать предел обнаружения?
30. Что такое нижняя граница определяемых количеств или концентраций?
31. Чем определяются нижняя и верхняя границы определяемых количеств или концентраций?

Глава 2. Химическое равновесие в гомогенных системах

2.1. Основные положения

В общем виде уравнение химической реакции можно представить схемой



Характеристикой реакции является *термодинамическая константа равновесия*

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (2.2)$$

Термодинамические константы основных равновесий (кислотно-основного, комплексообразования, окисления — восстановления) приведены в приложении.

Активность связана с равновесной концентрацией соотношением

$$a_A = \gamma_A [A]. \quad (2.3)$$

Коэффициент активности γ характеризует отклонение свойств реальных растворов от идеальных и служит мерой электростатических взаимодействий в системах. С учетом уравнения (2.3) термодинамическая константа принимает вид

$$K^0 = \frac{\gamma_C^c [\text{C}]^c \gamma_D^d [\text{D}]^d}{\gamma_A^a [\text{A}]^a \gamma_B^b [\text{B}]^b} = K \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}. \quad (2.4)$$

Отсюда K (реальная константа равновесия) равна

$$K = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d}. \quad (2.5)$$

Значения индивидуальных коэффициентов активности приведены в приложении VI.

В качестве параметра, учитывающего влияние всех находящихся в растворе ионов, принимают ионную силу раствора I , которую вычисляют по уравнению

$$I = 1/2 \sum [X_i] z_i^2, \quad (2.6)$$

где z_i — заряд иона.

Когда ионная сила найдена, в водных разбавленных растворах при 25 °C коэффициенты активности индивидуальных ионов можно оценить по приближенным формулам Дебая — Хюккеля

$$\lg \gamma_i = -0,5 z_i^2 \sqrt{I} \quad (I \leq 0,01 \text{ M}), \quad (2.7)$$

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 a \sqrt{I}} \quad (I = 0,01 - 0,1 \text{ M}), \quad (2.8)$$

где a — эффективный диаметр гидратированного иона в ангстремах, A (Приложение VI).

Пример 1. Рассчитайте активности ионов кальция и нитрата в 0,0100 M растворе нитрата кальция.

Решение. Рассчитываем ионную силу раствора

$$I = 1/2 (z^2 [Ca^{2+}] + z^2 [NO_3^-]) = 1/2 (2^2 \cdot 0,01 + 1^2 \cdot 0,02) = 0,03 \text{ M}.$$

Поскольку в таблице отсутствует значение γ при $I = 0,03$, вычисляем $\gamma_{NO_3^-}$ и $\gamma_{Ca^{2+}}$ по формуле (2.8)

$$\lg \gamma_i = \frac{-0,5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 a \sqrt{I}}$$

В приложении VI находим, что для Ca^{2+} $a = 6$ и для NO_3^- $a = 3$. Отсюда

$$\lg \gamma_{Ca^{2+}} = \frac{-0,5 \cdot 2^2 \sqrt{0,03}}{1 + 1,98 \sqrt{0,03}} = -0,258 \text{ и } \gamma_{Ca^{2+}} = 0,55,$$

$$\lg \gamma_{NO_3^-} = \frac{-0,5 \sqrt{0,03}}{1 + 0,99 \sqrt{0,03}} = -0,074 \text{ и } \gamma_{NO_3^-} = 0,84.$$

Следовательно,

$$a_{Ca^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}] = 0,55 \cdot 0,0100 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

и

$$a_{NO_3^-} = \gamma_{NO_3^-} [NO_3^-] = 0,84 \cdot 0,0200 = 1,68 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

44

Пример 2. Рассчитайте реальную константу кислотности янтарной кислоты $HOOC(CH_2)_2COOH$ (НА) в присутствии 0,0164 M сульфата калия, если $K_{a1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.

Решение. Рассчитываем ионную силу раствора

$$I = 1/2 (z^2 [K^+] + z^2 [SO_4^{2-}]) = 1/2 (1^2 \cdot 0,0328 + 2^2 \cdot 0,0164) = 0,05 \text{ M}.$$

В табл. 6 (Приложение) находим значения γ ионов H^+ и $HOOC(CH_2)_2COO^-$ (A^-) при $I = 0,05$: $\gamma_{H^+} = 0,86$, $\gamma_{A^-} = 0,83$, $\gamma_{HA} = 1$.

Используя формулу (2.5), вычисляем K_{a1}

$$K_{a1} = K^0 \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{H^+} \gamma_{A^-}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \frac{1}{0,83 \cdot 0,86} = 2,24 \cdot 10^{-5}.$$

Одно или несколько веществ, участвующих в равновесии [см. уравнение (2.1)], могут одновременно участвовать еще и в других равновесиях. В этом случае *условную константу* основного равновесия с учетом влияния побочных равновесий выражают через общие концентрации

$$K' = \frac{c_{C^d}^d c_{B^b}^b}{c_{A^a}^a}. \quad (2.9)$$

Равновесная концентрация частицы, участвующей в основной реакции, с общей концентрацией связана через α -коэффициент (молярную долю)

$$\alpha_A = \frac{[A]}{c_A}. \quad (2.10)$$

Отсюда связь K' , K и K^0 , используя уравнения (2.5) и (2.10), можно выразить следующим образом:

$$K' = \frac{[C]^c [D]^d \alpha_A^a \alpha_B^b}{[A]^a [B]^b \alpha_C^c \alpha_D^d} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b \alpha_A^a \alpha_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d \alpha_C^c \alpha_D^d}. \quad (2.11)$$

В растворе устанавливается равновесие между всеми химическими формами вещества, и сумма концентраций всех равновесных форм равна общей концентрации этого вещества (уравнение материального баланса). Например, в водном растворе $Ni(II)$ в присутствии NH_3 устанавливается равновесие между всеми химическими формами, содержащими атом никеля:



$$c_{Ni} = \sum_{i=0}^{i=6} [Ni(NH_3)_i] \quad (2.12)$$

Пример 3. Составьте уравнение материального баланса по M, L и H для раствора, содержащего различные формы комплекса ML...ML_N и протонированные формы реагента H₁...H_L.

Решение.

$$\begin{aligned} c_M &= [M] + \sum_{i=1}^N [ML_i], \\ c_L &= [L] + \sum_{i=1}^L [H_iL_i] + \sum_{i=1}^N [ML_i], \\ c_H &= [H] + \sum_{i=1}^L [H_iL_i]. \end{aligned}$$

Пример 4. Составьте: а) уравнение материального баланса для раствора Zr(IV) в HClO₄, содержащего гидроксокомплексы состава Zr(OH)(H₂O)_y³⁺; Zr(OH)₂(H₂O)_y²⁺; Zr(OH)₃(H₂O)_y⁺; Zr₂(OH)₄(H₂O)_y⁴⁺ и Zr₄(OH)₈(H₂O)_y⁸⁺; б) выражение для молярной доли атома циркония в виде Zr₄(OH)₈(H₂O)_y⁸⁺; в) выражение для молярной доли частицы Zr₂(OH)₄(H₂O)_y⁴⁺.

Решение. а) Уравнение материального баланса

$$\begin{aligned} c_{Zr} &= [Zr(OH)(H_2O)_y^{3+}] + [Zr(OH)_2(H_2O)_y^{2+}] + [Zr(OH)_3(H_2O)_y^+] + \\ &+ 2[Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}] + 4[Zr_4(OH)_8(H_2O)_y^{8+}]; \end{aligned}$$

б) молярная доля атома циркония в виде Zr₄(OH)₈(H₂O)_y⁸⁺

$$\alpha_{Zr} = \frac{4[Zr_4(OH)_8(H_2O)_y^{8+}]}{c_{Zr}};$$

в) молярная доля частицы Zr₂(OH)₄(H₂O)_y⁴⁺

$$\alpha = \frac{[Zr_2(OH)_4(H_2O)_y^{4+}]}{c_{Zr}}.$$

Для кислоты H_nA, используя выражение для ступенчатых констант кислотности

$$K_{a,i} = \frac{[H_{n-i-1}A][H^+]}{[H_{n-i}A]}$$

и уравнение материального баланса

$$c_A = [A] + \sum_{i=1}^n [HA_i],$$

получаем α-коэффициент для формы A

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \frac{[A]}{c_A} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,n}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,n}K_{a,n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_{a,n}K_{a,n-1}\dots K_{a,1}}} \\ &= \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n}}{K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n} + K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n-1} [H^+] + \dots + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + [H^+]^n} \\ &= \frac{\prod_{i=1}^n K_{a,i}}{\prod_{i=1}^n K_{a,i} + [H^+] \prod_{i=1}^{n-1} K_{a,i} + \dots + [H^+]^{n-1} K_{a,1} + [H^+]^n} \quad (2.13) \end{aligned}$$

α-Коэффициент для любой формы H_iA имеет вид

$$\begin{aligned} \alpha_{H_iA} &= \frac{[H_iA]}{c_A} = \frac{K_{a,1} \cdot K_{a,2} \cdot \dots \cdot K_{a,n-i} [H^+]^i}{K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n} + K_{a,1} \cdot \dots \cdot K_{a,n-1} [H^+] + \dots + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + [H^+]^n} \\ &= \frac{[H^+]^i \prod_{j=1}^{n-i} K_{a,j}}{\prod_{i=1}^n K_{a,i} + [H^+] \prod_{i=1}^{n-1} K_{a,i} + \dots + [H^+]^{n-1} K_{a,1} + [H^+]^n} \quad (2.14) \end{aligned}$$

Пример 5. Рассчитайте равновесную концентрацию иона HClO₄ в 0,1000 M растворе щавелевой кислоты при pH 4,00; K_{a,1}⁰ = 5,6 · 10⁻², K_{a,2}⁰ = 5,4 · 10⁻⁵.

Решение. Вычисляем α_{HClO₄} по формуле (2.14)

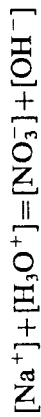
$$\begin{aligned} \alpha_{HClO_4} &= \frac{[HClO_4]}{c_{ClO_4^-}} = \frac{K_{a,1} [H^+]}{K_{a,1} K_{a,2} + K_{a,1} [H^+] + [H^+]^2} \\ &= \frac{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4}}{5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 5,4 \cdot 10^{-5} + 5,6 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-4} + 10^{-8}} = 0,6486. \end{aligned}$$

Отсюда [HClO₄]⁰ = 0,6486 · 0,1000 = 0,06486 M.

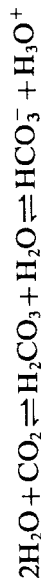
В растворе соблюдается условие электронейтральности, и уравнение электронейтральности имеет вид:

$$\sum z_i [A_i] = 0. \quad (2.15)$$

Например, для дегазированного водного раствора NaNO₃ уравнение электронейтральности можно записать так



В дистиллированной воде обычно содержится $\sim 0,04 \text{ M CO}_2$ и имеет место равновесие



Поэтому уравнение электронейтральности для раствора NaNO_3 необходимо записать следующим образом:



При составлении уравнения электронейтральности для растворов солей многозарядных ионов металлов таких, как Fe(II) , Ca(II) , Cd(II) , Mn(II) , Ce(III) и других, следует учитывать кислотно-основное равновесие типа



Задачи

1. Рассчитайте активности ионов K^+ и SO_4^{2-} в $0,0170 \text{ M}$ растворе сульфата калия. *Ответ:* $a_{\text{K}^+} = 0,0272 \text{ M}$; $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,0075 \text{ M}$.
2. Рассчитайте активности ионов Mg^{2+} и Cl^- в $0,0330 \text{ M}$ растворе хлорида магния. *Ответ:* $a_{\text{Mg}^{2+}} = 0,0149 \text{ M}$; $a_{\text{Cl}^-} = 0,0502 \text{ M}$.
3. Рассчитайте активности ионов Al^{3+} и SO_4^{2-} в $0,0047 \text{ M}$ растворе сульфата алюминия, содержащем $0,01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. *Ответ:* $a_{\text{Al}^{3+}} = 0,0017 \text{ M}$; $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,0087 \text{ M}$.
4. Рассчитайте активности ионов Ca^{2+} , Cl^- и H_3O^+ в $0,0130 \text{ M}$ растворе хлорида кальция, содержащем $0,01 \text{ M HCl}$. *Ответ:* $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0062 \text{ M}$; $a_{\text{Cl}^-} = 0,0288 \text{ M}$; $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 0,0086 \text{ M}$.
5. Рассчитайте реальную константу кислотности азотистой кислоты в $0,1000 \text{ M}$ растворе хлорида калия. *Ответ:* $K_a = 8,1 \cdot 10^{-4}$.
6. Рассчитайте реальную константу кислотности бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в растворе с ионной силой $I = 0,05 \text{ M}$. *Ответ:* $K_a = 8,7 \cdot 10^{-5}$.
7. Рассчитайте реальную константу кислотности иодной кислоты HIO_4 в присутствии $0,0157 \text{ M}$ сульфата натрия, если $c_{\text{HIO}_4} = 0,1000 \text{ M}$. *Ответ:* $K_a = 3,9 \cdot 10^{-2}$.
8. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов CO_3^{2-} в $0,2000 \text{ M}$ растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при $\text{pH} 9,00$. *Ответ:* $0,0091 \text{ M}$.
9. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов HS^- в $0,5000 \text{ M}$ растворе $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ при $\text{pH} 10,00$. *Ответ:* $0,4982 \text{ M}$.

10. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов B(OH)_4^- в $0,1000 \text{ M}$ растворе тетрабората натрия при $\text{pH} 9,24$. *Ответ:* $0,2000 \text{ M}$.

11. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов $\text{SnCl}_2\text{COO}^-$ в $0,5000 \text{ M}$ растворе дихлоруксусной кислоты при $\text{pH} 2,00$. *Ответ:* $0,4167 \text{ M}$.

12. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов HPO_4^{2-} в $0,1500 \text{ M}$ растворе фосфорной кислоты при $\text{pH} 9,00$. *Ответ:* $0,1476 \text{ M}$.

13. При каком значении pH равновесная концентрация ионов S^{2-} в $0,1000 \text{ M}$ растворе Na_2S равна $0,0200 \text{ M}$? *Ответ:* $\text{pH} 12,0$.

14. Рассчитайте значение pH , при котором равновесная концентрация ионов HCO_3^- в $0,0100 \text{ M}$ растворе Na_2CO_3 равна $0,0080 \text{ M}$? *Ответ:* $\text{pH} 6,95$.

15. Рассчитайте значение pH , при котором равновесная концентрация ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в $0,2000 \text{ M}$ растворе $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ равна $0,0500 \text{ M}$? *Ответ:* $\text{pH} 3,79$.

16. Рассчитайте значение pH , при котором равновесная концентрация ионов H_2PO_4^- в $0,5000 \text{ M}$ растворе Na_2HPO_4 равна $0,3540 \text{ M}$? *Ответ:* $\text{pH} 2,50$.

17. Рассчитайте значение pH , при котором равновесная концентрация $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ в $0,0100 \text{ M}$ растворе тартрата калия равна $0,0050 \text{ M}$? *Ответ:* $\text{pH} 3,02$.

18. Рассчитайте общую концентрацию глутарата натрия $\text{NaOOC(CH}_2)_3\text{COONa}$, обеспечивающую при $\text{pH} 3,00$ равновесную концентрацию глутарат-иона $(\text{CH}_2)_3(\text{COO})_2^-$, равную $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. *Ответ:* $0,8422 \text{ M}$.

19. Рассчитайте общую концентрацию сульфита натрия, обеспечивающую при $\text{pH} 7,00$ равновесную концентрацию ионов HSO_3^- , равную $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. *Ответ:* $6,48 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

20. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_5$, обеспечивающую при $\text{pH} 5,00$ равновесную концентрацию ионов $\text{HC}_6\text{O}_7\text{H}_3^-$, равную $8,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. *Ответ:* $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

21. Рассчитайте общую концентрацию дигидроарсената натрия NaH_2AsO_4 , обеспечивающую при $\text{pH} 3,00$ равновесную концентрацию ионов H_2AsO_4^- , равную $0,0100 \text{ M}$. *Ответ:* $0,0117 \text{ M}$.

Вопросы

1. Какие растворы называют идеальными? В каких условиях реальные растворы можно считать идеальными?
2. Назовите основные причины отклонения реальных растворов от идеальных.

3. Напишите выражения термодинамической, реальной и условной констант равновесия. Какие факторы влияют на их величины?
4. Как связаны между собой термодинамическая, реальная и условная константы равновесия?
5. Напишите схемы химических равновесий, существующих в водных растворах: а) FeCl_3 ; б) CO_2 ; в) H_2SO_4 ; г) насыщенном водном растворе BaSO_4 .
6. Что такое активность? Как связаны активность ионов и их равновесная концентрация?
7. Что такое коэффициент активности? Что характеризует коэффициент активности?
8. В каких пределах могут изменяться коэффициенты активности? В каких случаях они могут быть больше единицы?
9. Почему нельзя экспериментально найти коэффициенты активности индивидуальных ионов?
10. Как связаны индивидуальные коэффициенты активности со средним коэффициентом активности электролита?
11. Как влияет заряд иона на величину коэффициента активности?
12. Что такое ионная сила раствора? Какова природа ионной силы и ее размерность?
13. Составьте уравнения для расчета ионной силы в водных растворах: а) $\text{HNO}_3 + \text{NaNO}_3$; б) $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$; в) $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$; г) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{NH}_4\text{NO}_3$.
14. Для какой из написанных ниже реакций константа равновесия зависит от ионной силы раствора в наибольшей степени, а для какой — в наименьшей:
- а) $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
 б) $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$
 в) $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}^+$
 г) $\text{Al}^{3+} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{AlF}_2^+$
15. Составьте уравнение, связывающее ионную силу раствора электролита $(\text{Kt}^{n+})_m(\text{An}^{m-})_n$ с его концентрацией.
16. Напишите выражения для реальных констант следующих равновесий:
- $$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}^+$$
- $$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$$
- $$\text{AgCl}_{\text{тв}} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$$
- В каком направлении изменяются величины реальных констант этих равновесий при увеличении ионной силы раствора?
17. В чем суть условия материального баланса?

18. Составьте уравнения материального баланса по атомам никеля и аммиака в водном растворе, содержащем частицы Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2^+$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_5^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, $\text{Ni}(\text{OH})^+$, NH_4^+ , SO_4^{2-} , OH^- .

19. Составьте уравнения материального баланса по атомам алюминия и фтора в водном растворе, содержащем частицы Al^{3+} , AlF^{2+} , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^- , AlF_5^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, F^- , HF_2^- , $\text{Al}(\text{OH})\text{F}^+$, $\text{Al}(\text{OH})\text{F}_2$.

20. Что такое α -коэффициент (молярная доля)? В каких пределах могут изменяться величины α -коэффициента?

21. Как связан α -коэффициент с коэффициентом конкурирующих реакций?

22. Напишите выражение молярной доли иода в виде I_3^- через равновесные концентрации частиц: I_2 , I^- и I_3^- .

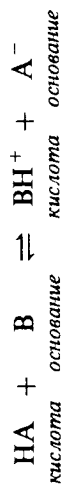
23. Напишите выражение молярной доли этанола в виде тримера $(\text{ROH})_3$ в растворе CCl_4 через равновесные концентрации частиц: ROH , $(\text{ROH})_2$, $(\text{ROH})_3$ и $(\text{ROH})_4$.

24. В чем суть условия электронной нейтральности?

25. Составьте уравнение электронной нейтральности для водных растворов: а) $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ с учетом образования частиц FeCl^{2+} , FeCl_2^+ и FeCl_3 ; б) концентрированной соляной кислоты; в) $(\text{H}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}; \text{r}) \text{CuSO}_4 + \text{NH}_3$ с учетом образования комплексов и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; д) $\text{FeCl}_3 + \text{KSCN}$ в солянокислой среде.

2.2. Кислотно-основное равновесие

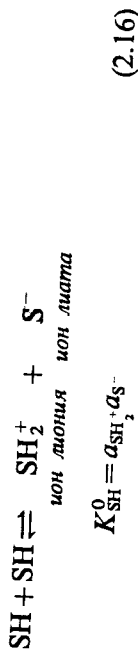
Согласно теории Брэнстеда — Лоури, кислота — это вещество, способное отдавать протоны (т. е. быть донором), а основание — вещество, способное их присоединять (т. е. быть акцептором). Из этих определений следует, что кислотно-основная реакция заключается в переносе протона от кислоты к основанию. В кислотно-основной реакции участвуют две сопряженные кислотно-основные пары, при взаимодействии кислоты и основания образуются новая кислота и новое основание:



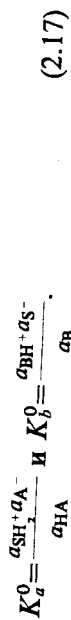
Одним из компонентов кислотно-основной реакции может быть растворитель. Различают три вида растворителей: амфипротные, т. е. способные принимать и отдавать протоны;

профильные, обладающие основными свойствами, т. е. способны только принимать протоны от растворенных кислот, а протонные, т. е. способные реагировать ни с кислотами, ни с основаниями.

Характеристикой кислотно-основного равновесия для амфипротных растворителей служит *константа автопротолиза* K_{SH} (см. приложение VII)



Силу кислоты или основания в любом растворителе можно охарактеризовать константой равновесия, которая называется соответственно *константой кислотности* K_a или *константой основности* K_b :

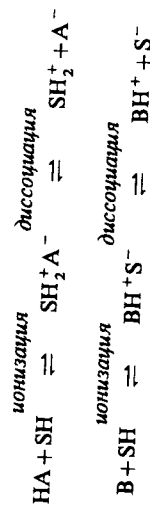


Константы кислотности и основности важнейших кислот и оснований в воде и некоторых органических растворителях приведены в Приложениях VIII, IX, X.

Сила кислоты увеличивается при растворении в более основном растворителе, а сила основания — в более кислотном растворителе. Между константами K_a и K_b одной и той же кислотно-основной пары в одном и том же растворителе существует простая зависимость:

$$K_a^0 K_b^0 = K_{SH}^0 \quad (2.18)$$

Поведение кислот и оснований в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью осложняется образованием ионных пар и необходимо различать образование ионных пар и образование свободных ионов. Схемы кислотно-основных реакций в этом случае можно записать:



Константа ионизации кислоты HA выражается формулой

$$K_{\text{ион}} = \frac{[SH_2^+ A^-]}{[HA]}$$

константа диссоциации

$$K_{\text{дис}} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[SH_2^+ A^-]}$$

общая константа

$$K_a = \frac{[SH_2^+][A^-]}{[HA] + [SH_2^+ A^-]} = \frac{[SH_2^+][A^-]}{c_{HA}} \frac{K_{\text{ион}} K_{\text{дис}}}{1 + K_{\text{ион}}}$$

(соответствующие выражения для оснований следующие:

$$K_{\text{ион}} = \frac{[BH^+ S^-]}{[B]}$$

$$K_{\text{дис}} = \frac{[BH^+][S^-]}{[BH^+ S^-]}$$

$$K_b = \frac{[BH^+][S^-]}{[B] + [BH^+ S^-]} = \frac{[BH^+][S^-]}{c_B} \frac{K_{\text{ион}} K_{\text{дис}}}{1 + K_{\text{ион}}}$$

Кислоту или основание можно назвать, более или менее условно, сильными, если $K_{\text{ион}} \geq 1$. Например, в ледяной уксусной кислоте, диэлектрическая проницаемость которой очень низкая ($\epsilon = 6,13$), хлорная кислота считается сильной, хотя pK_a ее общей константы составляет всего 4,87, так как она находится, в основном, в виде ионных пар. Соляная кислота имеет $pK_a = 8,55$, серная кислота — $pK_a = 7,24$. Все основания в ледяной уксусной кислоте — сильные, однако общие константы составляют, например: для трибензиламины — 10,24. Следует отметить, что в водных растворах численные значения K_a и K_b совпадают с численными значениями константы диссоциации $K_{\text{дис}}$.

Кислотность раствора кислоты рассчитывают по формуле:

$$[SH_2^+] = \sqrt{K_a c_{HA}}$$

для оснований по формуле:

$$[SH_2^+] = \frac{K_{SH}}{\sqrt{K_b c_B}}$$

Расчет pH. При вычислении pH растворов кислот (оснований) необходимо учитывать ионы лиония (лиата), которые образуются в результате их взаимодействия с молекулами растворителя, и ионы лиония (лиата), которые возникают в результате автопротолиза.

Однако в случае сильных кислот (оснований) при их концентрациях выше 10^{-6} М автопротолиз можно не учитывать. Для слабых кислот (оснований) следует учитывать не только их концентрацию, но и величину константы кислотности (основности).

Для сильной кислоты рН рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = \text{p}c_{\text{HCl}}, \quad (2.19)$$

а рН основания —

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{SH}} - \text{p}c_{\text{CB}}. \quad (2.20)$$

Пример 1. Рассчитайте рН $1,0 \cdot 10^{-6}$ М дегазированного водного раствора HNO_3 .

Решение. При такой концентрации HNO_3 следует учитывать H_3O^+ , возникающее в результате автопротолиза воды. Запишем уравнение электронейтральности для этого раствора:

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-].$$

Следовательно,

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HNO}_3} + \frac{K_{\text{W}}}{[\text{H}^+]}$$

отсюда

$$[\text{H}^+] = \frac{1,0 \cdot 10^{-6} + \sqrt{1,0 \cdot 10^{-12} + 4 \cdot 10^{-14}}}{2} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ М}; \text{pH} = 6,22.$$

Для слабой кислоты, если степень диссоциации $\alpha < 5\%$, рН рассчитывают по формуле:

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_a + \text{p}c_{\text{HCl}}), \quad (2.21)$$

а для основания

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{SH}} - 1/2 (\text{p}K_b + \text{p}c_{\text{CB}}). \quad (2.22)$$

При $\alpha > 5\%$, поскольку $[\text{HA}] \neq c_{\text{HCl}}$ ($[\text{B}] \neq c_{\text{CB}}$), формула расчета $[\text{SH}_2^+]$ для кислоты имеет вид:

$$[\text{SH}_2^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{\text{HCl}}}}{2}; \quad (2.23)$$

а для основания

$$[\text{SH}_2^+] = \frac{2K_{\text{SH}}}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_{\text{CB}}}}. \quad (2.24)$$

Для слабых кислот (оснований), например, в водных растворах при $K < 10^{-8}$ и $c < 10^{-4}$ М, необходимо учитывать автопротолиз растворителя. При расчете $[\text{H}_3\text{O}^+]$ для кислоты используют формулу:

54

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HCl}} + K_{\text{W}}}; \quad (2.25)$$

и для основания

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_{\text{W}}}{\sqrt{K_b c_{\text{CB}} + K_{\text{W}}}}. \quad (2.26)$$

Пример 2. Рассчитайте рН этанольного раствора уксусной кислоты: $c_{\text{HCl}} = 0,0100$ М, $\text{p}K_a = 10,4$.

Решение. Кислотно-основная реакция протекает согласно уравнению



$$\text{pH} = \text{p}c_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ = 1/2 (\text{p}K_a + \text{p}c_{\text{HCl}}) = 1/2 (10,4 + 2,0) = 6,2.$$

Пример 3. Рассчитайте рН раствора пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в безводной уксусной кислоте: $c_{\text{CB}} = 0,0100$ М, $\text{p}K_a = 8,3$, $\text{p}K_{\text{SH}} = 14,4$.

Решение. Кислотно-основная реакция протекает согласно уравнению



По формуле (2.22)

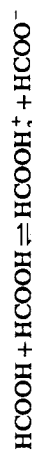
$$\text{pH} = \text{p}c\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ = \text{p}K_{\text{SH}} - 1/2 (\text{p}K_b + \text{p}c_{\text{CB}}).$$

Поскольку $\text{p}K_b = \text{p}K_{\text{SH}} - \text{p}K_a$, то, следовательно,

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{SH}} + \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \text{p}c_{\text{CB}} = \frac{1}{2} (14,4 + 8,3 - 2,0) = 10,35.$$

Пример 4. Сколько граммов твердого формата натрия необходимо добавить к 200,0 мл безводной муравьиной кислоты ($\text{p}K_{\text{SH}} = 6,7$), чтобы рН полученного раствора составил 5,0? Мол. масса (HCOONa) 68.

Решение. Запишем реакцию автопротолиза муравьиной кислоты



$$K_{\text{SH}} = [\text{HCOOH}_2^+][\text{HCOO}^-]$$

Отсюда находим

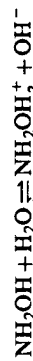
$$[\text{HCOO}^-] = \frac{K_{\text{SH}}}{[\text{HCOOH}_2^+]} = \frac{10^{-6,7}}{10^{-5}} = 10^{-1,7} \text{ или } 0,01995 \text{ М.}$$

В 200 мл необходимо добавить

$$0,01995 \cdot 0,2 \cdot 68 = 0,2713 \text{ г.}$$

Пример 5. Рассчитайте рН $1,0 \cdot 10^{-4}$ М водного раствора гидросиламина NH_2OH , $\text{p}K_b = 8,05$.

Решение. Кислотно-основная реакция в воде протекает согласно уравнению



По формуле (2.26)

55

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_W}{\sqrt{K_{bV}c_V + K_W}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_W + 1/2 \lg (K_{bV}c_V + K_W) = 14 + 1/2 \lg (8,9 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-4} + 10^{-14}) = 7,98.$$

В водных растворах амфолитов, т. е. частиц, способных отдавать и принимать протоны, протекают кислотно-основные реакции



Концентрацию $[\text{H}_3\text{O}^+]$ рассчитывают по формуле

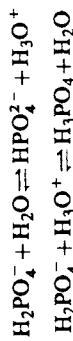
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}(K_{a2}[\text{HA}^-] + K_W)}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}} \quad (2.27)$$

Если K_{a1} и K_{a2} различаются так, что $[\text{H}_2\text{A}]$ и $[\text{A}^{2-}] \ll [\text{HA}^-]$, и если пренебречь автопротолизом, то при $K_{a1} \ll c_{\text{HA}^-}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad (2.28)$$

Пример 6. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора дигидрофосфата натрия; для H_3PO_4 $\text{p}K_{a1} = 2,15$, $\text{p}K_{a2} = 7,21$, $\text{p}K_{a3} = 12,30$.

Решение. Напишем кислотно-основные равновесия в растворе

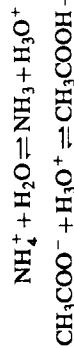


Учитывая, что $K_{a1} \sim c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$, расчет $[\text{H}_3\text{O}^+]$ следует проводить по формуле

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{HA}^-]}{K_{a1} + [\text{HA}^-]}} = \sqrt{\frac{7,1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,2 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-2}}{7,1 \cdot 10^{-3} + 10^{-2}}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ М}; \text{pH} = 4,79.$$

Пример 7. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$; $\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,76$, $\text{p}K_{\text{NH}_4^+} = 9,24$.

Решение. Напишем кислотно-основные равновесия в растворе

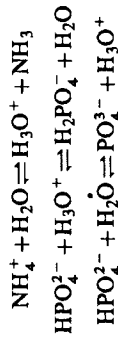


В данном случае $\text{p}K_a \ll \lg c_{\text{HA}^-}$, следовательно по формуле (2.28)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \text{p}K_{\text{NH}_4^+}) = \frac{1}{2} (4,76 + 9,24) = 7,0.$$

Пример 8. Рассчитайте pH водного раствора гидрофосфата аммония; для H_3PO_4 $\text{p}K_{a1} = 2,15$, $\text{p}K_{a2} = 7,21$, $\text{p}K_{a3} = 12,30$; $\text{p}K_{\text{NH}_4^+} = 9,24$.

Решение. Напишем кислотно-основные равновесия в растворе



Численные значения $\text{p}K_{a2}$ и $\text{p}K_{\text{NH}_4^+}$ отличаются на несколько порядков от $\text{p}K_{a3}$, следовательно, pH раствора будет определяться только первым и вторым равновесиями:

$$\text{pH} = 1/2 (\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{\text{NH}_4^+}) - 1/2 \lg 2 = 1/2 (7,21 + 9,24) - 1/2 \lg 2 = 8,07.$$

В смеси кислот (оснований) устанавливаются сложные равновесия: кислоты (основания) взаимно подавляют диссоциацию друг друга и растворителя, причем диссоциации каждого компонента зависит от силы и концентрации всех компонентов смеси. Для смеси кислот HA_1 и HA_2 с концентрациями c_1 и c_2 значение $[\text{SH}_2^+]$ рассчитывают по формуле

$$[\text{SH}_2^+] = \sqrt{K_{a, \text{HA}_1}c_1 + K_{a, \text{HA}_2}c_2 + K_{\text{SH}}} \quad (2.29)$$

Для смеси оснований B_1 и B_2 с концентрациями c_1 и c_2 значение $[\text{SH}_2^+]$ находят по формуле

$$[\text{SH}_2^+] = \frac{K_{\text{SH}}}{\sqrt{K_{b, \text{B}_1}c_1 + K_{b, \text{B}_2}c_2 + K_{\text{SH}}}} \quad (2.30)$$

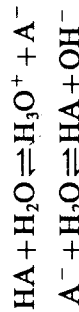
Пример 9. Рассчитайте величину $[\text{H}_3\text{O}^+]$ в водном растворе смеси уксусной (HA_1) и муравьиной (HA_2) кислот с концентрациями $c_1 = 0,1000 \text{ М}$ и $c_2 = 0,01000 \text{ М}$; $K_{a, \text{HA}_1} = 1,74 \cdot 10^{-5}$ и $K_{a, \text{HA}_2} = 1,8 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Константа автопротолиза $K_W \ll K_{a, \text{HA}_1}$ и K_{a, HA_2} , следовательно,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a, \text{HA}_1}c_1 + K_{a, \text{HA}_2}c_2}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} + 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2}} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ М}; \text{pH} = 2,73.$$

Буферные растворы. В растворе, содержащем сопряженную кислотно-основную пару, устанавливается равновесие:



Расчет pH буферных растворов проводят по формуле

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}} \quad (2.31)$$

Каждый буферный раствор характеризуется буферной емкостью (π). Она определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или основания, которые нужно добавить, чтобы изменить pH 1 л буферного раствора на единицу:

$$\pi = - \frac{dc_{\text{кисл}}}{d\text{pH}} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{pH}} \quad (2.32)$$

Буферную емкость можно также рассчитать по следующим формулам:

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{НАСА}^-}}{c_{\text{НА}} + c_{\text{А}^-}} \quad (2.33)$$

$$\pi = 2,3 \frac{K_a c_{\text{буф}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2} \quad (2.34)$$

Где $c_{\text{буф}} = c_{\text{НА}} + c_{\text{А}^-}$.

Пример 10. Определите отношение между количествами ацетата натрия и уксусной кислоты, необходимое для приготовления водного ацетатного буферного раствора с pH 6,00. $\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

Решение. По формуле (2.31)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

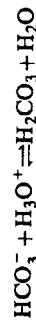
$$\lg \frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 6,00 - 4,76 = 1,24,$$

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 17,38.$$

На каждый моль уксусной кислоты следует взять 17,38 моль ацетата натрия.

Пример 11. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением 20,0 мл 0,0500 М раствора HCl и 20,0 мл 0,1000 М раствора NaHCO_3 ; для H_2CO_3 $\text{p}K_{a,1} = 6,35$, $\text{p}K_{a,2} = 10,32$.

Решение. После смешения в результате реакции



получаем буферный раствор $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$ с концентрацией $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,0250 \text{ M}$ и $[\text{HCO}_3^-] = 0,0250 \text{ M}$; общий объем раствора 40,0 мл. Отсюда

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,1} + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \text{p}K_{a,1} = 6,35.$$

Пример 12. Какой состав карбонатного буферного раствора способен обеспечить pH 10,00 ± 0,05 при добавлении к 200,0 мл этого раствора 0,0050 моль сильного основания или кислоты? Для H_2CO_3 $\text{p}K_{a,1} = 6,35$, $\text{p}K_{a,2} = 10,32$.

Решение. Так как к 200,0 мл было добавлено $5 \cdot 10^{-3}$ моль, то к 1000,0 мл нужно добавить $2,5 \cdot 10^{-2}$ моль.

По формуле (2.32)

$$\pi = \frac{\Delta c}{\Delta \text{pH}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,5.$$

Используя формулу (2.34) и считая, что при pH 10,00 буферный раствор имеет состав $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, рассчитаем $c_{\text{буф}}$ по формуле (2.34)

$$\pi = 2,3 \frac{K_{a,2} c_{\text{буф}} [\text{H}^+]}{(K_{a,2} + [\text{H}^+])^2}$$

$$c_{\text{буф}} = (K_{a,2} + [\text{H}^+])^2 \frac{\pi}{2,3 K_{a,2} [\text{H}^+]} = \frac{0,5(4,8 \cdot 10^{-11} + 10^{-10})^2}{2,3 \cdot 4,8 \cdot 10^{-11} \cdot 10^{-10}} = 0,9920 \text{ M}.$$

По формуле (2.31)

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \text{pH} - \text{p}K_{a,2} = 10 - 10,32 = -0,32,$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0,4786.$$

Отсюда $[\text{HCO}_3^-] = 0,6709 \text{ M}$ и $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,9920 - 0,6709 = 0,3211 \text{ M}$.

Пример 13. Рассчитайте интервал изменения pH буферного раствора 0,4000 М по NaHCO_3 и 0,5000 М по Na_2CO_3 , если к 100,0 мл этого раствора добавили: а) 10,00 ммоль HCl; б) 40,00 ммоль NaOH.

Решение. а) Рассчитаем $c_{\text{HCl}} = \frac{0,0100}{0,10} = 0,1000 \text{ M}$.

По формуле (2.33)

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{HCO}_3^-} c_{\text{CO}_3^{2-}}}{c_{\text{HCO}_3^-} + c_{\text{CO}_3^{2-}}} = 2,3 \frac{0,4000 \cdot 0,5000}{0,4000 + 0,5000} = 0,51.$$

По формуле (2.32) рассчитаем

$$\Delta \text{pH} = \frac{\Delta c}{\pi} = \frac{0,10}{0,51} = 0,196 = 0,20.$$

Эту задачу можно решить, не прибегая к расчету буферной емкости. В исходном растворе значение pH равно

$$\text{pH} = \text{p}K_{a,2} + \lg \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10,32 + \lg \frac{0,5000}{0,4000} = 10,42.$$

После добавления 0,1000 М HCl концентрация $[\text{HCO}_3^-] = 0,5000$ М, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,4000$ М, следовательно

$$\text{pH} = 10,32 + \lg \frac{0,4000}{0,5000} = 10,22.$$

Отсюда $\Delta \text{pH} = 0,20$.

б) Рассчитаем $c_{\text{NaOH}} = \frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-1}} = 0,4000$ М.

После добавления 0,4000 М NaOH весь NaHCO_3 переходит в Na_2CO_3 , и общая концентрация Na_2CO_3 в растворе равна 0,9000 М. В растворе устанавливается равновесие



$$K_{\text{II}} = \frac{10^{-14}}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,08 \cdot 10^{-4}.$$

Оценим степень диссоциации

$$\alpha, \% = \sqrt{\frac{2,08 \cdot 10^{-4}}{0,9}} \cdot 100 = 1,52.$$

Так как $\alpha < 5\%$, pH раствора вычисляем по формуле (2.22)

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{II}} - 1/2(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 14,00 - 1/2(3,68 + 0,046) = 12,14.$$

В исходном растворе $\text{pH} = 10,42$, следовательно,

$$\Delta \text{pH} = 12,14 - 10,42 = 1,72.$$

Задачи

1. Рассчитайте pH $1,0 \cdot 10^{-6}$ М дегазированного водного раствора уксусной кислоты. *Ответ:* pH 5,99.
2. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора Na_2CrO_4 . *Ответ:* pH 9,75.
3. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора Na_2TeO_3 . *Ответ:* pH 10,37.
4. Рассчитайте pH 0,0250 М водного раствора диэтиламина $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$. *Ответ:* pH 11,69.
5. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора тиомочевин $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$. *Ответ:* pH 7,52.
6. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора триэтилоламина $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. *Ответ:* pH 9,88.
7. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора гуанидина $(\text{H}_2\text{N})_2\text{CNH}$. *Ответ:* pH 11,99.
8. Рассчитайте pH 0,0500 М водного раствора хлорида анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$. *Ответ:* pH 2,96.

9. Рассчитайте pH 0,1000 М водного раствора тиоциановой кислоты. *Ответ:* pH 1,17.

10. Рассчитайте pH водного раствора галловой кислоты $(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{COOH}$ с общей концентрацией: а) 0,0500 М; б) $1,0 \cdot 10^{-4}$ М; в) $2,0 \cdot 10^{-7}$ М. *Ответ:* pH а) 2,85; б) 4,33; в) 6,62.

11. Рассчитайте pH водного раствора: а) 0,1000 М триметил-амин; б) 0,1000 М хлорида триметиламмония; в) $5,0 \cdot 10^{-5}$ М хлорида триметиламмония. *Ответ:* pH а) 11,41; б) 5,40; в) 6,88.

12. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего в 500 мл 4,1 г ацетата натрия. *Ответ:* pH 8,88.

13. Рассчитайте pH раствора, полученного смешением равных объемов 0,1000 М раствора малоновой кислоты $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ и 0,2000 М раствора NaOH. *Ответ:* pH 9,18.

14. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего: а) 0,0500 М шестата пиридина; б) смесь 0,0100 М хлорида пиридина и 0,1000 М шестата натрия. *Ответ:* pH а) 4,97; б) 5,71.

15. Рассчитайте pH водного раствора с 0,0100 М концентрацией растворенного вещества: а) фосфорной кислоты; б) дигидрофосфата натрия; в) гидрофосфата натрия; г) тринатрийфосфата. *Ответ:* а) 2,30; б) 4,68; в) 9,75; г) 12,00.

16. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 0,0100 М HCl и 0,0100 М бензойную кислоту $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_2$. *Ответ:* pH 2,00.

17. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего 0,0010 М HCl и 0,1000 М малеиновую кислоту $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$. *Ответ:* pH 1,53.

18. Рассчитайте pH водного раствора, содержащего $1,0 \cdot 10^{-4}$ М HCl и 0,1000 М уксусную кислоту. *Ответ:* pH 2,86.

19. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора хлорида этиламмония. *Ответ:* pH 6,39.

20. Рассчитайте pH 0,0100 М водного раствора сульфата уротропина $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]_2\text{SO}_4$. *Ответ:* pH 3,41.

21. Рассчитайте общую концентрацию лимонной кислоты в лимонном соке с pH 2,00, считая, что кислотность его определяется только лимонной кислотой. *Ответ:* 0,1451 М.

22. Напишите кислотнo-основную реакцию аминoэтилата натрия $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa})$ в этилендиамине $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ и рассчитайте pH его 0,0100 М раствора. $K_b = 1,37 \cdot 10^{-6}$. *Ответ:* pH 11,37.

23. Напишите кислотнo-основную реакцию хлорной кислоты в этаноле и рассчитайте pH 0,0010 М этанольного раствора HClO_4 после добавления к нему этилата натрия с 2,0%-ным избытком. *Ответ:* pH 14,30.

24. Сколько миллиграммов твердого ацетата натрия необходимо добавить к 100 мл безводной уксусной кислоты, чтобы pH полученного раствора составил 11,00? *Ответ:* 2,87 мг.

25. Сколько миллиграммов твердого хлорида аммония необходимо добавить к 500,0 мл жидкого аммиака, чтобы рН раствора составил 3,00? *Ответ:* 26,75 мг.

26. Напишите кислотно-основную реакцию хлорида анилина $C_6H_5NH_2Cl$ в *n*-бутаноле и рассчитайте рН его 0,0100 М раствора. *Ответ:* рН 2,93.

27. Напишите кислотно-основную реакцию мочевины в безводной муравьиной кислоте и рассчитайте рН 0,0100 М раствора. *Ответ:* рН 4,64.

28. Рассчитайте интервал изменения рН 0,2000 М водного раствора $Na_2B_4O_7$ при добавлении к 250,0 мл его: а) 100,0 ммоль HCl ; б) 50,0 ммоль $NaOH$. *Ответ:* а) ΔpH 4,53; б) ΔpH 0,48.

29. Рассчитайте состав и буферную емкость аммиачного буферного раствора, способного обеспечить постоянство рН $9,25 \pm 0,05$ при добавлении к 500,0 мл его 25,0 ммоль $NaOH$ или HCl ? *Ответ:* $c_{NH_3} = 0,87 M$; $c_{NH_4^+} = 0,87 M$; $\pi = 1$.

30. Рассчитайте состав и буферную емкость ацетатного буферного раствора, способного обеспечить постоянство рН $5,00 \pm 0,05$ при добавлении к 250,0 мл его 10,0 ммоль HCl или KOH ? *Ответ:* $c_{CH_3COOH} = 0,54 M$; $c_{CH_3COO^-} = 0,96 M$; $\pi = 0,8$.

31. Рассчитайте буферную емкость и интервал изменения рН буферного раствора, содержащего 0,0500 М CH_3COOH и 0,0500 М CH_3COONa , если к 200,0 мл его добавили: а) 2,5 ммоль HCl ; б) 10,00 ммоль HCl . *Ответ:* $\pi = 5,75 \cdot 10^{-2}$; а) ΔpH 0,21; б) ΔpH 1,88.

32. Рассчитайте рН 0,0100 М водного раствора тетрабората натрия. *Ответ:* рН 9,15.

33. Сколько граммов твердого гидроксида натрия необходимо добавить к 100,0 мл 0,1000 М раствора NH_4Cl , чтобы полученный раствор имел рН 9,75. Чему равна буферная емкость этого раствора? *Ответ:* $m_{NaOH} = 0,3046 г$; $\pi = 0,04$.

34. Рассчитайте рН и степень диссоциации: а) в 0,1000 М растворе CH_3COOH ; б) если к 100,0 мл этого раствора добавить 30,0 мл 0,1500 М раствора CH_3COONa . *Ответ:* а) рН 2,88, $\alpha = 1,32\%$; б) рН 4,41; $\alpha = 0,05\%$.

35. Рассчитайте рН раствора, полученного при смешении 210,0 мл 0,1000 М раствора Na_2CO_3 и а) 90,0 мл 0,1000 М HCl ; б) 300,0 мл 0,1000 М HCl . *Ответ:* а) рН 10,44; б) рН 6,47.

36. Рассчитайте рН раствора, полученного при смешении 30,0 мл 0,1000 М раствора KH_2PO_4 и а) 25,0 мл 0,2000 М KOH ; б) 10,0 мл 0,2000 М KOH . *Ответ:* а) рН 12,60; б) рН 6,06.

Вопросы

1. Какие соединения являются в водном растворе кислотами, а какие основаниями с точки зрения протолитической теории Брэнстеда — Лоури: $HClO_4$, NH_3 , CO_3^{2-} , HS^- , H_2CO_3 , NH_4^+ , S^{2-} , $HCOO^-$, CH_3COOH , H_2F_2 , $H_2PO_4^-$?

2. Что такое амфолит? Укажите, какие из приведенных соединений являются амфолитами: NH_4^+ , HCO_3^- , HF_2^- , CH_3NH_2 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , $CO(NH_2)_2$, $HOOCCH_2CH_2COO^-$?

3. Дайте определение кислотно-основной реакции и сопряженной кислотно-основной пары.

4. Чем характеризуется сила кислоты и основания?

5. Как классифицируются растворители по своей способности принимать или отдавать протоны?

6. Какая реакция называется реакцией автопротолиза?

7. Напишите реакции автопротолиза безводной азотной, уксусной кислот, жидкого аммиака, этилендиамина, *n*-бутанола.

8. Какая связь между константой кислотности и константой основности сопряженной пары кислота — основание и константой автопротолиза растворителя?

9. От каких факторов зависит поведение кислот и оснований в неводных растворителях?

10. Как влияет диэлектрическая проницаемость растворителя на константы диссоциации кислот и оснований?

11. Назовите самые сильные кислоту и основание в воде, жидком аммиаке, в безводной серной кислоте, этаноле.

12. В каком из растворителей: HNO_3 ($pK_{SH} = 2,6$), H_2SO_4 ($pK_{SH} = 3,6$), CH_3COOH ($pK_{SH} = 14,4$), C_2H_5OH ($pK_{SH} = 19,0$) при одинаковой концентрации ионов лиония rSH_2^+ , равной 7,0, среда будет нейтральной, кислой или щелочной?

13. Что такое нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителя? Какой эффект наблюдается в прототипических растворителях?

14. Почему в апротонных растворителях нивелирующий эффект отсутствует?

15. Как готовят буферные растворы? Чем определяется буферное действие этого раствора?

16. Дайте определение буферной емкости. Какие факторы влияют на буферную емкость?

17. В каком интервале рН наблюдается действие буферного раствора?

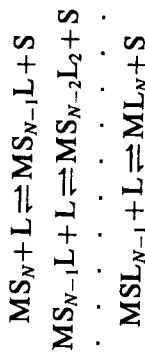
18. Как изменяется рН буферного раствора при разбавлении?

19. Чем объясняется буферное действие амфолитов?

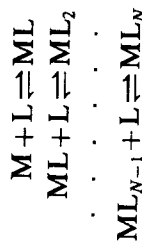
20. При каком значении рН буферная емкость раствора максимальна?

2.3. Равновесие реакций комплексообразования

Ионы металлов в растворе всегда сольватированы, поэтому образование комплексов следует представлять как последовательное замещение молекул растворителя (воды) (S) во внутренней координационной сфере сольватного (гидратного) комплекса на молекулы или ионы лиганда (L):



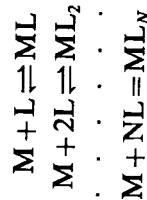
В разбавленных растворах активность растворителя практически постоянна, не всегда известно число молекул растворителя, сольватирующего ион, поэтому реакции комплексообразования обычно записывают в следующем виде:



Такие равновесия образования комплексов называют ступенчатыми и характеризуют термодинамическими ступенчатыми константами устойчивости комплексных соединений:

$$\begin{aligned} K_1^0 &= a_{ML} / (a_M a_L) \\ K_2^0 &= a_{ML_2} / (a_{ML} a_L) \\ &\dots \\ K_N^0 &= a_{ML_N} / (a_{ML_{N-1}} a_L) \end{aligned}$$

Реакции комплексообразования можно описать также суммарными равновесиями:



и характеризовать соответствующими суммарными (общими) константами устойчивости комплексных соединений:

$$\begin{aligned} \beta_1^0 &= K_1^0 = a_{ML} / (a_M a_L) \\ \beta_2^0 &= K_1^0 K_2^0 = a_{ML_2} / (a_M a_L^2) \\ &\dots \\ \beta_N^0 &= K_1^0 K_2^0 \dots K_N^0 = a_{ML_N} / (a_M a_L^N). \end{aligned} \quad (2.36)$$

Если ионная сила раствора отлична от нуля, используют соответствующие реальные константы устойчивости комплексных соединений:

$$K_i = [ML_i] / ([M]_{i-1} [L]) = K_i^0 \gamma_{ML_{i-1}} \gamma_L / \gamma_{ML_i} \quad (2.37)$$

$$\beta_i = [ML_i] / [M] [L]^i = \beta_i^0 \gamma_M^i \gamma_L^i / \gamma_{ML_i} \quad (2.38)$$

Зная константы устойчивости комплексных соединений и равновесные концентрации свободного лиганда, можно рассчитать молярную долю (степень образования) иона металла и любого комплексного соединения в растворе:

$$\alpha_M = [M] / c_M = [M] / [M] + [ML_1] + [ML_2] + \dots + [ML_N] =$$

$$= 1 / (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N),$$

$$\alpha_{ML} = [ML] / c_M = \beta_1 [L] / (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N) = \beta_1 [L] \alpha_M,$$

$$\alpha_{ML_2} = [ML_2] / c_M = \beta_2 [L]^2 / (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N) = \beta_2 [L]^2 \alpha_M,$$

$$\dots$$

$$\alpha_{ML_N} = [ML_N] / c_M = \beta_N [L]^N / (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_N [L]^N) = \beta_N [L]^N \alpha_M \quad (2.39)$$

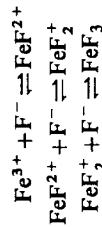
или в общем виде:

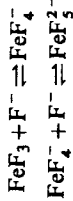
$$\alpha_i = [ML_i] / c_M = \beta_i [L]^i / \sum_{j=0}^N \beta_j [L]^j, \quad (2.40)$$

где i изменяется от 0 до N .

Пример 1. Рассчитайте степень образования комплекса FeF_3 , если известно, что равновесная концентрация фторид-иона в растворе равна 0,0100 М.

В результате взаимодействия Fe^{3+} и F^- в растворе образуются следующие комплексные соединения:





Константы устойчивости фторидных комплексов железа равны: $\beta_1 = 1,10 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 5,50 \cdot 10^{10}$; $\beta_3 = 5,50 \cdot 10^{13}$; $\beta_4 = 5,50 \cdot 10^{15}$; $\beta_5 = 1,26 \cdot 10^{16}$.

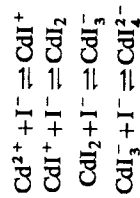
Решение. Степень образования комплекса FeF_3 равна:

$$\alpha_3 = \frac{[\text{FeF}_3]}{c_{\text{Fe}}} = \frac{\beta_3[\text{F}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{F}^-] + \beta_2[\text{F}^-]^2 + \beta_3[\text{F}^-]^3 + \beta_4[\text{F}^-]^4 + \beta_5[\text{F}^-]^5} =$$

$$= \frac{5,50 \cdot 10^{13} \cdot 1 \cdot 10^{-6}}{1 + 1,10 \cdot 10^6 \cdot 1 \cdot 10^{-2} + 5,50 \cdot 10^{10} \cdot 1 \cdot 10^{-4} + 5,50 \cdot 10^{13} \cdot 1 \cdot 10^{-6} + 5,50 \cdot 10^{15} \cdot 1 \cdot 10^{-8} + 1,26 \cdot 10^{16} \cdot 1 \cdot 10^{-10}} = 0,47.$$

Пример 2. Какой комплекс преобладает в растворе, содержащем 0,0500 М кадмия (II) и 2,0 М иодида калия? Константы устойчивости иодидных комплексов кадмия равны: $\beta_1 = 1,91 \cdot 10^4$; $\beta_2 = 2,69 \cdot 10^3$; $\beta_3 = 3,09 \cdot 10^4$; $\beta_4 = 2,57 \cdot 10^5$.

Решение. В растворе, содержащем ион кадмия и иодид-ион, устанавливаются следующие равновесия:



Рассчитаем молярные доли всех частиц, присутствующих в растворе, принимая, что $[\text{I}^-] = c_1 = 2,0 \text{ М}$, поскольку $c_1 \gg c_{\text{Cd}}$:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{Cd}]}{c_{\text{Cd}}} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{I}^-] + \beta_2[\text{I}^-]^2 + \beta_3[\text{I}^-]^3 + \beta_4[\text{I}^-]^4} =$$

$$= \frac{1}{1 + 1,91 \cdot 10^4 \cdot 2 + 2,69 \cdot 10^3 \cdot 4 + 3,09 \cdot 10^4 \cdot 8 + 2,57 \cdot 10^5 \cdot 16} = 2,3 \cdot 10^{-7},$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CdI}^+]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_1[\text{I}^-] \alpha_0 = 1,91 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 8,8 \cdot 10^{-3},$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{CdI}_2]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_2[\text{I}^-]^2 \alpha_0 = 2,69 \cdot 10^3 \cdot 4 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 2,5 \cdot 10^{-3},$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{CdI}_3^-]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_3[\text{I}^-]^3 \alpha_0 = 3,09 \cdot 10^4 \cdot 8 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 5,7 \cdot 10^{-2},$$

$$\alpha_4 = \frac{[\text{CdI}_4^{2-}]}{c_{\text{Cd}}} = \beta_4[\text{I}^-]^4 \alpha_0 = 2,57 \cdot 10^5 \cdot 16 \cdot 2,3 \cdot 10^{-7} = 94,6 \cdot 10^{-2}.$$

Таким образом, в растворе преобладает комплекс CdI_4^{2-} .

Используя уравнение материального баланса, а также степень образования, можно рассчитать равновесные концентрации любых частиц в растворах комплексных соединений. Для упрощения расчетов принимают ряд допущений.

1. Равновесная концентрация свободного лиганда равна его исходной концентрации, если лиганд находится в большом избытке по отношению к иону металла.

2. При избыточной концентрации иона металла можно считать, что доминирующим является монолигандный комплекс.

3. В разбавленных растворах малоустойчивых комплексных соединений при отсутствии больших концентраций лиганда малoverменно присоединение более чем одного или двух лигандов.

Пример 3. Рассчитайте равновесную концентрацию комплекса $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ в 0,0200 М растворе нитрата свинца в присутствии 1,00 М NaOH ($\beta_1 = 7,94 \cdot 10^6$; $\beta_2 = 6,31 \cdot 10^{10}$; $\beta_3 = 2,00 \cdot 10^{11}$).

Решение. Уравнение материального баланса для раствора, содержащего ионы $\text{Pb}(\text{II})$ и OH^- , имеет вид:

$$c_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{Pb}(\text{OH})^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2] + [\text{Pb}(\text{OH})_3].$$

Преобразуем это уравнение таким образом, чтобы в нем неизвестной осталась только искомая величина $[\text{Pb}(\text{OH})_2]$. Для этого выразим концентрации всех других частиц, используя константы устойчивости $\beta_1, \beta_2, \beta_3$:

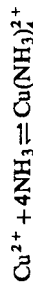
$$c_{\text{Pb}} = \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{\beta_2[\text{OH}^-]^2} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2]}{\beta_1[\text{OH}^-]} + \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_2][\text{OH}^-]\beta_3}{\beta_2} =$$

$$= [\text{Pb}(\text{OH})_2] \left(\frac{1}{\beta_2[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_1}{\beta_2[\text{OH}^-]} + 1 + \frac{[\text{OH}^-]\beta_3}{\beta_2} \right);$$

$$[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 0,0200 \left(\frac{1}{6,31 \cdot 10^{10} + 6,31 \cdot 10^{10} + 1 + \frac{2,00 \cdot 10^{11}}{6,31 \cdot 10^{10}}} \right) = 4,80 \cdot 10^{-3} \text{ М}.$$

Пример 4. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в растворе, в котором содержится 0,1000 моль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и 2,0 моль аммиака.

Решение. При столь значительном избытке лиганда — аммиака — все ионы меди связываются в комплекс $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Равновесие образования этого комплекса, которое можно описать суммарным уравнением:



характеризуется константой устойчивости

$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,1 \cdot 10^{12}.$$

В указанных условиях можно принять, что $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = c_{\text{Cu}} = 0,1000 \text{ М}$; тогда

$$[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3} - 4c_{\text{Cu}} = 2,0 - 4 \cdot 0,1000 = 1,60 \text{ М}.$$

Равновесную концентрацию ионов меди рассчитывают по формуле:

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{c_{\text{Cu}}}{\beta_4(c_{\text{NH}_3} - 4c_{\text{Cu}})^4} = 1,4 \cdot 10^{-14} \text{ М}.$$

Пример 5. Сколько молей NH_4SCN необходимо ввести в 1 л $5,0 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, чтобы снизить концентрацию ионов ртути (II) до $1,0 \cdot 10^{-11}$ М за счет образования комплексных ионов $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ ($\beta_4 = 5,90 \cdot 10^{19}$).

Решение. Реакция образования комплекса $\text{Hg}^{2+} + 4\text{SCN}^- = \text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ характеризуется константой его устойчивости

$$\beta_4 = \frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{SCN}^-]^4} = 5,9 \cdot 10^{19}$$

Отсюда

$$[\text{SCN}^-]^4 = \sqrt[4]{\frac{[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}]}{[\text{Hg}^{2+}]\beta_4}} = \sqrt[4]{\frac{5 \cdot 10^{-5}}{1 \cdot 10^{-11} \cdot 5,9 \cdot 10^{19}}} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль,}$$

$$c_{\text{SCN}} = [\text{SCN}^-] + 4[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 5,4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 5 \cdot 10^{-5} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Пример 6. Рассчитайте максимальное значение pH, при котором в $0,0200$ М растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 99,0% кадмия находится в виде аквакомплекса, а 1,0% — в виде гидрохлоридного комплекса $\text{Cd}(\text{OH})^+$ ($\lg \beta_1 = 4,3$).

Решение. Составим уравнение материального баланса: $c_{\text{Cd}} = [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdOH}^+]$. Из условия задачи известно, что $[\text{Cd}^{2+}] = 0,0200 \cdot 0,99 = 1,98 \cdot 10^{-2}$ М, а $[\text{CdOH}^+] = 2,0 \cdot 10^{-4}$ М. Константа устойчивости присутствующего в растворе гидрохлоридного комплекса кадмия

$$\beta_1 = \frac{[\text{CdOH}^+]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{OH}^-]} = 1,99 \cdot 10^4$$

Отсюда

$$[\text{OH}^-] = \frac{[\text{CdOH}^+]}{\beta_1[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{2,0 \cdot 10^{-4}}{1,99 \cdot 10^4 \cdot 1,98 \cdot 10^{-2}} = 5,1 \cdot 10^{-7}$$

$$\lg[\text{OH}^-] = -6,30; \text{pH} = 7,70$$

При протекании конкурирующих реакций с участием иона металла или лиганда устойчивость комплекса характеризуют *условными* константами устойчивости (в этих случаях обычно используют общие константы):

$$\beta_i' = \frac{[\text{ML}_i]}{[\text{M}][\text{L}]^i} = \beta_i \alpha_{\text{M}}(\alpha_{\text{L}})^i = \beta_i \alpha_{\text{M}} \alpha_{\text{L}}^i \frac{\gamma_{\text{ML}_i}}{\gamma_{\text{M}} \gamma_{\text{L}}^i} \quad (2.41)$$

где α_{M} и α_{L} — общие концентрации всех форм металла и лиганда, несвязанных в комплексе ML_i .

Наиболее распространенные конкурирующие реакции, в которых может участвовать лиганд, — кислотно-основные (протонизации); ион металла может участвовать в реакциях образования комплексов с другими лигандами (X), присутствующими в системе. Следовательно, условные константы устойчивости комплексов зависят от pH и состава раствора. В тех случаях, когда в усло-

ниях задач не приведены данные для расчета ионной силы раствора, принимают, что $\beta^0 \approx \beta$ и рассчитывают только молярные доли.

Молярные доли (α -коэффициенты) вычисляют как

$$\alpha_{\text{M}} = \frac{[\text{M}]}{c_{\text{M}}} = 1 \left/ \sum_0^{\infty} \beta_q [\text{X}]^q \right. \quad (2.42)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{L}]}{c_{\text{L}}} = \frac{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n}}{[\text{H}^+]^n + [\text{H}^{n-1}]^+ K_{a,1} + \dots + [\text{H}^+] K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n-1} + K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n}} \quad (2.43)$$

Пример 7. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса магния (II) ДТА (MgY^{2-}) при pH 5,00, если константа устойчивости его равна $4,90 \cdot 10^8$, а $K_{a,1}$, $K_{a,2}$, $K_{a,3}$, $K_{a,4}$ — константы кислотности ЭДТА, равны $1,0 \cdot 10^{-2}$; $2,1 \cdot 10^{-3}$; $6,9 \cdot 10^{-7}$; $5,5 \cdot 10^{-11}$ соответственно.

Решение. Для расчета условной константы устойчивости комплексоната магния при pH 5,0 необходимо учесть протекание конкурирующей реакции протонизации лиганда. Для этого вычислим молярную долю α_{Y} при pH 5,00 по формуле (2.43)

$$\alpha_{\text{Y}} = 3,5 \cdot 10^{-7}$$

Условная константа устойчивости MgY^{2-} связана с табличной константой устойчивости следующим образом:

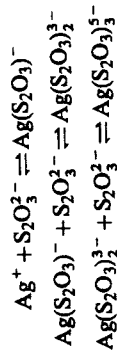
$$\beta' = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}]\alpha_{\text{Y}}} = 4,9 \cdot 10^8 \alpha_{\text{Y}}$$

Следовательно, условная константа устойчивости MgY^{2-} при pH 5,0 равна

$$\beta' = 4,9 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-7} = 1,7 \cdot 10^2$$

Пример 8. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в присутствии $0,0030$ М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2} = 7,08 \cdot 10^{19}$, $\beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-} = 6,61 \cdot 10^8$, $\beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}} = 2,88 \cdot 10^{13}$, $\beta_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}} = 1,41 \cdot 10^{14}$).

Решение. Для расчета условной константы устойчивости $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ в данном случае следует учитывать протекание конкурирующей реакции образования комплексов $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_i^{i-}$ по следующим стадиям:



(оставим уравнение материального баланса:

$$c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}]$$

Рассчитаем молярную долю иона серебра (α_{Ag^+}) в растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, принимая, что $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 3,0 \cdot 10^{-3}$ М:

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{[\text{Ag}^+]/c_{\text{Ag}}}{1 + \beta_1[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + \beta_2[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2 + \beta_3[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^3}$$

$$= \frac{1}{6,61 \cdot 10^8 \cdot 3 \cdot 10^{-3} + 2,88 \cdot 10^{13} \cdot 9 \cdot 10^{-6} + 1,41 \cdot 10^{14} \cdot 27 \cdot 10^{-9}} = 3,8 \cdot 10^{-9}$$

Поскольку $\beta'_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = \beta_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} \cdot \alpha_{\text{Ag}^+}$, то получим:

$$\beta'_{\text{Ag}(\text{CN})_2^-} = 7,08 \cdot 10^{19} \cdot 3,8 \cdot 10^{-9} = 2,7 \cdot 10^{11}$$

Задачи

1. Рассчитайте условную константу устойчивости $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2^{2+}$ при pH 6,00. *Ответ:* 0,62.
2. Рассчитайте условную константу устойчивости HgBr_4^{2-} в присутствии 0,0010 М КСl. *Ответ:* $2,6 \cdot 10^{14}$.
3. Рассчитайте условную константу устойчивости комплексона-та кадмия в 0,0100 М растворе KCN. *Ответ:* $2,8 \cdot 10^7$.
4. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Hg}(\text{II})$ в 0,0100 М растворе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии 0,0800 М Кl. *Ответ:* $0,2 \cdot 10^{-27}$ М.
5. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Ag}(\text{I})$ в растворе, содержащем 0,10 М $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и 0,50 М NH_3 . *Ответ:* $2,5 \cdot 10^{-8}$ М.
6. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Ni}(\text{II})$ в 0,6000 М растворе $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, к которому добавили равный объем 0,0050 М раствор цианида калия; $\lg \beta_4 = 31$. *Ответ:* $1,2 \cdot 10^{-29}$.
7. Рассчитайте равновесные концентрации $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и $\text{Co}(\text{II})$ в растворе, содержащем 25,96 г/л хлорида кобальта и 2,8 М аммиака. Мол. масса CoCl_2 129,84. *Ответ:* 0,1935; $2,7 \cdot 10^{-8}$ М.
8. Рассчитайте равновесную концентрацию $\text{Cd}(\text{C}_2\text{O}_4)$ в 0,0100 М растворе нитрата кадмия в присутствии 0,50 М оксалата натрия. *Ответ:* $4,2 \cdot 10^{-4}$ М.
9. Рассчитайте равновесные концентрации $\text{Ag}(\text{I})$, AgNH_3^+ , $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ и NH_3 в растворе, содержащем 0,0500 М $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$. *Ответ:* $1,1 \cdot 10^{-4}$; $1,9 \cdot 10^{-3}$; $4,8 \cdot 10^{-2}$; $3,0 \cdot 10^{-3}$ М.
10. Рассчитайте равновесные концентрации $\text{Fe}(\text{II})$, FeCl^+ , FeCl_2 , Cl^- , получившиеся после растворения в 10 мл 2,0 М соляной кислоты 0,1270 г хлорида железа. Мол. масса FeCl_2 126,75. *Ответ:* $6,2 \cdot 10^{-3}$; $2,9 \cdot 10^{-2}$; $6,5 \cdot 10^{-2}$; 2,0 М.
11. Рассчитайте концентрацию несвязанного в комплекс иона алюминия в растворе, полученном при смешении 25,0 мл 0,05 М хлорида алюминия и 25,0 мл 0,50 М раствора NaOH. *Ответ:* $4,9 \cdot 10^{-26}$ М.

12. Рассчитайте степени образования $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ в растворе с равновесной концентрацией аммиака 0,10 М. *Ответ:* 9,1%, 90,1%.

13. Рассчитайте степеней образования $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ в растворе, обогатившемся при прибавлении к 0,0010 М раствору кадмия (II) равного объема 0,2 М цианида калия. *Ответ:* 99,4%.

14. Сколько молей NaF нужно ввести в 100 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствор LaCl_3 при pH 3,00, чтобы понизить концентрацию $\text{La}(\text{III})$ до $1,0 \cdot 10^{-6}$ М за счет образования комплекса LaF_2^{2+} ? $K_a^{\text{HF}} = 6,8 \cdot 10^{-4}$. *Ответ:* 0,068 моль.

15. Сколько граммов NaOH необходимо для образования $\text{Zn}(\text{OH})_2^{2-}$ из 50,0 мл 0,8 М ZnCl_2 , если концентрация Zn^{2+} в конечном растворе не превышает $1,0 \cdot 10^{-13}$ М. (Мол. масса NaOH 39,98). *Ответ:* 7,14 г.

16. Сколько миллилитров 2,0 М раствора NH_3 необходимо доложить к 200 мл 0,0500 М раствора AgNO_3 , чтобы концентрация иона серебра понизилась до $1,0 \cdot 10^{-5}$ М? *Ответ:* 11,76 мл.

17. Сколько молей KOH необходимо добавить к 1 л 0,0560 М раствору $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, чтобы равновесная концентрация ионов $\text{Pb}(\text{II})$ понизилась до $3,5 \cdot 10^{-5}$ М за счет образования $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$? *Ответ:* 0,17 моль.

18. В 0,50 М растворе KBr содержится 0,0100 М PbBr_2^- . Какую концентрацию иодид-иона надо создать в растворе, чтобы концентрация указанного комплексного соединения понизилась до $1,0 \cdot 10^{-4}$ М за счет образования комплекса PbI_4^{2-} ? *Ответ:* 0,74 М.

19. В 1,0 М растворе KSCN содержится 0,0100 М $\text{Ag}(\text{SCN})_3^-$. Сколько миллилитров 2 М раствора KCN надо добавить к 100 мл этого раствора, чтобы концентрация $\text{Ag}(\text{SCN})_3^-$ понизилась до $1,0 \cdot 10^{-4}$ М за счет образования комплекса $\text{Ag}(\text{CN})_3^{3-}$? *Ответ:* 2,6 мл.

20. Рассчитайте pH, при котором в растворе, содержащем 0,0100 М FeCl_3 и 0,1000 М NaH_2PO_4 , 99% железа (III) находится в виде комплекса FeHPO_4^+ . *Ответ:* pH 1,58.

Вопросы

1. Назовите основные признаки комплексного соединения.
2. Что такое координационное число? Чем определяются максимальное и характеристическое координационные числа? Приведите примеры.
3. Чем определяется дентатность лиганда? Ответ поясните примерами.

4. На каких принципах может быть основана классификация комплексных соединений?
5. Назовите основные типы комплексных соединений. Приведите примеры.
6. Что такое ионный ассоциат? Приведите примеры.
7. Приведите примеры внутри- и внешнесферных комплексных соединений.
8. Приведите примеры однородно- и смешанолигандных комплексных соединений.
9. Что такое полиядерные комплексные соединения? Приведите примеры гомо- и гетерополиядерных комплексов.
10. Чем отличаются ступенчатые и общие константы устойчивости комплексных соединений? Ответ поясните примерами.
11. Напишите выражения для K_3 и β_3 и уравнения реакции образования соответствующих комплексов в системе железо (III) фторид-ион.
12. Напишите выражения для K_4 и β_3 и соответствующие равновесия при образовании комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$.
13. Назовите факторы, влияющие на устойчивость комплексных соединений. Ответ поясните примерами.
14. Какие комплексы относятся к лабильным, а какие к инертным? Приведите примеры.
15. Что такое хелат? В чем проявляется хелатный эффект? Ответ поясните примерами.
16. Какие соединения называются внутрикомплексными? Приведите примеры.
17. Назовите основные факторы, определяющие реакционную способность органического реагента. Ответ поясните примерами.
18. Чем объясняется окраска комплексов переходных металлов с неокрашенными лигандами?
19. Как можно повысить растворимость органических реагентов?
20. Какие группы металлов преимущественно взаимодействуют с кислород-, азот- и серосодержащими органическими реагентами? Приведите примеры.
21. Какие свойства комплексных соединений имеют наибольшее значение для обнаружения и разделения ионов?
22. Приведите примеры практического использования реакций комплексообразования для разделения катионов.
23. Приведите примеры использования реакций комплексообразования для маскирования мешающих ионов при определении ионов никеля, кобальта, меди, кадмия.
24. Приведите примеры использования комплексных соединений для определения элементов.

2.4. Окислительно-восстановительное равновесие

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала E обратимой полуреакции $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ от активностей окисленной (a_{Ox}) и восстановленной (a_{Red}) форм и температуры выражается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2.44)$$

Если полуреакция протекает с изменением числа частиц окисленной и восстановленной форм: $m\text{Ox} + ne = k\text{Red}$, то активности входят в уравнение Нернста в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}^m}{a_{\text{Red}}^k}$$

Если в уравнение полуреакции входят ионы водорода, лиганд или какие-либо другие частицы, то их активность также следует включать в уравнение Нернста.

Величина *стандартного потенциала* $E_{\text{Ox/Red}}^0$ характеризует окислительно-восстановительную способность пары Ox/Red . Он равен равновесному потенциалу системы при активностях всех участвующих в полуреакции частиц, равных 1 М.

При подстановке численных значений констант (R и F) и переходе к десятичному логарифму при 25°C уравнение Нернста принимает вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \quad (2.45)$$

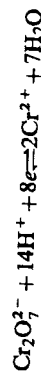
При 20°C предлогарифмический множитель в формуле (2.45) равен $0,058/n$.

Стандартный потенциал полуреакции, которую можно получить сочетанием двух и более промежуточных полуреакций, вычисляют по формуле:

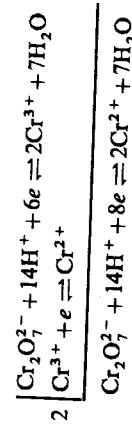
$$E_2^0 = \frac{\sum n_i E_i^0}{\sum n_i} \quad (2.46)$$

где E_{Σ}^0 — стандартный потенциал суммарной полуреакции; E_i^0 — стандартный потенциал промежуточной полуреакции; n_i — число электронов, участвующих в промежуточной полуреакции.

Пример 1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из стандартных потенциалов $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 = 1,33$ В и $E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}}^0 = -0,41$ В.
Решение. Полуреакцию, потенциал которой требуется рассчитать, можно представить в виде суммы двух полуреакций



поэтому стандартный потенциал этой полуреакции находим по формуле (2.46)

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{2+}}^0 = \frac{2E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}^0 + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{2+}}^0}{8} = 0,895 \text{ В.}$$

Величина стандартного потенциала зависит от формы существования компонентов полуреакции. Окисленная и восстановленная формы могут вступать в кислотно-основные реакции, образовывать комплексы или малорастворимые соединения. Рассмотрим случай, когда окисленная форма образует комплекс OxL_m , причем $c_L \gg c_{\text{Ox}}$. Из выражения для константы устойчивости комплекса

$$\beta_m = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Ox}} a_L^m}$$

получим

$$a_{\text{Ox}} = \frac{a_{\text{OxL}_m}}{\beta_m a_L^m}$$

Подставим выражение для a_{Ox} в уравнение Нернста (2.45)

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{OxL}_m}}{a_{\text{Red}} \beta_m a_L^m}$$

При условии, что активности всех компонентов равны 1 М, получаем:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 - \frac{0,059}{n} \lg \beta_m \quad (2.47)$$

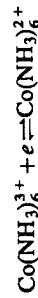
Если в комплекс связана восстановленная форма, то несложно показать, что

$$E_{\text{Ox}/\text{RedL}_k}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_k \quad (2.48)$$

и, если обе формы связаны в комплексы, то

$$E_{\text{OxL}_m/\text{RedL}_k}^0 = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\beta_k}{\beta_m} \quad (2.49)$$

Пример 2. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



исходя из величин $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,81$ В; $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \lg \beta_6 = 33,66$ и $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} - \lg \beta_6 = -4,39$.

Решение. Стандартный потенциал рассчитываем по формуле (2.49), поскольку обе формы $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ связаны в комплексные соединения:

$$E_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}}^0 = 1,81 + 0,059 \lg \frac{2,45 \cdot 10^4}{4,57 \cdot 10^{33}} = 0,083 \text{ В.}$$

Пример 3. Рассчитайте условную константу устойчивости при pH 5,00 комплекса CuY^{2-} , исходя из величин стандартных потенциалов $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337$ В и $E_{\text{CuY}^{2-}/\text{Cu}}^0 = -0,218$ В.

Решение. По условию задачи окисленная форма образует комплексное соединение, поэтому для расчета константы устойчивости воспользуемся уравнением (2.47)

$$-0,218 = 0,337 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_{\text{CuY}^{2-}},$$

откуда $\beta_{\text{CuY}^{2-}} = 6,5 \cdot 10^{18}$. По табл. XIII (Приложение) находим величину молярной доли Y^{4-} при pH 5,00 — $\alpha_{\text{Y}^{4-}} = 3,5 \cdot 10^{-7}$ и рассчитываем условную константу устойчивости

$$\beta_{\text{CuY}^{2-}} = 3,5 \cdot 10^{-7} \cdot 6,5 \cdot 10^{18} = 2,3 \cdot 10^{12}.$$

Существенное влияние на величину стандартного потенциала оказывает также образование малорастворимого соединения. Пусть окисленная форма образует малорастворимое соединение OxL_m , тогда выражение для a_{Ox} запишется как

$$a_{\text{Ox}} = \frac{K_{\text{OxL}_m}^{\text{Ox}}}{a_L^m}$$

Подставим это выражение в уравнение Нернста (2.45)

$$E_{Ox_A/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_A^0}{a_{Red} a_A^m} \quad (2.50)$$

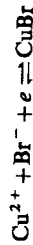
При $a_{Red} = a_A = 1$ получим уравнение для расчета стандартного потенциала Ox_A/Red_A :

$$E_{Ox_A/Red_A}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_A^0 \quad (2.51)$$

Аналогично можно вывести формулу для расчета стандартного потенциала Ox/Red_A :

$$E_{Ox/Red_A}^0 = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0,059}{n} \lg K_A^0 \quad (2.52)$$

Пример 4. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции

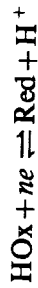


исходя из величин $E_{Cu^{2+}/Cu^+}^0 = 0,153$ В и $K_{CuBr}^0 = 5,25 \cdot 10^{-9}$.

Решение. По условию задачи малорастворимое соединение образует восстановительная форма окислительно-восстановительной полуреакции, следовательно, расчет стандартного потенциала проводим по формуле (2.51)

$$E_{Ox/Red_A}^0 = 0,153 - 0,059 \lg 5,25 \cdot 10^{-9} = 0,642 \text{ В.}$$

Если окисленная или восстановленная форма или обе формы одновременно принимают участие в кислотно-основных реакциях, то стандартные потенциалы рассчитывают, используя константы этих реакций. Так, для полуреакции



уравнение Нернста запишется следующим образом:

$$E_{HOx/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_A^0 a_{HOx}}{a_{H^+} a_{Red}},$$

где a_{Ox} выражена из константы кислотности HOx :

$$K_A^0 = \frac{a_{Ox} a_{H^+}}{a_{HOx}}$$

Откуда

$$E_{HOx/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_A^0 \quad (2.52)$$

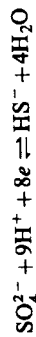
Подобным образом выводятся уравнения для расчета стандартного потенциала полуреакции, в которой протонируется восстановительная форма:

$$E_{Ox/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0,059}{n} \lg K_A^0 \quad (2.53)$$

и обе формы одновременно:

$$E_{HOx/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_A^0 a_{HOx}}{K_A^0 a_{Red}} \quad (2.54)$$

Пример 5. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции



или известны $E_{SO_4^{2-}/S^{2-}}^0 = 0,149$ В и $K_{a,HS^-}^0 = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение. Рассчитываем стандартный потенциал, используя уравнение (2.53), поскольку восстановленная форма находится в протонированном состоянии:

$$E_{SO_4^{2-}/HS^-}^0 = 0,149 - \frac{0,059}{8} \lg 1,3 \cdot 10^{-13} = 0,244 \text{ В.}$$

В реальных условиях окислительно-восстановительную способность характеризует величина формального (реального) потенциала E^0 . Он равен равновесному потенциалу, когда общие концентрации окисленной и восстановленной форм равны 1 М, концентрации всех других веществ, участвующих в окислительно-восстановительном равновесии, известны.

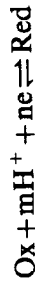
Из уравнения Нернста (2.45) легко показать, что формальный потенциал зависит от коэффициентов активности окисленной и восстановленной форм, т. е. от ионной силы раствора:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$E_{Ox/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}$$

Если влиянием ионной силы пренебречь, то формальный потенциал равен стандартному. На практике точность такого приближения, как правило, оказывается достаточной, и для расчетов вместо активностей используют равновесные концентрации.

Часто в окислительно-восстановительной полуреакции участвуют ионы водорода. Так, для полуреакции



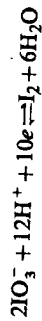
уравнение Нернста имеет вид:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} [H^+]^m, \quad (2.55)$$

а при равенстве концентраций окисленной и восстановленной формы 1 М, получаем уравнение для расчета формального потенциала:

$$E_{Ox/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [H^+]^m = E_{Ox/Red}^0 - 0,059 \frac{m}{n} \text{ рН}. \quad (2.56)$$

Пример 6. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции



в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен $-0,30$ В. $E_{IO_3^-/I_2}^0 = 1,20$ В.

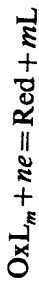
Решение. Из уравнения Нернста для потенциала водородного электрода

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + 0,059 \lg a_{H^+} = 0 - 0,059 \text{ рН} = -0,30 \text{ В}$$

находим величину рН 5,00 раствора. Для расчета формального потенциала используем уравнение (2.56):

$$E_{IO_3^-/I_2}^0 = 1,20 - 0,059 \frac{6}{5} = 0,846 \text{ В}.$$

При связывании в комплекс окисленной формы для полуреакции



можно записать для равновесного потенциала следующую формулу:

$$E_{OxL_m/Red}^0 = E_{OxL_m/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{OxL_m} c_{Ox}}{[Red][L]^m}$$

Отсюда при $c_{Ox} = [Red] = 1$ М формальный потенциал определяется выражением

$$E_{OxL_m/Red}^0 = E_{OxL_m/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{OxL_m}}{[L]^m}. \quad (2.57)$$

Аналогично получаем формулу для формального потенциала, если в комплекс связана восстановленная форма:

$$E_{Ox/RedL_k}^0 = E_{Ox/RedL_k}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[L]^k}{c_{RedL_k}}$$

Пример 7. Рассчитайте $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0$, если $c_{Fe^{2+}} = 1,00$ М. $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = -0,179$ В; $\lg \beta_1 = 6,04$, $\lg \beta_2 = 10,74$, $\lg \beta_3 = 13,74$, $\lg \beta_4 = 15,74$, $\lg \beta_5 = 16,10$, $\lg \beta_6 = 16,10$.

Решение. Согласно формуле (2.57)

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + 0,059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{[Fe^{2+}]^5}.$$

$$\text{Так как } \alpha_{Fe^{3+}} = \frac{[Fe^{3+}]}{c_{Fe^{3+}}} = \frac{\beta_5 [Fe^{2+}]^5}{1 + \sum_{i=1}^5 \beta_i [Fe^{2+}]^i} = 0,409, \text{ то}$$

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = -0,179 + 0,059 \lg 0,409 = -0,202 \text{ В}.$$

Для полуреакции, в которой окисленная форма образует малорастворимое соединение $Ox + ne = Red + A$, уравнение Нернста можно записать в виде

$$E_{Ox/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[A][Red]}$$

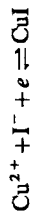
При равенстве концентрации восстановленной формы 1 М из этого выражения получают уравнение для расчета формального потенциала Ox/Red :

$$E_{Ox/Red}^0 = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0,059}{n} \lg [A]. \quad (2.59)$$

Подобным образом выводится уравнение для расчета формального потенциала $Ox/RedA$, где восстановленная форма является малорастворимым соединением:

$$E_{Ox/RedA}^0 = E_{Ox/RedA}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [A]. \quad (2.60)$$

Пример 8. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции



в 2,0 М растворе иодида калия, исходя из величин $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,153$ В и $K_{CuI}^0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$.

Решение. По условию задачи малорастворимое соединение образует восстановленная форма окислительно-восстановительной полуреакции, следовательно, расчет фактического потенциала проводим по формулам (2.51) и (2.60):

$$E_{Cu^{2+}/CuI}^0 = 0,153 - 0,059 \lg 1,1 \cdot 10^{-12} + 0,059 \lg 2,0 = 0,877 \text{ В}.$$

Окислительно-восстановительная реакция является сочетанием двух полуреакций. Направление и глубина протекания реакции определяются величиной константы равновесия, которая связана с разностью стандартных потенциалов окислителя и восстановителя соотношением:

$$\lg K_{равн}^0 = \frac{n \Delta E^0}{0,059}, \quad (2.61)$$

где n — общее число электронов, участвующих в реакции окисления — восстановления (наименьшее общее кратное). Условную константу равновесия, определяющую направление и глубину

окислительно-восстановительной реакции в реальных условиях, рассчитывают через разность формальных потенциалов:

$$\lg K'_{\text{равн}} = \frac{n\Delta E^0}{0,059} \quad (2.62)$$

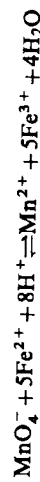
Если величина $K'_{\text{равн}} \geq 1$ (или $\Delta E > 0$), то реакция протекает слева направо, при $K'_{\text{равн}} < 1$ (или $\Delta E < 0$) — в обратном направлении.

Пример 9. Вычислите равновесные концентрации ионов Fe(III) , Fe(II) , Mn(II) и MnO_4^- в растворе, полученном при смешивании 20,0 мл 0,100 М раствора KMnO_4 и 20,0 мл 0,100 М раствора FeSO_4 при pH 0. $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51$ В, $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771$ В.

Решение. Концентрация ионов после смешивания растворов равны:

$$c(\text{KMnO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; c(\text{FeSO}_4) = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Константа равновесия реакции, протекающей в растворе



при pH 0 выражается через разность стандартных потенциалов полуреакций [см. уравнение (2.61)]

$$\lg K'_{\text{равн}} = \frac{(1,51 - 0,771) \cdot 5}{0,059} = 62,6.$$

Большая величина константы свидетельствует о том, что реакция идет практически до конца и, учитывая ее стехиометрию, можно считать, что

$$[\text{Mn}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; [\text{Fe}^{3+}] = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}; [\text{MnO}_4^-] = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Исходя из величины константы равновесия реакции

$$K = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8} = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \cdot (5,0 \cdot 10^{-2})^5}{4,0 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{Fe}^{2+}]^5} = 4,0 \cdot 10^{62},$$

находим $[\text{Fe}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-14}$ М.

Пример 10. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами IO_3^- и I^- , используя условия примера 6. При каком значении pH реакция не проходит ($K \leq 1$)?

Решение. Для расчета константы равновесия при заданных условиях воспользуемся формулой (2.62)

$$\lg K'_{\text{равн}} = \frac{5(0,846 - 0,536)}{0,059} = 26,3,$$

$K = 1$ при $E^0_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} - E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0$, т. е.

$$1,20 - 0,059 \frac{6}{5} \text{ pH} - 0,536 = 0.$$

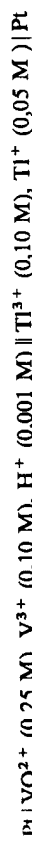
Откуда находим pH 9,38, следовательно, реакция не проходит при $\text{pH} \geq 9,38$.

Окислительно-восстановительная реакция может протекать в электрохимической ячейке, которая состоит из двух электродов, погруженных в раствор электролита. На электродах протекает соответствующая полуреакция. Электрод, на котором происходит окисление, является анодом, на котором происходит восстановление — катодом.

Разность потенциалов катода (E_c) и анода (E_a) определяет электродвижущую силу (ЭДС) ячейки. Если ЭДС $= E_c - E_a > 0$, то окислительно-восстановительная реакция протекает самопроизвольно и электрохимическая ячейка является гальваническим элементом. Если ЭДС < 0 , то реакция протекает в ячейке только при подаче энергии от внешнего источника. Такая ячейка называется электрохимической.

Схематически электрохимическую ячейку записывают слева направо: анод, граница раздела фаз (вертикальная черта), электролит, солевой мостик (двойная вертикальная черта), электролит, граница раздела фаз, катод.

Пример 11. Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки

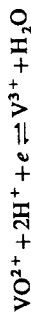


и укажите, является ли она гальваническим элементом или электролитической ячейкой.

$$E^0_{\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}} = 0,361 \text{ В}; E^0_{\text{Pt}^{3+}/\text{Pt}^{2+}} = 1,25 \text{ В}.$$

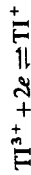
Решение. Рассчитаем потенциалы анода и катода, используя уравнения (2.55) и (2.45) соответственно.

На аноде



$$E_a = 0,361 + 0,059 \lg \frac{0,25}{0,10 \cdot (0,001)^2} = 0,030 \text{ В}.$$

На катоде



$$E_c = 1,25 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{0,10}{0,05} = 1,26 \text{ В}.$$

Рассчитаем ЭДС ячейки:

$$\text{ЭДС} = E_c - E_a = 1,26 - 0,03 = 1,23 \text{ В}.$$

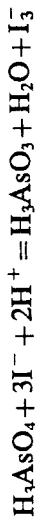
ЭДС > 0 , следовательно, ячейка является гальваническим элементом.

Значения стандартных и формальных потенциалов приведены в приложении XIV.

Задачи

1. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_2\text{SO}_3 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{H}_2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$, исходя из стандартных потенциалов $E_{\text{S}^{2-}/\text{HS}^-}^0$ и $E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}}^0$. *Ответ:* 0,346 В.
2. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e = \text{CuI}$, исходя из величины стандартного потенциала Cu(II)/Cu(I) . *Ответ:* 0,859 В.
3. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, зная величину стандартного потенциала пары Ag(I)/Ag . *Ответ:* 0,491 В.
4. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{Al(OH)}_3 + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$, исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$. *Ответ:* -2,309 В.
5. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{HgI}_2^- + 2e = \text{Hg} + 4\text{I}^-$, если стандартный потенциал полуреакции $\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$ равен $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 = 0,854$ В. *Ответ:* -0,036 В.
6. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; если стандартный потенциал полуреакции $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ равен $E_{\text{NO}_2^-}^0 = 1,52$ В. *Ответ:* 1,457 В.
7. Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 2e + 3\text{H}^+ = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, исходя из величины стандартного потенциала $\text{HAsO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{AsO}_3$. *Ответ:* 0,681 В.
8. Рассчитайте произведение растворимости Ag_2CrO_4 , зная величину стандартного потенциала полуреакции $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$. *Ответ:* $1,17 \cdot 10^{-12}$.
9. Рассчитайте константу устойчивости комплекса Cd(CN)_4^{2-} , если известен стандартный потенциал полуреакции $\text{Cd(CN)}_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$. *Ответ:* $6,51 \cdot 10^{18}$.
10. Стандартный потенциал полуреакции $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ равен -0,826 В. Рассчитайте константу автопротолиза воды. *Ответ:* $1,0 \cdot 10^{-14}$.
11. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e = \text{CuCl}$ в 0,5 М растворе HCl , исходя из величины стандартного потенциала полуреакции $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$. *Ответ:* 0,484 В.
12. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} + e = \text{Cu(NH}_3)_2^+ + 2\text{NH}_3$ в 2,0 М растворе аммиака, исходя из стандартного потенциала пары Cu(II)/Cu(I) . *Ответ:* -0,076 В.
13. Рассчитайте формальный потенциал полуреакции $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при pH 1,00. *Ответ:* 0,052 В.
14. Рассчитайте равновесные концентрации ионов Cd(II) и Fe(II) после встряхивания 0,05 М раствора CdSO_4 с избытком железных опилок. $E_{\text{Fe(II)/Fe}^0}^0 = 0,44$ В. *Ответ:* $[\text{Cd}^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-3}$ М; $[\text{Fe}^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{-2}$ М.

15. Рассчитайте константу равновесия и определите направление реакции



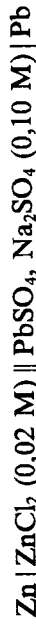
при а) pH -0,6; б) pH 5,0. *Ответ:* а) 92,5, слева направо; б) $6,0 \cdot 10^{-10}$, справа налево.

16. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами Mg^{2+} и Br^- при pH 2,0. Укажите фактор эквивалентности окислителя. *Ответ:* $4,6 \cdot 10^{24}$; $f = 1/5$.

17. Возможна ли реакция между H_2SeO_3 и Br^- -ионами в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен -0,02 В? Ответ подтвердите расчетом. *Ответ:* невозможна, так как $\log K = -24,9$.

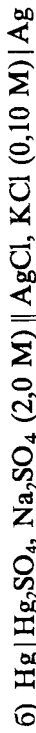
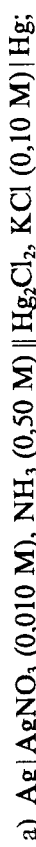
18. Рассчитайте константу равновесия реакции между ионами IO_2^+ и Cu(I) в растворе, в котором потенциал водородного электрода равен +0,05 В. При каком значении pH реакция не происходит ($K \leq 1$)? *Ответ:* $3,3 \cdot 10^9$; реакция не происходит при $\text{pH} \geq 1,53$.

19. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента и условную константу равновесия, протекающей в нем реакции:



Ответ: 0,487 В; $6,3 \cdot 10^{14}$.

20. Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки:



и укажите, является ли она гальваническим элементом или электролитической ячейкой. *Ответ:* а) 0,028 В, гальванический элемент; б) 0,316 В, электролитическая ячейка.

21. Рассчитайте константу диссоциации слабой кислоты HA , если ЭДС гальванического элемента



равна 0,568 В. *Ответ:* $4,72 \cdot 10^{-12}$.

Вопросы

1. Напишите уравнение Нернста и поясните значения всех входящих в него величин.
2. Что такое обратимая окислительно-восстановительная система?

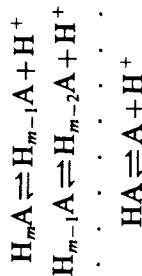
3. Что такое стандартный потенциал окислительно-восстановительной полуреакции?
4. Какие факторы влияют на величину стандартного потенциала?
5. Что такое реальный потенциал окислительно-восстановительной полуреакции?
6. Какие факторы влияют на величину реального потенциала?
7. Сформулируйте правила записи гальванического элемента.
8. Почему для оценки окислительно-восстановительного равновесия обычно используют значения потенциалов, а не константы равновесия?
9. Выведите формулу для расчета константы равновесия реакции окисления — восстановления.
10. Как определить направление реакции окисления — восстановления и полноту ее протекания?
11. Как ускорить медленные окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры.
12. Что такое индуцированные реакции? Приведите примеры.
13. Чем отличаются индуцированные цепные реакции от индуцированных сопряженных?
14. Чем индуктор отличается от катализатора?
15. Выведите выражение для стандартного потенциала систем цанидных комплексов железа $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, исходя из стандартного потенциала $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$.
16. Выведите выражение для реального потенциала системы салицилатных комплексов железа $\text{FeL}_3^-/\text{FeL}_2^-$, исходя из стандартного потенциала $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$.
17. Почему восстановление с помощью серебряного редуктора целесообразно проводить в среде H_2SO_4 ?
18. В каком случае и почему восстановительная способность железа (II) будет выше: в среде 1 М H_2SO_4 или 1 М H_3PO_4 ?
19. В каком случае и почему восстановительная способность серебра будет выше: в среде 1 М KCN или 1 М NH_3 ?
20. Как и почему изменяется восстановительная способность железа (II) в присутствии соляной кислоты при увеличении ее концентрации?
21. Напишите окислительно-восстановительные полуреакции, потенциалы которых ограничивают возможность хранения водных растворов сильных окислителей и восстановителей.
22. Приведите примеры использования окислительно-восстановительных реакций для растворения малорастворимых соединений.
23. Назовите основные окислители и восстановители, используемые в анализе для разделения и обнаружения ионов. Напишите соответствующие полуреакции.

Глава 3. Графические методы описания равновесий

Графические методы описания равновесий удобны, наглядны, лаконичны и полезны, позволяют оценить состояние химической системы, погрешности измерений, константы реакций и т.п., не прибегая к сложным расчетам. Для описания ионных равновесий наиболее распространенное получили распределительные и концентрационно-логарифмические диаграммы.

3.1. Диаграммы для растворов слабых кислот

В растворе слабой кислоты H_mA устанавливаются равновесия (заряды частиц для простоты опущены):



Молярная доля (α -коэффициент) для любой формы H_mA имеет вид

$$\alpha_{\text{H}_m\text{A}} = \frac{[\text{H}_m\text{A}]}{c_A} = \frac{K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,m-1}[\text{H}^+]^m}{K_{a,1}K_{a,2} \dots K_{a,m-1}[\text{H}^+] + K_{a,1}[\text{H}^+]^{m-1} + [\text{H}^+]^m} \quad (3.1)$$

График, построенный в координатах α — pH, представляет собой *распределительную диаграмму* (рис. 3.1). Используя распределительную диаграмму, можно легко определить состав раствора при заданном значении pH. Если последовательные константы кислотности различаются не менее чем в 10^4 раз, то для таких

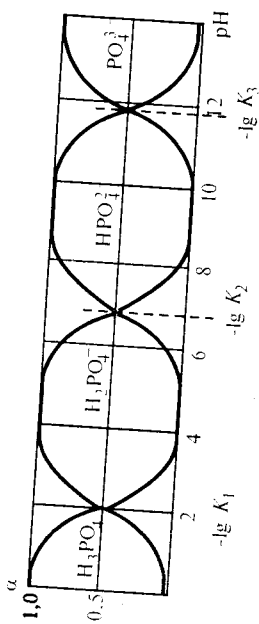


Рис. 3.1. Зависимость молярных долей продуктов диссоциации фосфорной кислоты от pH раствора (распределительная диаграмма)

кислот при любых значениях pH существуют не более двух форм, а за пределами интервала $pK_{a,i} \pm 2$ равновесная концентрация одной из форм практически равна 100%. Если же последовательные константы различаются меньше, чем на 4 порядка, в растворе возможно существование более чем двух форм (рис. 3.2). Положение точки пересечения двух соседних кривых позволяет определить соответствующую ступенчатую константу кислотности (см. рис. 3.1 и 3.2).

Существует другой способ представления диаграмм распределения молярных долей отдельных форм. Первая кривая на таких диаграммах строится в координатах $\alpha_{H_m A} - pH$, вторая — $(\alpha_{H_{m-1} A} + \alpha_{H_{m-2} A}) - pH$ и т. д. (рис. 3.3 и 3.4). Области, заключенные между кривыми на таких диаграммах, отмечают области доминирования той или иной формы.

Если провести вертикальную линию, параллельную оси ординат, при определенном значении pH, то отрезки, отсекаемые на ней кривыми, пропорциональны величинам α определенных форм.

Для описания равновесия в подобных системах помимо α -коэффициента используют также другую величину — функцию образования

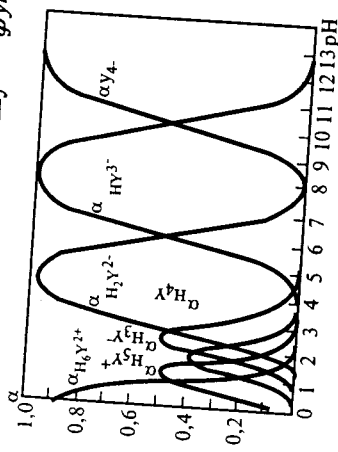


Рис. 3.2. Зависимость молярных долей отдельных форм ЭДТА от pH раствора (распределительная диаграмма)

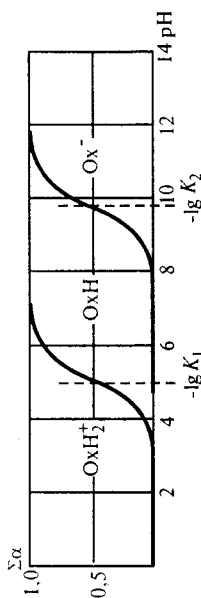


Рис. 3.3. Соотношение молярных долей продуктов диссоциации 8-оксиминолина в зависимости от pH раствора

и т. д. Функцией образования \bar{n} называется среднее число протонов, связанных с кислотным остатком:

$$\bar{n}_{(H^+)} = \frac{[HA] + 2[H_2A] + \dots + m[H_m A]}{c_A} = \frac{c_H - [H^+]}{c_A} \quad (3.2)$$

Очевидно, что

$$\bar{n}_{(H^+)} = \alpha_{HA} + 2\alpha_{H_2A} + \dots + m\alpha_{H_m A} \quad (3.3)$$

Числитель, равная $m - \bar{n}$, называется функцией диссоциации. Кривая зависимости \bar{n} от pH является кривой образования, а зависимость $(m - \bar{n})$ от pH — кривой диссоциации.

Пример 1. Постройте кривые образования и диссоциации сероводородной кислоты в интервале pH 4,0 — 14,00; $K_{a,1} = 8,9 \cdot 10^{-8}$, $K_{a,2} = 1,3 \cdot 10^{-13}$.

Решение. По формуле (3.1) вычисляем молярные доли всех частей в растворе и по формулам (3.2), (3.3) функции образования и диссоциации. Как видно, кривые, построенные по данным таблицы, имеют четко выраженные перегибы (рис. 3.5).

pH	α_{H_2S}	α_{HS^-}	$\alpha_{S^{2-}}$	\bar{n}	$m - \bar{n}$
4,00	100	0	0	2,00	0,00
5,00	99	1	0	1,99	0,01
6,00	91	9	0	1,91	0,09
7,00	50	50	0	1,50	0,50
8,00	9	91	0	1,09	0,91
9,00	1	99	0	1,01	0,99
10,00	0	100	0	1,00	1,00
11,00	0	99	1	0,99	1,01
12,00	0	88	12	0,88	1,12
13,00	0	43	57	0,43	1,57
14,00	0	7	93	0,07	1,93

Концентрационно-логарифмическая диаграмма представляет собой зависимость логарифма равновесной концентрации отдельных

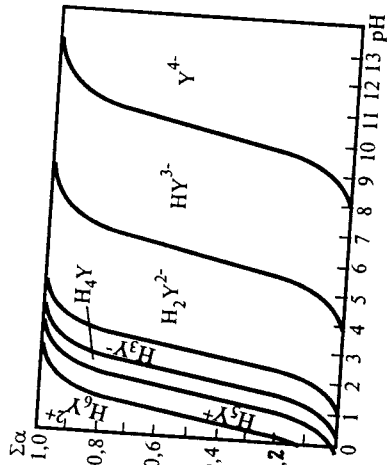


Рис. 3.4. Зависимость $\Sigma\alpha$ отдельных форм ЭДТА от рН

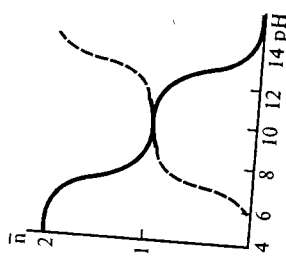


Рис. 3.5. Кривая образования и диссоциации серводородной кислоты

форм от рН. На рис. 3.6 представлен график для щавелевой кислоты, имеющей $rK_{a,1} = 1,27$ и $rK_{a,2} = 4,27$.

1. Пусть $rH = rK_{a,1}$ (точка А), тогда $[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-] = c/2$ и ордината этой точки равна $\lg c - 0,3$. Аналогично, в точке В $rH = rK_{a,2}$ и, соответственно, ордината равна $\lg c - 0,3$.

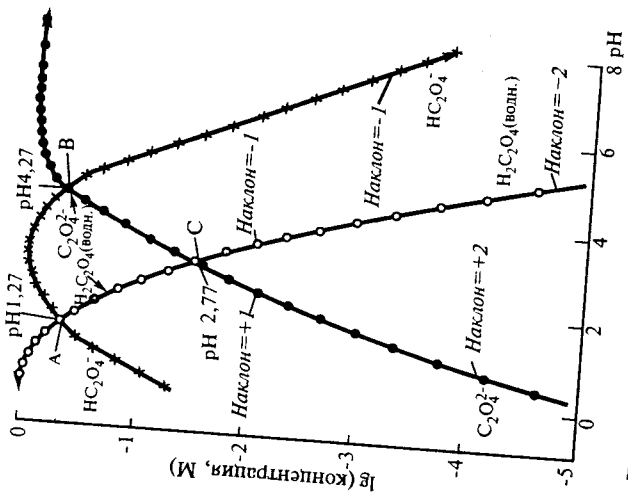


Рис. 3.6. Зависимость $\lg [H_2C_2O_4(\text{водн.})]$, $\lg [HC_2O_4^-]$, и $\lg [C_2O_4^{2-}]$ от рН раствора, в котором $[H_2C_2O_4(\text{водн.})] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] = 1 \text{ М}$ (концентрационно-логарифмическая диаграмма)

2. Пусть $rH \ll rK_{a,1} \ll rK_{a,2}$, тогда $\lg [H_2C_2O_4] = \lg c$ (прямая с наклоном 0);

$$\lg [HC_2O_4^-] = \lg c - rK_{a,1} + rH \text{ (прямая с наклоном } +1);$$

$$\lg [C_2O_4^{2-}] = \lg c - rK_{a,1} - rK_{a,2} + 2rH \text{ (прямая с наклоном } +2);$$

3. Пусть $rK_{a,1} < rH < rK_{a,2}$, тогда

$$\lg [HC_2O_4^-] = \lg c \text{ (прямая с наклоном } 0);$$

$$\lg [H_2C_2O_4] = \lg c + rK_{a,1} - rH \text{ (прямая с наклоном } -1);$$

$$\lg [C_2O_4^{2-}] = \lg c - rK_{a,2} + rH \text{ (прямая с наклоном } +1);$$

4. Пусть $rH \gg rK_{a,1} \gg rK_{a,2}$, тогда

$$\lg [C_2O_4^{2-}] = \lg c \text{ (прямая с наклоном } 0);$$

$$\lg [HC_2O_4^-] = \lg c + rK_{a,2} - rH \text{ (прямая с наклоном } -1);$$

$$\lg [H_2C_2O_4] = \lg c + rK_{a,1} + rK_{a,2} - 2rH \text{ (прямая с наклоном } -2);$$

Точка С соответствует раствору, содержащему гидрооксалат-ион и не содержащему других кислот и оснований. Она лежит при $rH = 1/2(rK_{a,1} + rK_{a,2}) = 2,77$ и максимум кривой для гидрооксалат-иона наблюдается при том же значении рН.

3.2. Диаграммы для растворов комплексных соединений

Расчеты диаграмм для растворов комплексных соединений напоятся расчеты при построении диаграмм для многоосновных кислот.

Для любой формы комплекса молярная доля (α -коэффициент) имеет вид

$$\alpha_{ML_i} = \frac{\beta_i [L]^i}{\sum_0^n \beta_n [L]^n} \quad (3.4)$$

На рис. 3.7 показана зависимость α_{ML_i} в растворе цианидных комплексов кадмия (II) от $\lg [CN^-]$. Абсциссы точек пересечения кривых молярных долей, т. е. точек, в которых концентрации двух последовательных комплексов одинаковы, равны отрицательным логарифмам ступенчатых констант устойчивости.

Если по оси ординат откладывать сумму отдельных форм комплексов (рис. 3.8), то относительные количества этих форм являются вертикальными отрезками между кривыми, а область их

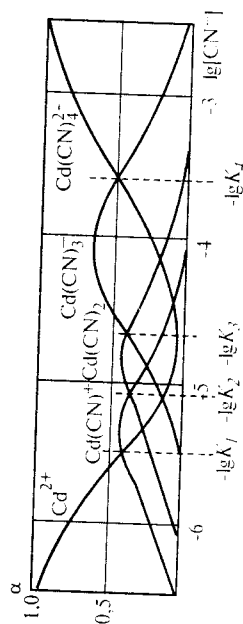


Рис. 3.7. Зависимость молярных долей цианидных комплексов кадмия от логарифма концентрации лиганда (распределительная диаграмма)

существования можно оценить на основе относительного положения и площади полей между кривыми.

Кривая образования описывает зависимость среднего числа (\bar{n}) лигандов, связанных с ионом металла. Величина \bar{n} (функция образования) в случае многоступенчатого образования комплексов выражается уравнением

$$\bar{n}_{(L)} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + N[ML_N]}{\sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n} = \frac{\sum_{n=0}^N n \beta_n [L]^n}{\sum_{n=0}^N \beta_n [L]^n} \quad (3.5)$$

Очевидно, что

$$\bar{n}_{(L)} = \alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + \dots + N\alpha_{ML_N} \quad (3.6)$$

$$N - \bar{n} = N\alpha_M + (N-1)\alpha_{ML} + (N-2)\alpha_{ML_2} + \dots + \alpha_{ML_{N-1}}$$

Форма кривой образования зависит от соотношения последовательных констант устойчивости. Если каждая из последовательных констант устойчивости намного больше последующей, кривая, например, для системы комплексов ML ($K_1 = 1,0 \cdot 10^{10}$), ML_2 ($K_2 = 1,0 \cdot 10^7$), ML_3 ($K_3 = 1,0 \cdot 10^4$) и ML_4 ($K_4 = 10$), должна иметь форму, показанную на рис. 3.9. На ней наблюдается четыре плато при $\bar{n} = 1, 2, 3$ и 4. Величины K найти несложно, опустив перпендикуляр на ось

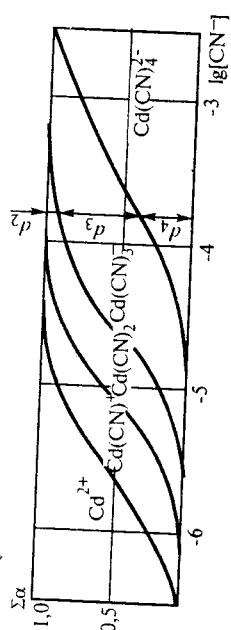


Рис. 3.8. Соотношение молярных долей цианидных комплексов кадмия в зависимости от логарифма концентрации лиганда

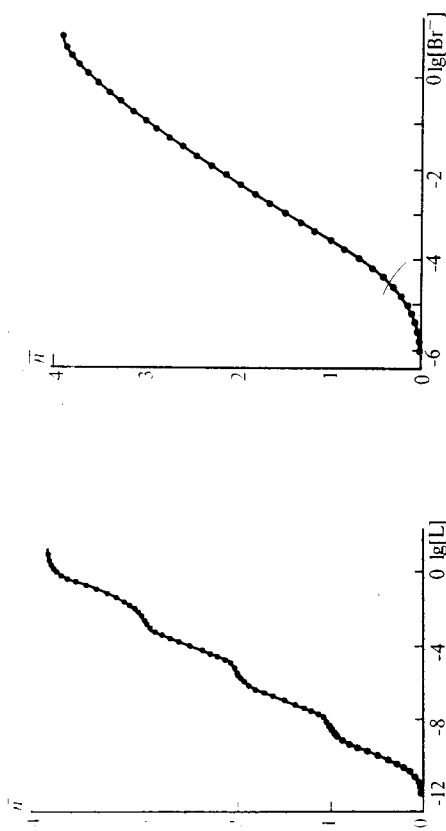


Рис. 3.9. Кривая образования, описывающая зависимость \bar{n} от концентрации свободного лиганда для гипотетической системы, в которой образуются четыре комплекса (размерность K — моль⁻¹, дм³)

Рис. 3.10. Кривая образования, описывающая зависимость \bar{n} от концентрации свободного бромид-иона в системе серебра (I) — бромид, в которой образуются четыре комплекса: $AgBr$ (вольн.) ($K_1 = 1,6 \cdot 10^4$); $AgBr_2^-$ ($K_2 = 1,0 \cdot 10^3$); $AgBr_3^{2-}$ ($K_3 = 6 \cdot 10^3$); $AgBr_4^{3-}$ ($K_4 = 2$) (размерность K — моль⁻¹, дм³)

абсцисс из точек с $\bar{n} = 0,5; 1,5; 2,5$ и 3,5 и ступенчатые константы равны обратной величине концентрации свободных лигандов:

$$K_1 = \frac{1}{[L]_{\bar{n}=0,5}}; K_2 = \frac{1}{[L]_{\bar{n}=1,5}}; K_3 = \frac{1}{[L]_{\bar{n}=2,5}}; K_4 = \frac{1}{[L]_{\bar{n}=3,5}}$$

Однако для комплексов, например, $Ag(I) - Br^-$, для которых K_1/K_2 и K_2/K_3 равны всего 16, а $K_3/K_4 = 31$, кривая образования не дает отчетливых указаний на образование каких-либо промежуточных комплексов (рис. 3.10).

3.3. Диаграммы рМ — рН в комплексонометрии

Для построения диаграммы в комплексонометрии следует считать три кривые, учитывающие основные равновесия в растворе, а именно: участие иона металла в конкурирующих реакциях (с растворителем и лигандами, присутствующими в растворе), взаимодействие иона металла с индикатором, взаимодействие иона металла с ЭДТА.

Кривая 1. Зависимость рМ от рН в отсутствие индикатора и ЭДТА. Эту кривую рассчитывают исходя из начальной концентрации иона металла и величины α_M -коэффициента, характеризующего глубину протекания конкурирующей реакции:

$$[M] = \alpha_M c_M; \quad p[M] = -\lg c_M - \lg \alpha_M.$$

Например, если ионы металла образуют гидрококомплексы, то

$$1/\alpha_M = 1 + \beta_1 (K_w/[H^+]) + \beta_2 (K_w/[H^+])^2 + \dots \quad (3.7)$$

При протекании конкурирующей реакции с участием аниона слабой кислоты НА α_M -коэффициент можно рассчитать по формуле

$$1/\alpha_M = 1 + \beta_1 (K_a c_{HA}/[H^+]) + \beta_2 (K_a c_{HA}/[H^+])^2 + \dots \quad (3.8)$$

Оптимальным следует считать рН, при котором α_M -коэффициент близок к единице и зависимость рМ от рН в этом случае выражается прямой, параллельной оси абсцисс:

$$pM = -\lg c_M.$$

Кривая 2. Зависимость рМ от рН в присутствии индикатора, но в отсутствие ЭДТА и конкурирующих реакций. Металлохромные индикаторы, как правило, являются слабыми многоосновными кислотами ($H_n Ind$) поэтому равновесие комплексобразования описывается условной константой устойчивости

$$\beta_{MInd} = \beta_{MInd} \alpha_{Ind} = [MInd]/[M] c_{Ind}.$$

Для формы Ind α_{Ind} -коэффициент имеет вид

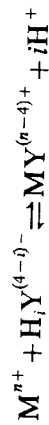
$$\alpha_{Ind} = \frac{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n}}{[H^+]^n + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + K_{a,1} K_{a,2} [H^+]^{n-2} + \dots + K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n}} \quad (3.9)$$

Если принять, что $[MInd] = c_{Ind}$ (т. е. 50% индикатора находится в свободной форме, а 50% — в виде комплекса с металлом), то

$$[M] = 1/\beta_{MInd} \alpha_{Ind},$$

$$pM = \lg \beta_{MInd} + \lg \alpha_{Ind}. \quad (3.10)$$

Кривая 3. Зависимость рМ от рН в присутствии ЭДТА. Для расчета кривой следует рассмотреть равновесие



и описать его условной константой устойчивости комплекса

$$\beta_{MY} = \beta_{MY} \alpha_Y = [MY]/([M] c_Y).$$

Для формы Y^{4-} α_Y -коэффициент можно рассчитать по формуле (1.9). Если добавлен 100%-ный избыток титранта, то $[MY] = c_Y$ и выражение для условной константы устойчивости упрощается

$$\beta_{MY} = 1/[M],$$

исходя

$$pM = \lg \beta_{MY} + \lg \alpha_Y. \quad (3.11)$$

Отчетливость перехода окраски индикатора в конечной точке титрования означает, что изменение окраски должно быть заметным при добавлении очень небольшого объема титранта. Для характеристики отчетливости перехода окраски можно использовать индексы Δ_1 и Δ_2 : Δ_1 характеризует устойчивость комплекса металла с индикатором, а Δ_2 — степень вытеснения индикатора из комплекса MInd титрантом. На диаграмме Δ_1 означает разность рМ между кривыми 2 и 1, а Δ_2 — разность рМ между кривыми 3 и 2. (Свидно, что в точке эквивалентности $\Delta_1 = \Delta_2$ при любом рН. Если $\Delta_1 > \Delta_2$ — точка эквивалентности не достигнута, раствор недотитрован, и, наоборот, если $\Delta_1 < \Delta_2$ — раствор перетитрован. Отсюда видно, что для уменьшения индикаторной погрешности желательны минимальные различия между индексами Δ_1 и Δ_2 .

Для того чтобы переход окраски был резким, отчетливым, необходимо, чтобы величины Δ_1 и Δ_2 были возможно большими. Оптимальной считается величина $\Delta_1 = \Delta_2 = 4$ единицы рМ (индикаторная погрешность при этом не превышает 0,1%). Увеличение Δ_1 или Δ_2 не даст заметного выигрыша. Уменьшение индексов до двух единиц рМ приводит к значительной погрешности. Однако, если индекс Δ_1 достаточно велик, можно использовать индикатор с низким индексом Δ_2 .

Пример 2. Постройте диаграмму рМ — рН и выберите оптимальное значение рН титрования 0,1000 М раствора хлорида магния 0,1000 М раствором ЭДТА с хромовым черным I.

Решение. Расчет кривых целесообразно провести для значений рН > 6. Это обусловлено кислотно-основными свойствами эриохромового черного I ($pK_{a,3} = 11,6$).

Рассчитываем кривую 1. Как известно, ион магния при определенном рН образует малорастворимый гидроксид $Mg(OH)_2$. Найдем рН начала образования гидроксида магния в 0,1000 М растворе хлорида магния:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{Mg(OH)_2}}{c_{Mg}}}$$

или

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [Mg(OH)_2]}{[Mg]} + 1,0 \cdot 10^{-14}}} = \frac{1,0 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{\frac{1,1 \cdot 10^{-11}}{0,10} + 1,0 \cdot 10^{-14}}}$$

Таким образом, до рН 9,0 кривая 1 параллельна оси абсцисс и

$$pM = -\lg c_{Mg} = -\lg 0,10 = 1,0.$$

Для расчета рМ при рН > 9,0 воспользуемся уравнением

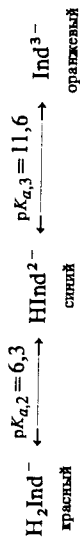
$$pM = pK_{Mg(OH)_2} + 2pH - 14 \cdot 2 = -\lg 1,1 \cdot 10^{-11} + 2pH - 28 = -17,0 + 2pH.$$

По полученному уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

$$\begin{aligned} pM: & 9,5; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0; \\ pM: & 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0. \end{aligned}$$

Строим кривую 1 (рис. 3.11).

Рассчитываем кривую 2. Эриохромовый черный Т диссоциирует по уравнению



Запишем выражение для α_{Ind}

$$\alpha_{Ind} = \frac{[H^+]^2 + 10^{-6,3} [H^+] + 10^{-11,6-6,3}}{10^{-11,6-6,3}}$$

и для расчета рМ применим формулу (3.10):

$$pM = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{Ind} = 1 \cdot 10^7 + \lg \alpha_{Ind} = 7,0 + \lg \alpha_{Ind}.$$

По полученному уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

pH	α	$\lg \alpha$	pM
6,0	$8,0 \cdot 10^{-7}$	-6,1	0,9
7,0	$2,1 \cdot 10^{-5}$	-4,7	2,3
8,0	$2,5 \cdot 10^{-4}$	-3,6	3,4
9,0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-2,6	4,4
9,5	$7,8 \cdot 10^{-3}$	-2,1	4,9
10,0	$2,4 \cdot 10^{-2}$	-2,1	5,4
11,0	$2,0 \cdot 10^{-1}$	-0,7	6,3
12,0	0,7	-0,1	6,9
13,0	1	0	7,0
14,0	1	0	7,0

Строим кривую 2 (рис. 3.11). При рН > 12 рМ не зависит от рН; доминирует одна форма индикатора (Ind³⁻). При рН < 7 комплекс MInd не образуется, поэтому точка эквивалентности рН 6,0 и рМ 0,9 на диаграмме не нанесена.

Рассчитываем кривую 3. Для расчета рМ используем уравнение (3.11):

$$pM = \lg \beta_{\text{табл}} + \lg \alpha_{\text{ЭДТА}} = \lg 4,9 \cdot 10^8 + \lg \alpha_{\text{ЭДТА}}.$$

Значения $\alpha_{\text{ЭДТА}}$ при различных рН приведены в Приложении.

По приведенному выше уравнению вычисляем рМ в зависимости от рН:

pH	α	$\lg \alpha$	pM
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	-4,6	4,1
7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	-3,3	5,4
8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-2,3	6,4
9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$	-1,3	7,4
9,5	$1,6 \cdot 10^{-1}$	-0,8	7,9
10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$	-0,5	8,2
11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$	-0,1	8,6
12,0	1	0	8,7
13,0	1	0	8,7
14,0	1	0	8,7

Строим кривую 3 (рис. 3.11). При рН > 9 доминирует одна форма ЭДТА и рМ не зависит от рН. Наносим на диаграмму области существования разных форм индикатора. Выбираем оптимальное значение рН.

Первое условие (отсутствие конкурирующих реакций) выполняется при рН < 9,0, пока не начал выпадать осадок гидроксида магния.

Второе условие (контрастность перехода окраски индикатора) выполняется в интервале рН 6,5 — 12,0; в этом интервале рН окраска переходит от красной в синюю. При рН < 6,5 изменения окраски не наблюдаются, так как и свободный индикатор, и комплекс окрашены в красный цвет. При рН > 12 переход окраски неконтрастен (красный → оранжевый).

Третье условие (отчетливость перехода окраски) выполняется при максимальных величинах Δ_1 и Δ_2 и минимальной разности $\Delta_2 - \Delta_1$.

Оставим таблицу значений Δ_1 и Δ_2 по данным таблиц расчета кривых 1, 2 и 3.

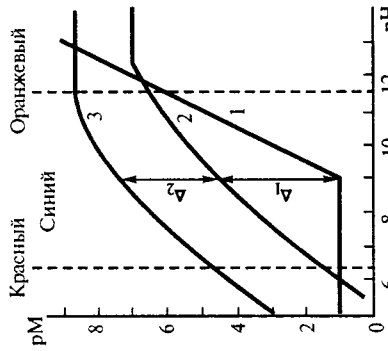


Рис. 3.11. Диаграмма рМ — рН. Титрование $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора хлорида магния $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором ЭДТА в присутствии эриохромового черного Т

pH	Δ_1	Δ_2	$\Delta_2 - \Delta_1$
7,0	1,3	3,1	1,8
8,0	2,4	3,0	0,6
9,0	3,4	3,0	0,4
9,5	2,9	3,0	0,1

Как видно, оптимальным следует признать значение pH 9,0; Δ_1 Δ_2 максимальны, а разность $\Delta_2 - \Delta_1$ минимальна. При pH < 9,0 разность увеличивается, т. е. индикаторная погрешность (отрицательная, поскольку раствор будет недотитрован) возрастает.

Таким образом, на основании анализа диаграммы оптимальным значением pH титрования хлорида магния раствором ЭДТА следует считать 9,0. Близкое к оптимальному значению pH обеспечивает буферный раствор с эквивалентными концентрациями аммиака и хлорида аммония.

3.4. Распределительная и концентрационно-логарифмическая диаграммы для окислительно-восстановительных систем

Распределительные диаграммы в данном случае представляю собой зависимость молярных долей окисленной и восстановленной форм от потенциала. Для построения диаграмм используют уравнение Нернста и условие постоянства суммарной концентрации окисленной и восстановленной форм (условие материального баланса). Пренебрегая ионной силой, имеем

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

$$[Ox] + [Red] = c.$$

Из уравнения Нернста следует, что

$$\frac{[Ox]}{[Red]} = 10^{\frac{(E_{Ox/Red} - E_{Ox/Red}^0)n}{0,058}}$$

Обозначим правую часть равенства q . Очевидно, что

$$\frac{[Ox]}{c - [Ox]} = q, \quad \frac{c - [Red]}{[Red]} = q.$$

Преобразуем равенства

$$[Ox] + q[Ox] = cq, \quad [Red]q + [Red] = c,$$

$$[Ox](1 + q) = cq, \quad [Red](1 + q) = c.$$

Обозначая молярные доли окисленной и восстановленной форм соответственно через α_{Ox} и α_{Red} , получаем

$$\alpha_{Ox} = \frac{[Ox]}{c} = \frac{q}{1 + q},$$

$$\alpha_{Red} = \frac{[Red]}{c} = \frac{1}{1 + q}.$$

Если в растворе протекают конкурирующие реакции с одной или несколькими формами, следует использовать величину реального потенциала вместо стандартного.

Пример 3. Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего $\alpha_{Fe^{3+}(II)}$ и $\alpha_{Fe^{2+}(II)}$, в интервале 0,50 — 1,00 В.

Решение. Запишем условие материального баланса

$$[Fe^{3+}] + [Fe^{2+}] = c.$$

$$E = 0,771$$

Приложение XIV находим $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771$ В. Вычисляем $q = 10^{\frac{0,058}{1} \frac{E - 0,771}{0,058}}$ и молярные доли железа (III) и железа (II). Результаты вычисления сведены в таблицу. По результатам построена диаграмма (рис. 3.12). Как видно, кривые пересекаются при $[Ox] = [Red] = 0,50$. Эта точка соответствует стандартному потенциалу системы (0,771 В). При $E > E^0$ в системе преобладает окисленная форма и, наоборот, при $E < E^0$ — восстановленная форма.

E, В	q	$\alpha_{Fe^{3+}}$	$\alpha_{Fe^{2+}}$
0,50	$10^{-4,7}$	0	100
0,55	$10^{-3,8}$	0	100
0,60	$10^{-2,9}$	0	100
0,65	$10^{-2,1}$	1	99
0,70	$10^{-1,2}$	6	94
0,75	$10^{-0,3}$	32	68
0,80	$10^{0,5}$	76	24
0,85	$10^{1,4}$	96	4
0,90	$10^{2,2}$	99	1
0,95	$10^{3,1}$	100	0
1,00	$10^{4,0}$	100	0

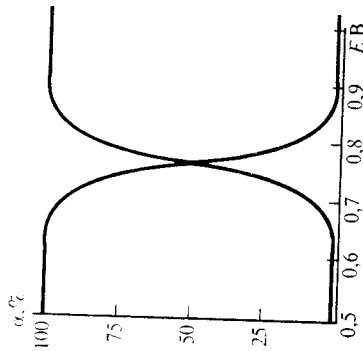


Рис. 3.12. Распределительная диаграмма для раствора, содержащего железо (III) и железо (II)

симось логарифма равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм от потенциала системы.

Для построения диаграмм используют уравнение Нернста. Уравнение материального баланса для окислительно-восстановительной системы можно записать следующим образом:

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = c.$$

Поэтому

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]}, \quad (3.12)$$

или

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{c - [\text{Red}]}. \quad (3.13)$$

1. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0$, тогда $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Следовательно,

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{2} c;$$

$$\lg [\text{Ox}] = \lg [\text{Red}] = \lg c - 0,3.$$

2. При $E_{\text{Ox/Red}} \gg E_{\text{Ox/Red}}^0$ доминирует окислительная форма, следовательно, можно принять, что $[\text{Ox}] = c$ и тогда зависимость $\lg [\text{Ox}]$ от E выражается уравнением

$$\lg [\text{Ox}] = \lg c \quad (\text{прямая с наклоном } 0). \quad (3.14)$$

По диаграмме можно оценить состояние системы при данном потенциале, т. е. найти графически молярные доли и равновесные концентрации окисленной и восстановленной форм.

Пример 4. Вычислите равновесные концентрации железа (III) и железа (II) в 0,10 М сульфате железа (II) при потенциале 0,83 В.

Решение. По диаграмме (см. рис. 3.12) находим $\alpha_{\text{Fe}^{3+}} = 15\%$, $\alpha_{\text{Fe}^{2+}} = 85\%$, следовательно,

$$[\text{Fe}^{3+}] = 0,85 \cdot 0,10 = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ М};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,15 \cdot 0,10 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Концентрационно-логарифмическая диаграмма позволяет провести приближенную оценку состояния системы и представляет собой зависимость логарифма равновесных концентраций окисленной и восстановленной форм от потенциала системы.

Для построения диаграмм используют уравнение Нернста. Уравнение материального баланса для окислительно-восстановительной системы можно записать следующим образом:

$$[\text{Ox}] + [\text{Red}] = c.$$

Поэтому

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]}, \quad (3.12)$$

или

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{0,058}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{c - [\text{Red}]}. \quad (3.13)$$

1. Пусть $E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0$, тогда $[\text{Ox}] = [\text{Red}]$. Следовательно,

$$[\text{Ox}] = [\text{Red}] = \frac{1}{2} c;$$

$$\lg [\text{Ox}] = \lg [\text{Red}] = \lg c - 0,3.$$

2. При $E_{\text{Ox/Red}} \gg E_{\text{Ox/Red}}^0$ доминирует окислительная форма, следовательно, можно принять, что $[\text{Ox}] = c$ и тогда зависимость $\lg [\text{Ox}]$ от E выражается уравнением

$$\lg [\text{Ox}] = \lg c \quad (\text{прямая с наклоном } 0). \quad (3.14)$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg [\text{Red}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (3.13):

$$\lg \frac{c - [\text{Red}]}{[\text{Red}]} = \frac{(E - E^0)n}{0,058}.$$

Поскольку $c \gg [\text{Red}]$, то

$$\lg \frac{c}{[\text{Red}]} = \lg c - \lg [\text{Red}] = \frac{(E - E^0)n}{0,058},$$

тогда

$$\lg [\text{Red}] = \lg c - \frac{(E - E^0)n}{0,058}. \quad (3.15)$$

3. При $E_{\text{Ox/Red}} \ll E_{\text{Ox/Red}}^0$ доминирует восстановительная форма, следовательно,

$$[\text{Red}] = c;$$

$$\lg [\text{Red}] = \lg c \quad (\text{прямая с наклоном } 0). \quad (3.16)$$

Для вывода уравнения зависимости $\lg [\text{Ox}]$ от E для этой области потенциалов воспользуемся уравнением (3.12):

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{c - [\text{Ox}]} = \frac{(E - E^0)n}{0,058}.$$

Поскольку $c \gg [\text{Ox}]$, то

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{c} = \lg [\text{Ox}] - \lg c = \frac{(E - E^0)n}{0,058};$$

$$\lg [\text{Ox}] = \lg c + \frac{(E - E^0)n}{0,058}. \quad (3.17)$$

Таким образом, для построения диаграммы проводят прямую, параллельную оси потенциалов на расстоянии $\lg c$. Наносят на эту прямую точку с абсциссой $E_{\text{Ox/Red}}^0$ и смещают ее вниз на 0,3 единицы (характеристическая точка). Вычисляют $\lg [\text{Red}]$ для самого высокого значения потенциала заданного интервала и $\lg [\text{Ox}]$ — для самого низкого. Наносят полученные точки на диаграмму и соединяют их с характеристической точкой и далее плавными линиями — с прямой, параллельной оси абсцисс.

Пример 5. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,1 М раствора железа (III) в интервале 0,50 — 1,00 В.

Решение. Проводим прямую линию, параллельную оси абсцисс на расстоянии 1 по оси ординат. Наносим характеристическую точку с координатами: по оси абсцисс +0,77 и по оси ординат -1,3.

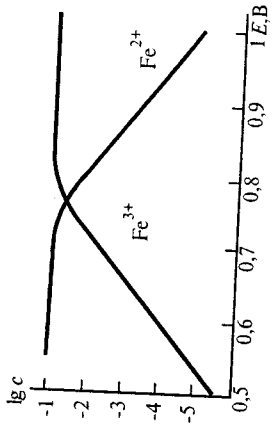


Рис. 3.13. Концентрационно-логарифмическая диаграмма для 0,10 М раствора железа (II)

Пример 6. Рассчитайте потенциал при содержании в растворе $8 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа (III) и $2 \cdot 10^{-2}$ М сульфата железа (II).
Решение. Суммарная концентрация железа в растворе равна 0,1 М, следовательно, можно использовать диаграмму на рис. 3.13: $\lg 2 \cdot 10^{-2} = -1,7$.
Находим по диаграмме потенциал $E = 0,80$ В.

Пример 7. Рассчитайте равновесные концентрации железа (III) и железа (II) в 0,1 М растворе железа (II) при потенциале 0,91 В.
Решение. По диаграмме (рис. 3.13) находим

$$\lg [\text{Fe}^{3+}] = -1,0, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{3+}] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ М;}$$

$$\lg [\text{Fe}^{2+}] = -3,4, \text{ следовательно, } [\text{Fe}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

3.5. Диаграммы E — pH

Потенциал окислительно-восстановительных реакций, в которых участвуют ионы водорода или гидроксид-ионы, зависит от pH. Для полуреакции



$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{H}^+}^m} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{H}^+}^m} - \frac{RTm}{nF} \text{pH.}$$

При равенстве активностей (или концентраций при $I \sim 0$) окисленной и восстановленной форм и при 28 °С

$$E_{\text{Ox/Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,058}{n} \lg a_{\text{H}^+}^m = E_{\text{Ox/Red}}^0 - \frac{m}{n} 0,058 \text{pH.} \quad (3.18)$$

Зависимость потенциала от pH можно изобразить графически в виде диаграмм E — pH. Диаграмма представляет собой ряд областей, разделенных прямыми линиями с определенными углами наклона. Каждая линия отвечает одной полуреакции, а область — той или иной форме системы. В областях, где потенциал не зависит от pH, линии раздела являются прямыми, параллельными оси абсцисс. В областях, где pH влияет на потенциал, линии раздела представляют собой прямые с углами наклона, равными $\frac{m}{n}$.

Вертикальные линии не связаны с окислительно-восстановительными процессами и разделяют области существования различных протонированных форм окислительно-восстановительной системы. Если в системе образуются малорастворимые продукты, вертикальные линии отвечают фазовым переходам и определяются растворимостью соединений.

Диаграммы позволяют установить области существования различных форм окислительно-восстановительной системы в определенной степени протонирования. Таким образом, диаграммы образуют окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства системы.

Диаграммы E — pH строят при определенной концентрации компонентов. При изменении концентраций границы областей меняются.

Пример 8. Постройте диаграмму E — pH для окислительно-восстановительной системы мышьяк (V) — мышьяк (III) при концентрациях компонентов, равных 0,1 М в интервале pH 0 — 12 (ионной силой пренебречь).

Решение. В растворе наряду с реакцией окисления — восстановления протекают реакции протонирования и депротонирования, характеризующиеся константами диссоциации мышьяковой и мышьяковистой кислот:

$$K_{a,1} = 6,4 \cdot 10^{-3} \quad (\text{p}K = 2,13);$$

$$K_{a,2} = 1,15 \cdot 10^{-7} \quad (\text{p}K = 6,94);$$

$$K_{a,3} = 3,16 \cdot 10^{-12} \quad (\text{p}K = 11,50);$$

$$K_{\text{HAsO}_2} = 5,00 \cdot 10^{-10} \quad (\text{p}K = 9,30).$$

Поэтому в зависимости от pH полуреакции окисления — восстановления следует изображать разными схемами.

Выведем уравнения прямых для полуреакций, протекающих в различных областях pH.

1. При pH < 2,19 доминируют H_3AsO_4 и HAsO_2 . Полуреакцию можно записать в следующем образом:

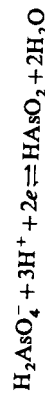


В таблицах находим $E^0_{\text{H}_2\text{AsO}_4/\text{HAsO}_4} = 0,56$ В. С помощью формулы (3.18) получаем искомое уравнение:

$$E = E^0_{\text{H}_2\text{AsO}_4/\text{HAsO}_4} - \frac{2}{2} \cdot 0,058 \text{pH} = 0,56 - 0,058 \text{pH}.$$

Это уравнение прямой с углом наклона 0,058 В, отсекающей на оси ординат отрезок равный 0,56 В.

2. В интервале pH 2,19 — 6,94 протекает реакция

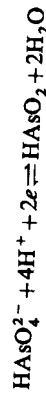


После подстановки в формулу (3.18) $E^0_{\text{H}_2\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2} = 0,67$ В имеем

$$E = E^0_{\text{H}_2\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2} - \frac{3}{2} \cdot 0,058 \text{pH} = 0,67 - 0,087 \text{pH}$$

(уравнение прямой с углом наклона 0,087 В).

3. В интервале pH 6,94 — 9,30 протекает реакция

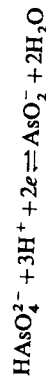


Подставляя $E^0_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2} = 0,88$ В в формулу (3.18), находим

$$E = E^0_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{HAsO}_2} - \frac{4}{2} \cdot 0,058 \text{pH} = 0,88 - 0,116 \text{pH}$$

(уравнение прямой с углом наклона 0,116 В).

4. В интервале pH 9,30 — 11,50 протекает реакция



Подставив в формулу (3.18) $E^0_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-} = 0,61$ В, получим

$$E = E^0_{\text{HAsO}_4^{2-}/\text{AsO}_2^-} - \frac{3}{2} \cdot 0,058 \text{pH} = 0,61 - 0,087 \text{pH}$$

(уравнение прямой с углом наклона 0,087 В).

По полученным уравнениям строим диаграмму (рис. 3.14). Проведя вертикальные линии через точки, ограничивающие начало и конец интервалов pH, получаем области существования той или иной формы окислительно-восстановительной системы. При низких значениях потенциалов в системе возможно образование твердой фазы (элементного мышьяка). Если бы имелись данные по растворимости мышьяка и As_2O_3 , можно было бы уточнить области существования HAsO_2 и AsO_2^- .

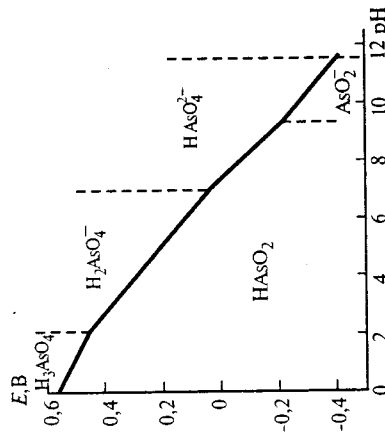
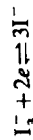


Рис. 3.14. Диаграмма E — pH для окислительно-восстановительной системы мышьяк (V) — мышьяк (III)

Пользуясь диаграммой, можно сделать заключение об оптимальных условиях использования арсенат-иона в качестве окислителя или арсенит-иона в качестве восстановителя.

Пример 9. При каких значениях pH арсенат-ион может окислять иодид-ион, а арсенит-ион — восстанавливать иод?

Решение. Кислотность раствора не влияет на потенциал полуреакции



иногда до pH 9, пока иод не начнет окисляться до гиповиодид-иона. Учитывая, что $E^0_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0,535$ В, по диаграмме находим: мышьяк (V) способен окислять иодид-ион при pH < 0,2, а мышьяк (III) — восстанавливать иод при pH > 0,2.

Задачи

1. Постройте распределительные диаграммы для растворов: а) уксусной кислоты; б) щавелевой кислоты; в) угольной кислоты; г) сернистой кислоты; д) винной кислоты; е) фосфорной кислоты; ж) мышьяковой кислоты; з) мышьяковистой кислоты; и) этилендиаминтетрауксусной кислоты; к) аммиака; л) гидразина.
2. Постройте концентрационно-логарифмические диаграммы для 0,10 М растворов соединений, указанных в задаче 1.
3. Найдите величины констант диссоциации кислот и оснований, указанных в задаче 1, пользуясь распределительными диаграммами.
4. Пользуясь распределительными диаграммами, найдите: а) молярные доли всех форм ЭДТА при pH 6,3; 8,2; 10,6; б) равновесные концентрации карбоната и гидрокарбоната при pH 9,2 в 0,1 М растворе карбоната натрия; в) концентрацию недиссоциированной

фосфорной кислоты в 0,01 М растворе фосфорной кислоты при рН 3,2.

5. По концентрационно-логарифмическим диаграммам найдите pH 0,10 М раствора винной кислоты; б) pH 0,10 М раствора щавелевой кислоты; в) равновесные концентрации всех форм в растворах, указанных в пунктах а) и б); г) равновесную концентрацию сульфит-иона при pH 8,2.

6. Постройте распределительные диаграммы для растворов комплексов: а) цианида меди (I); б) комплексоната магния; в) фторида хрома (III); г) оксалата магния; д) цианида ртути (II).

7. Постройте диаграммы областей доминирования для комплексов, указанных в задаче 6.

8. Постройте распределительную диаграмму для раствора, содержащего сульфаты церия (III) и церия (IV).

9. Постройте кривые образования и диссоциации всех соединений, указанных в задачах 1 и 6.

10. Постройте концентрационно-логарифмическую диаграмму для 0,10 М раствора сульфата церия (IV).

11. Постройте диаграмму $\text{pM} - \text{pH}$ и выберите оптимальное значение pH для титрования 0,10 М раствора хлорида кальция 0,10 М раствором ЭДТА в присутствии мурексида.

Вопросы

1. Назовите координаты характеристических точек на: а) распределительной; б) концентрационно-логарифмической диаграмме HA , H_2A , H_3A .

2. Как влияет сила кислоты на вид распределительной и концентрационно-логарифмической диаграмм?

3. Как влияет концентрация кислоты на вид распределительной и концентрационно-логарифмической диаграмм?

4. Как изменится вид распределительной диаграммы слабой кислоты HA при замене данного растворителя на растворитель с более выраженными: а) кислотными свойствами; б) основными свойствами?

5. Назовите (можно показать графически) отличия распределительных диаграмм для H_2A с $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$: а) $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-8}$; б) $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-5}$.

6. Назовите координаты точек с: а) максимальной; б) минимальной буферной емкостью на распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммах.

7. Какие выводы о виде кривых титрования кислоты H_2A с $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$: а) $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-7}$; б) $1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ можно сделать на основании вида их распределительных диаграмм?

8. Назовите координаты характеристических точек на распределительной диаграмме комплексов ML , ML_2 , ... ML_n .

9. Как изменится вид распределительной диаграммы с уменьшением или увеличением соотношения последовательных ступенчатых констант устойчивости?

10. Как влияет общая концентрация комплексообразователя на вид распределительной диаграммы?

11. Какую информацию можно получить из кривой образования или описывающей зависимость \bar{n} (функции образования) от концентрации свободного лиганда?

12. Можно ли с помощью кривой образования идентифицировать образующиеся комплексы и оценить константу устойчивости?

13. Как влияет на форму кривой образования комплексов изменение pH раствора?

14. Назовите координаты характеристической точки на распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммах для окислительно-восстановительных систем.

15. Назовите координаты точек с максимальной и минимальной буферной емкостью на распределительной и концентрационно-логарифмической диаграммах для окислительно-восстановительных систем.

16. Как по диаграмме $\text{pM} - \text{pH}$ в комплексонометрии можно выбрать оптимальную область pH для металлохромного индикатора?

17. Можно ли, пользуясь диаграммой $E - \text{pH}$, установить области существования различных форм окислительно-восстановительной системы в определенной степени протонирования?

Глава 4. Равновесие в системе осадок — раствор. Гравиметрический метод анализа

4.1. Равновесие в системе осадок — раствор

Термодинамическая константа равновесия осадок — раствор называется термодинамическим произведением растворимости K_s^0 и выражается через активности ионов, например для соединения $A_m B_n$

$$K_s^0 = a_A^m a_B^n \quad (4.1)$$

В реальных системах вместо активностей используют концентрации: равновесные $[A] = a_A / \gamma_A$ и общие аналитические $c_A = [A] / \alpha_A$. Равновесия в подобных системах описываются концентрационными произведениями растворимости:

$$\text{реальным } K_s = [A]^m [B]^n \quad (4.2)$$

($I \neq 0$, конкурирующие реакции отсутствуют)

$$\text{и условным } K_s = c_A^m c_B^n \quad (4.3)$$

(протекают конкурирующие реакции)

Связь между этими тремя величинами можно выразить формулами:

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n} \quad (4.4)$$

$$K_s = \frac{K_s^0}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_s^0}{\alpha_A^m \alpha_B^n \gamma_A^m \gamma_B^n} \quad (4.5)$$

Растворимость осадка $A_m B_n$ представляет собой общую концентрацию вещества в его насыщенном растворе, т.е. складывается из

концентраций всех форм, в которых данное вещество присутствует в растворе (сольватированные ионы осадка, продукты их конкурирующих реакций, ассоциаты, нейтральные молекулы).

Если в 1 л раствора перешло s моль осадка $A_m B_n$, то общая концентрация ионов А и В равна $c_A = ms$ и $c_B = ns$. Тогда растворимость осадка рассчитывают по формуле:

$$s = \frac{1}{m+n} \sqrt[n]{\frac{K_s}{m^m n^n}} \quad (4.6)$$

При увеличении концентрации одноименного иона растворимость осадка понижается (эффект одноименного иона). В присутствии избытка одноименного иона А имеем:

$$s = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K_s}{(c_A)^m}} \quad (4.7)$$

Аналогично в присутствии иона В:

$$s = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K_s}{(c_B)^n}} \quad (4.8)$$

Однако очень большой избыток одноименного иона может вызвать повышение растворимости осадка, во-первых, вследствие солевого эффекта (увеличения ионной силы), во-вторых, из-за химических взаимодействий с образованием растворимых комплексных соединений.

Если $\alpha_A = \alpha_B = 1$, то вместо K_s рассчитываем K_s , по формуле (4.4), а вместо общих c_A и c_B используем равновесные концентрации ионов [А] и [В] [см. формулы (4.7) и (4.8)]. Если $I \rightarrow 0$, γ_A и $\gamma_B = 1$, то можно использовать табличное значение K_s^0 .

Составляющая растворимости, обусловленная наличием нейтральных молекул $A_m B_n$ — молекулярная растворимость, для данных температуры, давления и растворителя есть величина постоянная и не зависящая (в отличие от ионной растворимости) от концентрации одноименного иона:

$$A_m B_n (\text{тв}) \rightleftharpoons A_m B_n (p-p), \quad (4.9)$$

$$K_0 = [A_m B_n (p-p)] = s_0. \quad (4.10)$$

Так, для малорастворимого комплекса состава АВ:

$$K_0 = s_0 = \beta K_s, \text{ где } \beta = \frac{[AB]}{[A][B]}, K_s = [A][B].$$

Аналогично для малорастворимой кислоты HA:

$$K_0 = s_0 = K_s/K_a.$$

Общая растворимость для не полностью диссоциирующего малорастворимого электролита АВ (в отсутствие конкурирующих реакций и избытка одноименных ионов) складывается из ионной и молекулярной растворимости и может быть представлена выражением: $s = \sqrt{K_s + s_0}$.

В присутствии одноименного иона, например В, общая растворимость осадка АВ равна

$$s = s_0 + \frac{K_s}{[B]}.$$

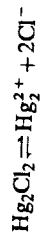
Если в растворе помимо комплекса АВ образуются заряженные комплексы, содержащие два и более лигандов АВ₂, АВ₃ и т. д. (для простоты опустим заряды), то общая растворимость равна:

$$s = \frac{K_s}{[B]} + s_0 + s_0 K_2 [B] + s_0 K_2 K_3 [B]^2 + s_0 K_2 K_3 K_4 [B]^3 + \dots,$$

где K_n — ступенчатые константы устойчивости комплексов.

Пример 1. В 100 мл 0,01 М HNO₃ растворяется 4,0 · 10⁻⁵ г Hg₂Cl₂. Рассчитайте мол. массу: (Hg₂Cl₂) 472,09; (Hg) 200,59.

Решение. 1) В 1 л 0,01 М HNO₃ растворяется $\frac{4,0 \cdot 10^{-5}}{0,1} = 4,0 \cdot 10^{-4}$ г Hg₂Cl₂. В насыщенном растворе Hg₂Cl₂ существует равновесие:



Рассчитаем растворимость:

$$s = [\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{4,0 \cdot 10^{-4}}{472,09} = 8,47 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

В соответствии с уравнением реакции

$$[\text{Cl}^-] = 2 [\text{Hg}_2^{2+}] = 1,69 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Величина ионной силы раствора в 0,01 М HNO₃ равна концентрации этого раствора: $I = 0,01$. В Приложении VI для указанной ионной силы находим коэффициенты активности: $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,899$; $\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0,66$.

Ичисляем:

$$K_0^0 = [\text{Hg}_2^{2+}][\text{Cl}^-]^2 \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = (s)^2 \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} \gamma_{\text{Cl}^-}^2 = 4 \cdot (8,47 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 0,66 \cdot (0,899)^2 = 1,3 \cdot 10^{-16}.$$

2) Ионная сила раствора в присутствии 0,001 М HCl будет равна: $I = 0,001$. Этому значению ионной силы соответствуют коэффициенты активности: $\gamma_{\text{Cl}^-} = 0,964$; $\gamma_{\text{Hg}_2^{2+}} = 0,867$. Вычисляем реальное произведение растворимости:

$$K_s = \frac{K_0^0}{\gamma_{\text{Cl}^-}^2 \gamma_{\text{Hg}_2^{2+}}} = \frac{1,3 \cdot 10^{-16}}{(0,964)^2 \cdot 0,867} = 1,5 \cdot 10^{-16}.$$

Равновесная концентрация Cl⁻-ионов будет складываться из удвоенной растворимости и концентрации Cl⁻-ионов из HCl: $[\text{Cl}^-] = 2s + 0,001$. Первым слагаемым можно пренебречь, тогда имеем:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-16}}{(10^{-3})^2} = 1,5 \cdot 10^{-12} \text{ М.}$$

Рассчитаем концентрацию ртути (г/л):

$$c_{\text{Hg}} = 2 \cdot 1,5 \cdot 10^{-12} \cdot 200,59 = 6,02 \cdot 10^{-10} \text{ г/л.}$$

Пример 2. Рассчитайте растворимость иодата свинца в 0,1 М растворе ацетата натрия. Влиянием ионной силы пренебречь.

Решение. Запишем выражение константы основности ацетат-иона:

$$K_b, \text{CH}_3\text{COO}^- = \frac{K_w}{K_a, \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,71 \cdot 10^{-10} \text{ М.}$$

Равновесную концентрацию гидроксид-ионов в растворе находим по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b} = \sqrt{5,71 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,55 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Рассчитаем молярную долю ионов свинца с учетом их участия в конкурирующих реакциях комплексобразования. Для этого запишем уравнение материального баланса:



или

$$c_{\text{Pb}} = [\text{Pb}^{2+}] (1 + \beta_1 \text{Ac} + \beta_2 [\text{Ac}]^2 + \beta_3 [\text{Ac}]^3 + \beta_4 [\text{Ac}]^4 + \beta_1 [\text{OH}] + \beta_2 [\text{OH}]^2 + \beta_3 [\text{OH}]^3).$$

В Приложении XI находим для ацетатных комплексов свинца:

$$\beta_1 = 3,3 \cdot 10^2; \beta_2 = 8,9 \cdot 10^3; \beta_3 = 2,5 \cdot 10^6; \beta_4 = 3,2 \cdot 10^8;$$

для гидроксокомплексов свинца:

$$\beta_1 = 7,9 \cdot 10^6; \beta_2 = 6,3 \cdot 10^{10}; \beta_3 = 2,0 \cdot 10^{11}.$$

Молярная доля ионов свинца составляет:

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{c_{\text{Pb}}} = \frac{1}{1 + 3,3 \cdot 10^2 \cdot 10^{-1} + 8,9 \cdot 10^3 \cdot 10^{-2} + 2,5 \cdot 10^6 \cdot 10^{-3} + 3,2 \cdot 10^8 \cdot 10^{-4} + 7,9 \cdot 10^6 \cdot 7,55 \cdot 10^{-6} + 6,3 \cdot 10^{10} (7,55 \cdot 10^{-6})^2 + 2,0 \cdot 10^{11} (7,55 \cdot 10^{-6})^3} = 2,9 \cdot 10^{-5}$$

Условное произведение растворимости иодата свинца равно (K_s^0 находим в Приложении XV):

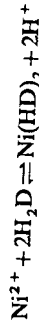
$$K_{\text{Pb}(\text{IO}_3)_2}^0 = \frac{K_s^0}{\alpha_{\text{Pb}}} = \frac{3,2 \cdot 10^{-13}}{2,9 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^{-8}$$

Растворимость $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ можно рассчитать по формуле:

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-8}}{4}} = 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Пример 3. Какова общая и молекулярная растворимость диметилглиоксимата никеля при pH 5,00 в присутствии $3,0 \cdot 10^{-3}$ М избытка реагента. Ионную силу принять равной нулю.

Решение. Запишем уравнение реакции комплексообразования:



Молекулярная растворимость равна равновесной концентрации диметилглиоксимата никеля (значения K_s^0 и β этого соединения берем из Приложений XI и XV)

$$s_0 = [\text{Ni}(\text{HD})_2] = K_s^0 \beta = 4,3 \cdot 10^{-24} \cdot 2,2 \cdot 10^{17} = 9,46 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Выразим ионную растворимость (с учетом избытка реагента):

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{K_s^0}{\alpha_{\text{HD}}^2 \cdot c_{\text{H}_2\text{D}}^2}$$

Рассчитаем молярную долю иона HD^- (величину K_a для диметилглиоксима находим в Приложении VIII)

$$\alpha_{\text{HD}^-} = \frac{K_a}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{2,6 \cdot 10^{-11}}{10^{-5} + 2,6 \cdot 10^{-11}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$$

подставим это значение в выражение для ионной растворимости:

$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{4,3 \cdot 10^{-24}}{(2,6 \cdot 10^{-6})^2 \cdot (3 \cdot 10^{-3})^2} = 7,0 \cdot 10^{-8} \text{ М.}$$

Общая растворимость диметилглиоксимата никеля складывается из молекулярной и ионной:

$$s = s_0 + [\text{Ni}^{2+}] = 9,46 \cdot 10^{-7} + 7,0 \cdot 10^{-8} = 1,02 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

Задачи

- В 200 мл насыщенного раствора Hg_2SO_4 , подкисленного 0,001 М HNO_3 для предотвращения образования гидросульфидов ртути, содержится 0,0765 г ионов ртути. Вычислите растворимость Hg_2SO_4 в присутствии 0,0100 М $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ и 0,02 М HNO_3 . Мол. масса (Hg) 200,59. *Ответ:* $2,6 \cdot 10^{-4}$ М.
- К насыщенному раствору BaF_2 прибавили равный объем раствора CaCl_2 , содержащего 0,0440 г соли в 1 литре. Выпадет ли осадок CaF_2 ? Ионной силой пренебречь. Мол. масса (CaCl_2) 110,98. *Ответ:* осадок выпадет.
- Насыщенный раствор $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ разбавили в 5 раз и смешали с равным объемом раствора $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащим 0,0670 г соли в 1 литре. Выпадет ли осадок BaC_2O_4 ? Ионной силой пренебречь. Мол. масса ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 134,0. *Ответ:* осадок не выпадет.
- К раствору, содержащему 0,01753 г NaCl в 1 литре, прибавили равный объем раствора Ag_2SO_4 , полученного десятикратным разбавлением насыщенного раствора. Выпадет ли осадок? Ионной силой раствора пренебречь. Мол. масса 58,45. *Ответ:* осадок выпадет.
- Во сколько раз изменится растворимость $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии 0,1 М NH_3 по сравнению с насыщенным водным раствором. Ионной силой пренебречь. *Ответ:* уменьшится в 16 раз.
- Во сколько раз изменится растворимость BaSO_4 в: а) 0,1 М растворе BaCl_2 ; б) 0,1 М CuCl_2 по сравнению с насыщенным водным раствором. *Ответ:* а) понизится в $1,6 \cdot 10^3$ раз; б) повысится в 2,5 раза.
- Во сколько раз изменится растворимость $\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$ в: а) 0,1 М растворе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; б) 0,1 М растворе NaIO_3 по сравнению с насыщенным водным раствором? *Ответ:* а) понизится \approx в 5 раз; б) понизится в 130 раз.
- Во сколько раз понизится растворимость $\text{La}(\text{IO}_3)_3$ в: а) 0,1 М растворе $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; б) 0,1 М растворе NaIO_3 по сравнению с насыщенным водным раствором. Ионной силой пренебречь. *Ответ:* а) в 4,6 раза; б) в 10^5 раз.
- Рассчитайте pH начала осаждения и pH полного осаждения гидроксида магния из 0,1000 М раствора хлорида магния. Ионной силой пренебречь. *Ответ:* а) pH 9,1; б) pH 11,6.
- Сколько граммов NaBr необходимо добавить к 50,0 мл 0,0100 М AgNO_3 в 0,5 М растворе аммиака, чтобы выпал осадок AgBr ? *Ответ:* $1,0 \cdot 10^{-3}$ г.
- Какова должна быть равновесная концентрация NH_3 , чтобы растворить 0,0035 моль твердого AgCl в 200 мл водного раствора аммиака? *Ответ:* 0,32 М.

12. Рассчитайте растворимость PbI_2 в растворе, содержащем $0,10 \text{ M HI}$. Влиянием ионной силы раствора пренебречь. *Ответ:* $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

13. Рассчитайте растворимость $Co_3(PO_4)_2$ в буферном растворе, содержащем $0,10 \text{ M NH}_3$ и $0,18 \text{ M NH}_4Cl$. Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

14. Рассчитайте растворимость HgS в растворе, содержащем $0,10 \text{ M KI}$ и $0,10 \text{ M HI}$. Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

15. Рассчитайте растворимость Ag_2S в буферном растворе, содержащем $0,100 \text{ M KCN}$ и $0,154 \text{ M HCN}$. Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $3,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

16. Рассчитайте растворимость $Cu_3(AsO_4)_2$ в буферном растворе, содержащем $0,001 \text{ M NH}_3$ и $0,180 \text{ M NH}_4Cl$. Влиянием ионной силы пренебречь. *Ответ:* $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

17. Рассчитайте общую и молекулярную растворимость CuC_2O_4 в воде и в $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M Na}_2C_2O_4$. Изобразите графически зависимость растворимости от концентрации $C_2O_4^{2-}$ -ионов в координатах ps — pc_{Co} . Ионной силой, образованием гидросокомплексов и других комплексных форм пренебречь. *Ответ:* а) $0,115 \text{ M}$; б) $0,173 \text{ M}$.

18. Рассчитайте общую и молекулярную растворимость $AgCl$ в воде и в $0,0100 \text{ M AgNO}_3$. Графически изобразите зависимость растворимости $AgCl$ от концентрации $AgNO_3$ в координатах ps — pc_{AgNO_3} в интервале ps 5 — 1. *Ответ:* а) $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; б) $2,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$.

19. Растворимость KCl в ледяной CH_3COOH при $30^\circ C$ составляет $0,0310 \text{ M}$, а константа его диссоциации $K_d = 1,3 \cdot 10^{-7}$. Рассчитайте молекулярную растворимость и $K_{с,ксл}$ в этих условиях. *Ответ:* $s_0 = 0,031 \text{ M}$; $K_s^0 = 4,0 \cdot 10^{-9}$.

20. В каком случае можно пренебречь молекулярной растворимостью хлорида серебра: а) в насыщенном водном растворе; б) в присутствии $0,0100 \text{ M}$ избытка Ag^+ ? *Ответ:* а) можно пренебречь; б) нельзя пренебречь.

21. Можно ли пренебречь молекулярной растворимостью соединения AB в воде, если $K_s^0 = 1,0 \cdot 10^{-10}$, а константа диссоциации K_d равна: а) $1,0 \cdot 10^{-4}$; б) $1,0 \cdot 10^{-8}$? Оцените вклад молекулярной растворимости в общую растворимость. *Ответ:* а) нельзя пренебречь, вклад $\approx 9\%$; б) нельзя, вклад $\approx 100\%$.

22. Растворимость бензойной кислоты в насыщенном растворе при $25^\circ C$ равна $0,0240 \text{ M}$ и $K_s = 1,4 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте константу диссоциации бензойной кислоты. *Ответ:* $K_a = 6,1 \cdot 10^{-5}$.

23. Какова общая и молекулярная растворимость оксихинолина железа при pH 4,00 в присутствии $0,0100 \text{ M}$ избытка 8-оксихинолина. Примите $\gamma = 1$. *Ответ:* а) $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$; б) $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ M}$.

24. Раствор содержит $0,010 \text{ M Br}^-$ и $0,003 \text{ M I}^-$. Показать расчетом: а) возможно ли количественное разделение обоих ионов осаждением их $AgNO_3$; б) какова относительная погрешность разделения этих ионов, если считать разделение количественным при снижении исходной концентрации до $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; в) какой ион начнет осаждаться первым. *Ответ:* а) да; б) $5,5\%$; в) иодид-ион.

25. Рассчитайте интервал концентрации ионов водорода, в котором можно разделить ионы $Fe(II)$ и $Cd(II)$ в насыщенном растворе H_2S ($c = 0,1 \text{ M}$), если исходная концентрация каждого иона $0,010 \text{ M}$ и понижение концентрации до $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ соответствует количественному удалению иона. *Ответ:* $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ --- } 2,4 \text{ M}$.

Вопросы

1. Как связаны термодинамическое (K_s^0), реальное (K_s) и условное (K_s') произведения растворимости?

2. Какие факторы влияют на растворимость осадков? Ответ мотивируйте формулами.

3. Укажите последовательность выпадения иодидов при добавлении KI к эквимольярной смеси нитратов свинца и висмута, содержащей по $0,1 \text{ M}$ солей.

$$K_{с,рбл}^0 = 1,1 \cdot 10^{-9}; K_{с,вбл}^0 = 8,0 \cdot 10^{-19}$$

4. Изобразите на одном рисунке влияние концентрации ионов Ag^+ и Cl^- на растворимость $AgCl$. Ответ мотивируйте формулами.

5. Какой осадок более растворим: $AgIO_3$ или $La(IO_3)_3$?

$$K_{с,AgIO_3}^0 = 3,0 \cdot 10^{-8}; K_{с,La(IO_3)_3}^0 = 6,2 \cdot 10^{-12}$$

6. Сформулируйте условия образования и растворения осадков. Ответ мотивируйте формулами.

7. Что такое ионная (s) и молекулярная (s_0) растворимость? Какие факторы влияют на величину s и s_0 ?

8. Как влияет присутствие одноименного иона на ионную и молекулярную растворимость? Ответ мотивируйте формулами.

9. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя? Ответ мотивируйте формулами.

10. Как связаны растворимость и произведение растворимости? Приведите вывод соответствующих формул.

11. Повысится или понизится растворимость AgI в присутствии: а) $0,1 \text{ M NaI}$; б) $0,1 \text{ M NaNO}_3$? Ответ мотивируйте формулами.

12. Растворимость каких соединений зависит от кислотности раствора и почему: $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$, ZnS , $BaSO_4$, $AgCl$? Ответ мотивируйте формулами.

13. Как влияет на растворимость малорастворимых электролитов введение в их раствор посторонних сильных электролитов? Ответ мотивируйте формулами.

14. Сформулируйте правило произведения растворимости.
15. От каких факторов зависит растворимость малорастворимых солей слабых кислот? Сформулируйте условия растворения таких осадков.

16. Как меняется растворимость малорастворимых электролитов при введении в их раствор сильных электролитов с одноименным ионом? Ответ мотивируйте формулами.
17. Выведите формулу для расчета растворимости соединения A_mB_n .

18. Каковы причины растворимости малорастворимых соединений в кислотах и щелочах? Ответ мотивируйте формулами.
19. Соединения $Mn(OH)_2$ и $CoCO_3$ имеют близкие значения произведения растворимости. Одинакова ли их растворимость?

20. При какой величине pH раствора (3,0; 5,0; 7,0; 9,0) растворимость ZnS будет максимальной (минимальна)?
21. В каком растворе осаждение ионов бария дихроматом будет наиболее полным: а) 0,2 М CH_3COOH ; б) 0,2 М HCl ; в) 0,2 М CH_3COONa ?

22. Какое значение pH раствора (7,0 или 10,0) обеспечивает лучшую растворимость $Mg(OH)_2$?
23. Произведение растворимости $BaCrO_4$ на четыре порядка выше соответствующей константы для $PbCrO_4$. Почему хромат бария, в отличие от хромата свинца, не растворяется в гидроксиде натрия?

24. В каком растворе растворимость $Mg(OH)_2$ наибольшая (наименьшая): а) H_2O ; б) 0,1 М NH_3 ; в) 0,1 М NH_4Cl ; г) 0,1 М HCl ?
25. Величины произведения растворимости соединений CaC_2O_4 и $CaCO_3$ близки между собой. Почему первое соединение, в отличие от второго, не растворяется в разбавленной уксусной кислоте?

4.2. Гравиметрические методы

Гравиметрическое определение методом осаждения состоит из нескольких этапов:

- 1) осаждение соединения в виде осаждаемой формы;
- 2) фильтрование полученной смеси для отделения осадка;
- 3) промывание осадка для удаления адсорбированных примесей;
- 4) высушивание или прокалывание для превращения осадка в гравиметрическую форму;
- 5) взвешивание полученного соединения;
- 6) вычисление результатов определения.

Реже в ходе гравиметрического анализа определяемое вещество ионяют в виде летучего соединения (метод отгонки).

На некоторых этапах определения необходимо проведение расчетов с достаточной высокой точностью, на других стадиях вычисления могут иметь приближенный характер, например, расчет величины навески, количества осадителя, объема промывной жидкости.

Отношение молярной массы определяемого компонента к молярной массе гравиметрической формы называют *гравиметрическим фактором*:

$$F = \frac{a \cdot \text{Мол. масса определяемого компонента}}{b \cdot \text{Мол. масса гравиметрической формы}}$$

где a и b — коэффициенты, обеспечивающие равенство числа молей определяемого компонента в числителе и знаменателе.

Желательно, чтобы значение F было мало (для снижения относительной погрешности результата определения нужного компонента).

Гравиметрический фактор можно рассчитать и в тех случаях, когда определяемый компонент не входит в состав гравиметрической формы, если известны стехиометрические соотношения между соединениями.

Масса гравиметрической формы зависит от погрешности весов, а также от массы осаждаемой формы. Погрешность аналитических весов составляет $1 \cdot 10^{-4}$ г. Относительная погрешность гравиметрического определения должна быть не более 0,1%, поэтому величина погрешности весов не должна превышать 0,1% от минимальной массы гравиметрической формы m (г). Тогда имеем:

$$m \geq \frac{1 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} \cdot 100 \text{ или } m \geq 0,1.$$

В свою очередь, масса осаждаемой формы определяется структурой осадка, размерами воронки для фильтрования и тигля для прокалывания осадка. Выбор оптимальной массы осаждаемой формы и оценка массы гравиметрической формы могут быть проведены на основании следующих сведений:

Тип осадка	Масса осаждаемой формы, г
Аморфный ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ и т. п.), скрытокристаллический	0,07 — 0,1
Кристаллический, легкий ($CaCO_3$ и т. п.)	0,1 — 0,15
Кристаллический, тяжелый ($BaSO_4$ и т. п.)	0,2 — 0,4
Кристаллический, очень тяжелый ($PbSO_4$, $AgCl$ и т. п.)	$\leq 0,5$

Величина навески анализируемой пробы зависит от массы гравиметрической формы, массовой доли определяемого компонента, содержания его в гравиметрической форме и точности взвешивания. Расчет величины навески (для проведения единичного определения) можно провести по формуле:

$$p = \frac{mF}{w} \cdot 100,$$

где p — величина навески, г; m — масса гравиметрической формы, г; F — гравиметрический фактор; w — массовая доля выделяемого компонента, %.

Искомую массу определяемого компонента $m_{\text{опр}}$ (г) можно считать по формуле:

$$m_{\text{опр}} = mF.$$

Если необходимо найти массовую долю (%) определяемого компонента, массу его делят на массу навески p , взятой для данного определения, и умножают на 100:

$$\omega, \% = \frac{m_{\text{опр}}}{p} \cdot 100 = \frac{mF}{p} \cdot 100.$$

На основании данных гравиметрического элементного анализа может быть также установлена формула анализируемого соединения.

Осаждение считают количественным, если концентрация определяемого компонента в растворе не превышает 10^{-6} М и остаточное количество осаждаемого вещества не выходит за пределы точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г). Для более полного выделения осаждаемого компонента вводят избыток осадителя по сравнению с величиной, рассчитанной согласно стехиометрии реакции.

Количество осадителя определяется растворимостью осадимой формы и летучестью осадителя: если он летучий, рекомендуются использовать двукратный избыток осадителя, для нелетучего осадителя рекомендуется 30%-ный избыток.

Для удаления адсорбированных примесей осадки промывают. Крупнокристаллические легко фильтрующиеся осадки промывают. Растворимостью промывают водой, кристаллические осадки с высокой растворимостью — раствором такого электролита, который имеет одноименный ион. Аморфные и скрытокристаллические легко пептизирующиеся осадки промывают раствором электролита, например, нитрата или хлорида аммония, которые при прокаливании осадка улетучиваются.

При этом во всех случаях более эффективно многократное промывание небольшими порциями, чем при меньшем числе раз большими порциями при одном и том же объеме промывной жидкости.

Концентрацию c_n отмываемого вещества в объеме V_0 промывной жидкости, остающейся в осадке и не стекающей через фильтр, после n -го промывания можно рассчитать по формуле:

$$c_n = c_0 \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right)^n,$$

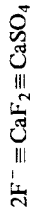
где c_0 — начальная концентрация отмываемого вещества, г/мл; V — объем каждой очередной порции промывной жидкости, мл; V_0 — объем жидкости, удерживаемой осадком.

Приведенная формула позволяет также оценить общий объем промывной жидкости. Эту зависимость можно использовать только для ориентировочного расчета, поскольку на самом деле осадок следует отмывать не только от посторонних веществ, находящихся и смачивающей жидкости, но также и от адсорбированных веществ.

Зная состав промывной жидкости и произведение растворимости осадка, можно оценить потери при промывании осадка за счет растворимости.

Пример 1. Вычислите гравиметрический фактор при определении фторид-иона по схеме: $F^- \rightarrow CaF_2 \rightarrow CaSO_4$. Ат. масса (F) 19,0; мол. масса: (CaF_2) 78,08; $(CaSO_4)$ 136,14.

Решение. Находим стехиометрические соотношения между соединениями схемы:



$$F = \frac{2 \text{ ат. массы } F}{\text{ мол. масса } CaSO_4} = \frac{38,00}{136,14} = 0,2791.$$

Пример 2. Рассчитайте навеску типографского сплава для определения свинца в виде $PbSO_4$, если его содержание составляет 70,0%. Гравиметрический фактор $F_{Pb} = 0,6832$.

Решение. Сульфат свинца — кристаллический, очень тяжелый осадок, поэтому проводим расчет, принимая массу осаждаемой формы равной 0,5 г. Гравиметрическая и осаждаемая форма в данном случае совпадают, поэтому полагаем $m = 0,5$ г. Рассчитываем величину навески (г):

$$p = \frac{0,5 \cdot 0,6834}{0,70} = 0,4881.$$

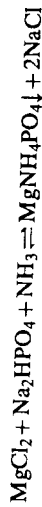
Пример 3. Какую навеску зерна следует взять для определения влажности, если допустимое содержание влаги в зерне не должно превышать 5%?

Решение. Минимальная потеря массы при высушивании не должна быть меньше 0,1 г, что соответствует 5% от навески, значит

$$p = \frac{0,1}{5} \cdot 100 \geq 2 \text{ г.}$$

Пример 4. Сколько мл 0,1 М раствора Na_2HPO_4 нужно для осаждения магния в виде MgNH_4PO_4 из 150 мл 0,0500 М раствора MgCl_2 ?

Решение. Записываем уравнение реакции осаждения



из которого видно, что на 1 моль MgCl_2 расходуется 1 моль Na_2HPO_4 . Рассчитываем количество хлорида магния в растворе:

$$n(\text{MgCl}_2) = \frac{0,05 \cdot 150}{1000} = 0,0075 \text{ моль.}$$

Вычисляем объем раствора гидрофосфата натрия, в котором содержится 0,0075 моль этого осадителя: $V = 0,0075/0,1 = 0,075$ л или 75 мл.

Учитывая необходимый избыток осадителя (30%), находим:

$$V = \frac{75 \cdot 130}{100} = 97,5 \text{ мл.}$$

Пример 5. Если общий объем промывной жидкости 100 мл и $V_0 = 1$ мл, считайте соотношение c_n/c_0 при промывании осадка: а) 25 мл; б) 10 мл.

Решение.

$$\text{а) } \frac{c_n}{c_0} = \left(\frac{1}{1+25} \right)^4 = 2,1 \cdot 10^{-6},$$

$$\text{б) } \frac{c_n}{c_0} = \left(\frac{1}{1+10} \right)^{10} = 3,9 \cdot 10^{-11}.$$

Пример 6. Оцените концентрацию посторонних примесей, оставшихся в осадке сульфата бария после его промывания 150 мл воды порциями по 15 мл и по 30 мл. Исходная концентрация примесей равна $5 \cdot 10^{-3}$ М, объем воды, удерживаемой осадком, составляет 1 мл.

Решение. Рассчитываем концентрацию примесей в осадке после промывания его десятью порциями воды по 15 мл:

$$c = \left(\frac{1}{1+15} \right)^{10} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 9,1 \cdot 10^{-13} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 4,6 \cdot 10^{-15} \text{ М;}$$

и после промывания осадка пятью порциями воды по 30 мл

$$c = \left(\frac{1}{1+30} \right)^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 3,4 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

видно, что 10-кратное промывание порциями меньшего объема эффективнее, чем 5-кратное промывание порциями, большими по объему.

Пример 7. Рассчитайте массовую долю (%) потерь, если при промывании осадка BaSO_4 массой 0,4500 г использовали 220 мл воды. $K_s(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$, мол. масса BaSO_4 233,39.

Решение. Вычисляем растворимость осадка, предположив, что при его промывании образуются насыщенный раствор и считая, что $\gamma = 1$

$$s = \sqrt{K_s^0} = \sqrt{1,1 \cdot 10^{-10}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Масса осадка в промывной воде (потеря осадка) составляет

$$m = 1,05 \cdot 10^{-5} \cdot 233,39 \cdot 0,22 = 5,39 \cdot 10^{-4} \text{ г.}$$

Массовая доля (%) потеря осадка сульфата бария равна:

$$\omega, \% = \frac{5,39 \cdot 10^{-4}}{0,4500} \cdot 100 = 0,12.$$

Отметим, что на практике указанные потери должны быть существенно меньше, поскольку насыщения промывных вод обычно не происходит.

Пример 8. Навеску каолина массой 0,2480 г растворили, после отделения кремниевой кислоты раствор разбавили до 250 мл в мерной колбе. Из 20,00 мл полученного раствора алюминий осадил 8-оксинолином. После высушивания получили осадок массой 0,1038 г. Какова массовая доля (%) оксида алюминия в каолине? Мол. масса $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}_3)_3$ 459,44; мол. масса Al_2O_3 101,96.

Решение. Вычисляем массу осадка оксихинолината алюминия, получившегося из 250 мл раствора,

$$m = \frac{250 \cdot 0,1038}{20} = 1,2975 \text{ г } \text{Al}(\text{Ox})_3.$$

Гравиметрический фактор равен

$$F = \frac{\text{Мол. масса } \text{Al}_2\text{O}_3}{2 \cdot \text{Мол. масса } \text{Al}(\text{Ox})_3} = \frac{101,96}{2 \cdot 459,44} = 0,1110.$$

Умножив массу осадка на гравиметрический фактор, найдем массу оксида алюминия:

$$m = 1,2975 \cdot 0,1110 = 0,1440 \text{ г } \text{Al}_2\text{O}_3.$$

Массовая доля (%) Al_2O_3 равна:

$$\omega, \% = \frac{0,1440 \cdot 100}{0,2480} = 58,07.$$

Пример 9. Определите формулу минерала, если массовые доли (%) компонентов: Mn — 39,56; Si — 20,22; O — 34,56; прочие элементы — 5,662. Мол. масса: (Mn) — 54,94; (Si) — 28,09; (O) — 16,00.

Решение. Для установления формулы любого химического соединения по данным определении элементов, входящих в его состав, следует найти соотношение числа атомов. Расчет соотношения атомов в химическом соединении, например $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z$, можно провести по формуле

$$\frac{\omega_A, \%}{M(A)} : \frac{\omega_B, \%}{M(B)} : \frac{\omega_C, \%}{M(C)} = x : y : z.$$

Находим соотношение числа атомов в минерале $Mn_xSi_yO_z$.

$$x : y : z = \frac{39,56}{54,94} : \frac{20,22}{28,09} : \frac{34,56}{16} = 0,72 : 0,72 : 2,16.$$

Разделив числа на меньшее из них, получаем

$$x : y : z = 1 : 1 : 3.$$

Следовательно, формула минерала $MnO \cdot SiO_2$.

Задачи

1. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении магния в виде магнийаммонийфосфата, если гравиметрической формой служило соединение $Mg_2P_2O_7$. *Ответ:* 0,2184.
2. Найдите гравиметрический фактор при определении оксида алюминия. Гравиметрическая форма — $Al(C_2H_3NO)_3$. *Ответ:* 0,1109.
3. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении NiO, если гравиметрическая форма — соединение $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$. *Ответ:* 0,2032.
4. Найдите гравиметрический фактор при определении B_2O_3 , если гравиметрической формой служило соединение $K[BF_4]$. *Ответ:* 0,2747.
5. Рассчитайте гравиметрические факторы при определении Na, Zn и UO_2 , если во всех случаях гравиметрической формой служило соединение $NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_6 \cdot 6H_2O$. *Ответ:* а) 0,0150; б) 0,0423; в) 0,1757.
6. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении трихлорэтилена по схеме $C_2HCl_3 \rightarrow NaCl \rightarrow AgCl$. *Ответ:* 0,3065.
7. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении CaC_2 по схеме $CaC_2 \rightarrow H_2C_2 \rightarrow Ag_2C_2 \rightarrow AgCl$. *Ответ:* 0,2236.
8. Рассчитайте гравиметрические факторы при определении Ca, CaO , P_2O_5 , если гравиметрической формой служил $Ca_3(PO_4)_2$. *Ответ:* а) 0,1290; б) 0,1806; в) 0,4581.
9. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении серы по схеме $S \rightarrow H_2S \rightarrow CdS \rightarrow CuO$. *Ответ:* 0,4030.
10. Рассчитайте гравиметрический фактор при определении K_2O , если гравиметрической формой служило соединение K_2PtCl_6 . *Ответ:* 0,1938.
11. Выразите гравиметрический фактор при определении фосфора по схеме:



Ответ: $F = \frac{2 \text{ мол. массы P}}{24 \text{ мол. массы PbMoO}_4}$.

12. Какую навеску бронзы, содержащей около 75% меди, следует взять для определения меди электрогравиметрическим методом? Масса гравиметрической формы $m = 0,1$ г. *Ответ:* 0,13 г.
13. Рассчитайте навеску стали, содержащей около 12% никеля, для определения его в виде диметилглиоксимата. *Ответ:* 0,1693 г.
14. Какую навеску медного купороса следует взять для определения кристаллизационной воды? *Ответ:* 0,28 г.
15. Можно ли применить гравиметрический метод для определения содержания кремния в стали, если оно не превышает 0,1%? *Ответ:* нельзя.
16. Рассчитайте навеску руды для определения железа в виде оксида железа, если его содержание составляет 20%. *Ответ:* 0,3 г.
17. Сколько граммов листьев нужно взять для определения зольности, если остаток после сжигания не превышает 0,1%? *Ответ:* 100 г.
18. Какую навеску латуни, содержащей 5% олова, нужно взять для определения его в виде диоксида? *Ответ:* 1,6 г.
19. Для выполнения трех параллельных гравиметрических определений кристаллизационной воды в эпсомите $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ взяли навеску массой 4 г. Достаточна ли масса навески, если содержание примесей обычно не превышает 8%? *Ответ:* достаточна. На одно определение требуется 0,2 г.
20. Рассчитайте массу навески известняка для определения кальция в виде его оксалата, если гравиметрической формой служили: а) оксид кальция; б) сульфат кальция, если масса гравиметрической формы $m = 0,1$ г. *Ответ:* а) 0,50 г; б) 0,23 г.
21. Какую навеску почвы следует взять для определения влажности, если обычно влажность не превышает 8%? *Ответ:* 1,2 г.
22. Какой объем минеральной воды, содержащей 0,35 г/л сульфата натрия, необходим для проведения трех параллельных гравиметрических определений сульфат-иона в виде сульфата бария? *Ответ:* 1,37 л.
23. Какие навески суперфосфата надо взять для определения: а) кальция в виде $CaSO_4$; б) фосфора в виде магнийаммонийфосфата с прокаливанием его до пирофосфата магния? *Ответ:* а) 0,21 г; б) 0,09 г.
24. Пробу массой 0,3965 г, содержащей мирабилит ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), количественно обезводили в токе сухого воздуха нагреванием. При пропускании воздуха через трубку, заполненную осушительем, масса трубки увеличилась на 0,4162 г. Рассчитайте массовую долю (%) мирабилита в пробе, полагая, что единственным источником

ком воды в ней был минерал. Мол. масса $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 322,195$
Ответ: 52,46%.

25. Масса серы в пробе составляла 0,1000 г. Для определения серы ее окислили до SO_4^{2-} и осадили в виде BaSO_4 , используя в качестве осадителя BaCl_2 . Концентрация BaCl_2 , оставшегося после осаждения, равна 0,01 М; конечный объем 100 мл. Рассчитайте: а) потерю серы в граммах за счет растворимости осадка; б) массу серы, потерянной при промывании осадка четырьмя порциями воды по 20 мл; в) относительную погрешность анализа, обусловленную растворимостью осадка. *Ответ:* а) $4,2 \cdot 10^{-8}$ г; б) $2,9 \cdot 10^{-5}$ г; в) 0,029%.

26. Навеску фосфорного удобрения массой 0,1573 г разложили концентрированной азотной кислотой. После разбавления осадили PO_4^{3-} в виде соединения $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Масса высушенного осадка оказалась равной 0,4958 г. Гравиметрическая и осаждаемая формы в данном случае совпадают. Рассчитайте массовую долю (%) P_2O_5 в пробе. *Ответ:* 10,7%.

27. Пробу глазной мази массой 1,5318 г, содержащей хлорид-цитин $(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2)$, нагрели в запаянной ампуле с металлическим натрием. После соответствующей подготовки пробы осадили хлорид-ионы в виде AgCl . Масса гравиметрической формы равна 0,01918 г. Рассчитайте массовую долю (%) хлорид-цитина в пробе. *Ответ:* 1,20%.

28. Пробу массой 0,5625 г, содержащей 10,0% BaO , растворили в кислоте. Сколько граммов диэтилсульфата $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, учитывая 30%-ный избыток, нужно взять для гомогенного осаждения бария в виде BaSO_4 . *Ответ:* 0,0734 г.

29. Для стандартизации раствора сульфата натрия его осадили в виде BaSO_4 . Какова концентрация раствора сульфата натрия, если из 20,00 мл выделено 0,1115 г BaSO_4 ? Мол. масса: (BaSO_4) , 233,39; (Na_2SO_4) 142,04. *Ответ:* 0,02389 М.

30. Из раствора MgCl_2 выделили 0,2872 г $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ и 0,2633 г AgCl . Содержит ли анализируемый препарат MgCl_2 , примеси других солей магния или хлорида? Мол. масса: $(\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2)$ 312,61; (AgCl) 143,32. *Ответ:* не содержит, и $(\text{Cl}) : n(\text{Mg}) = 1,9997$.

31. При стандартизации раствора хлорида магния из 20,00 мл осадили магний в виде $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и после прокалывания получили 0,1050 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (гравиметрическая форма). Какова концентрация раствора MgCl_2 ? Мол. масса: $(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ 222,55; (MgCl_2) 95,21. *Ответ:* 0,04718 М.

32. Сколько миллилитров 5%-ного раствора $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нужно для осаждения сульфат-иона из 10,00 мл 5,5%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,035$ г/см³)? *Ответ:* 37 мл.

33. Из раствора K_2SO_4 выделили 0,4241 г KClO_4 и 0,3537 г BaSO_4 . Является ли анализируемая соль единственным источником ионов калия и сульфат-ионов в растворе? Мол. масса: (KClO_4) 138,55; (BaSO_4) 233,39. *Ответ:* является единственным источником.

34. Сколько миллилитров 0,1 М раствора HCl необходимо для количественного осаждения AgCl из 200 мл раствора, содержащего AgNO_3 массой 10 мг? *Ответ:* 12 мл.

35. Рассчитайте pH количественного осаждения оксалата кальция 0,1 М раствором оксалата аммония. *Ответ:* pH 4,3.

36. Какой объем 5%-ного раствора нитрата серебра (мл) следует взять для количественного осаждения хлорида серебра из 200 мл 0,01 М раствора соляной кислоты? *Ответ:* 19 мл.

37. Рассчитайте потери свинца за счет растворимости PbSO_4 при осаждении из 200 мл $5,00 \cdot 10^{-3}$ М раствора нитрата свинца: а) эквивалентным; б) полторакратным избытком серной кислоты? *Ответ:* а) $2,61 \cdot 10^{-3}$ г; б) $1,33 \cdot 10^{-4}$ г.

38. Сколько граммов осадка будет потеряно при промывании $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ а) 100 мл воды; б) равным объемом 0,05%-ного раствора оксалата аммония? *Ответ:* а) $2,14 \cdot 10^{-4}$ г; б) $8,57 \cdot 10^{-7}$ г.

39. Найдите потери (г) при промывании осадка $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 200 мл аммиачного буферного раствора состава: NH_3 (0,128 М), NH_4Cl (1,25 М). *Ответ:* $1 \cdot 10^{-8}$ г.

40. Какой максимальный объем воды можно использовать для промывания осадка BaSO_4 массой 0,2500 г? *Ответ:* 100 мл.

41. Осадок ZnS массой 0,1949 г промыли 800 мл 0,001 М HCl , насыщенной H_2S ($c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,1$ М). Рассчитайте потери цинка (%) при промывании. Ионной силой пренебречь. Мол. масса: (Zn) 65,37; (ZnS) 97,43. *Ответ:* $7,7 \cdot 10^{-3}\%$.

42. Рассчитайте потери кальция при промывании осадка $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 250 мл воды. При какой общей концентрации оксалата в промывной жидкости с pH 4,00 потери при промывании 0,1 г осадка 250 мл этой жидкости не превысят 0,1% по массе? Ионную силу не учитывать. Мол. масса: (Ca) 10,08; $(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 146,11. *Ответ:* потери Ca $4,8 \cdot 10^{-4}$ г; $c_{\text{Ca}^{2+}} = 2,26 \cdot 10^{-3}$ М.

43. Найдите потери Cl (г) при промывании осадка AgCl : а) 100 мл воды; б) 100 мл 0,1%-ного AgNO_3 . Допустимы ли эти потери при гравиметрическом определении хлорида? $K_f = 1,80 \cdot 10^{-10}$; $\beta_{\text{AgCl}} = 5,0 \cdot 10^{-2}$. Мол. масса: (Cl) 35,45; (AgNO_3) 169,87; (AgCl) 143,32. *Ответ:* а) $m_{\text{Cl}} = 4,86 \cdot 10^{-5}$ г, потери допустимы; б) $m_{\text{Cl}} = 4,35 \cdot 10^{-7}$ г, потери допустимы.

44. Рассчитайте относительную погрешность определения серы в виде BaSO_4 за счет промывания осадка массой 0,4000 г водой объемом 300 мл. Мол. масса: (S) 32,06; (BaSO_4) 233,39. *Ответ:* относительная погрешность составляет 0,18%.

45. Из навески стали массой 1,0000 г получили осадок SiO_2 и WO_3 общей массой 0,1327 г. После обработки осадка H_2SO_4 и HF и прокаливания его масса уменьшилась на 0,0631 г. Каковы массовые доли (%) Si и W в стали? *Ответ:* $\omega_{\text{Si}}\% = 2,95$; $\omega_{\text{W}}\% = 5,52$.

46. Для анализа технического NaCl взяли две навески. Из одной навески массой 0,1350 г получили 0,2826 г AgCl , в другой нашли содержание влаги — 4,05%. Найдите массовую долю NaCl в сухом продукте (%). Мол. масса: (NaCl) 58,44; (AgCl) 143,22. *Ответ:* $\omega_{\text{NaCl}}\% = 88,94$.

47. Из навески смеси CaCO_3 и SrCO_3 массой 0,3500 г после прокаливания получили 0,2231 г оксидов. Каковы массовые доли (%) CaCO_3 и SrCO_3 в смеси? *Ответ:* $\omega_{\text{CaCO}_3}\% = 45,54$; $\omega_{\text{SrCO}_3}\% = 54,46$.

48. Из навески стали 0,6667 г получили 0,1010 г $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$ и 0,2472 г PbMoO_4 . Каковы массовые доли (%) Ni и Pb в стали? *Ответ:* $\omega_{\text{Ni}}\% = 3,08$; $\omega_{\text{Pb}}\% = 20,93$.

49. При прокаливании смеси KHCO_3 и K_2CO_3 массой 0,4280 г масса уменьшилась на 0,0663 г. Каковы массовые доли (%) компонентов смеси? Мол. масса: (KHCO_3) 100,11; (K_2CO_3) 138,20. *Ответ:* $\omega_{\text{KHCO}_3}\% = 10$; $\omega_{\text{K}_2\text{CO}_3}\% = 50$.

50. Из навески смеси NaCl и KCl массой 0,3575 г выделили 0,1162 г KClO_4 . Рассчитайте массовые доли (%) солей в пробе. Мол. масса: (KClO_4) 138,55; (KCl) 74,55. *Ответ:* $\omega_{\text{NaCl}}\% = 82,52$; $\omega_{\text{KCl}}\% = 17,48$.

51. Из навески нодата бария массой 0,5101 г получили осадок BaSO_4 массой 0,2357 г. Определите число молекул воды в исходном соединении. Мол. масса: (BaSO_4) 233,39; (H_2O) 18,01; $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ 487,13. *Ответ:* одна молекула H_2O .

52. Найдите формулу органического соединения, если результаты элементного анализа (массовые доли): C — 75,93%; H — 6,37%; N — 17,70%. Мол. масса: (C) 12,01; (H) 1,007; (N) 14,007. *Ответ:* $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$.

53. Установите формулу соединения, если получены следующие результаты элементного анализа: Fe — 63,64%; S — 36,36%. Мол. масса: (Fe) 55,85; (S) 32,06. *Ответ:* FeS .

Вопросы

1. Когда осаждение считают практически полным? Как добиться полноты осаждения? Какие потери осадка допустимы в гравиметрии?

2. Назовите и обоснуйте требования к осаждаемой и гравиметрической формам.

3. Как влияет на растворимость осадка избыток осадителя? Всегда ли при осаждении применяют полторакартатный избыток осадителя? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами, графиками.

4. Почему при выделении осадка следует избегать большого избытка осадителя?

5. От каких факторов зависит рН полного осаждения малорастворимых соединений слабых кислот? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами.

6. Чем объясняется влияние рН на полноту осаждения малорастворимого соединения? В каких случаях это влияние существенно, а в каких практически не сказывается? Ответ мотивируйте.

7. Как зависит рН полного осаждения гидроксида металла от его произведения растворимости?

8. Изобразите графически зависимость растворимости гидроксида алюминия от рН (в координатах s — рН). Что такое изоэлектрическая точка?

9. Что такое пересыщение, относительное пересыщение? Как влияет относительное пересыщение на форму осадка? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами и рисунками.

10. Напишите выражение для пересыщения и относительного пересыщения. Как можно понизить концентрацию осадителя при проведении осаждения? Каким образом повышают растворимость осадка для уменьшения пересыщения?

11. Всегда ли величину относительного пересыщения удается понизить до значений, обеспечивающих уменьшение числа центров кристаллизации в растворе?

12. Объясните, от каких факторов зависит, будет ли осадок кристаллическим или аморфным. Приведите примеры.

13. Сформулируйте и объясните условия выпадения кристаллических осадков. Ответ обоснуйте.

14. Сформулируйте и объясните условия выделения легкофильтруемых чистых аморфных осадков. Ответ обоснуйте.

15. Какие процессы происходят во время старения осадка? Почему старение кристаллических осадков выгодно для анализа? Ответ мотивируйте.

16. Какой процесс называется оствальдовским созревaniem?

17. В чем сущность метода гомогенного осаждения? В чем его преимущества перед классическим методом осаждения? Приведите примеры осаждения из гомогенного раствора: а) регулярированием рН среды; б) регулярированием концентрации иона-осадителя; в) синтезом осадителя в растворе в процессе осаждения.

18. Охарактеризуйте виды загрязнения осадка.

19. Чем отличается соосаждение от совместного осаждения? Почему в гравиметрии приходится предупреждать совместное осаждение? Как это можно сделать? Приведите примеры.
20. Сформулируйте условия изоморфного осаждения.
21. Сформулируйте правило Панета — Фаянса — Хана.
22. Сформулируйте правило адсорбции.
23. Какие осадки — кристаллические или аморфные — адсорбируют растворенные вещества в большей степени? Почему? Как влияет на адсорбцию: а) температура; б) величина поверхности осадка; в) концентрация адсорбирующегося вещества? Ответ мотивируйте.
24. Приведите уравнение изотермы адсорбции и ее графическое изображение. Назовите факторы, влияющие на количество адсорбированных осадком примесей.
25. Как зависит полнота осаждения $BaSO_4$ от количества осадителя, температуры, величины pH и присутствия в растворе посторонних электролитов?
26. Почему $MgNH_4PO_4$ осаждают при охлаждении, а $BaSO_4$ при нагревании? $K_2 = 1,0 \cdot 10^{-12}$ и $1,1 \cdot 10^{-10}$ соответственно.
27. Какому осадителю (аммиак, мочеви́на) следует отдать предпочтение при осаждении гидроксида железа (III)? Почему?
28. Какой из осадителей (раствор NaOH или NH_3) и почему имеет преимущество при осаждении $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ и $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$?
29. Каким осадителем (серная кислота, $(C_2H_5)_2SO_4$) более предпочтительно осаждают $BaSO_4$, почему?
30. В каком случае условия гравиметрического определения никеля в виде диметилглиоксимата будут более благоприятны: к раствору, содержащему ионы Ni(II) в качестве осадителя добавляют: а) раствор диметилглиоксима; б) диацетил и гидроксилламин.
31. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка AgI в начале осаждения: а) к раствору $AgNO_3$ добавляют NaI; б) к раствору NaI добавляют $AgNO_3$?
32. Какие ионы будут адсорбироваться на поверхности осадка AgI после осаждения при условии избытка осадителя: а) к раствору $AgNO_3$ добавляют NaI; б) к раствору NaI добавляют $AgNO_3$?
33. Почему для получения чистого осадка $BaSO_4$ в качестве осадителя целесообразно использовать именно $BaCl_2$, а не $BaBr_2$, $Ba(NO_3)_2$ или $BaClO_4$?
34. Чем загрязнен (внутри и снаружи) осадок $BaSO_4$ при добавлении раствора $BaCl_2$ к раствору H_2SO_4 и наоборот?
35. Какие примеси с наибольшей вероятностью будут окклюдировать и адсорбировать осадок $Ba(IO_3)_2$ при добавлении избытка $BaCl_2$ к KIO_3 и наоборот? Ответ поясните.

36. Какое из соединений $Na_2C_2O_4$, $K_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$ или $H_2C_2O_4$ рекомендуется использовать в качестве осадителя при гравиметрическом определении кальция?
37. Назовите два основных фактора, определяющих устойчивость коллоидной системы. Изобразите схематически строение коллоидной частицы.
38. Изобразите схематически строение мицелл хлорида серебра, образующихся в растворе: а) хлорид-ионов; б) ионов серебра. Как их можно скоагулировать?
39. Что такое лиофильные и лиофобные коллоидные системы? Какковы различия в их свойствах?
40. Что такое коагуляция? Что такое порог коагуляции? Что такое пептизация? Приведите примеры.
41. Назовите и обоснуйте причины потерь определяемого компонента при длительном промывании водой кристаллических и аморфных осадков.
42. Какие промывные жидкости применяют в гравиметрии? Обоснуйте выбор промывной жидкости, приведите примеры.
43. Предложите состав промывной жидкости для $BaSO_4$, $(CaC_2O_4 \cdot H_2O, Al_2O_3 \cdot xH_2O \text{ и } Fe_2O_3 \cdot xH_2O)$. Ответ мотивируйте.
44. Применение какой промывной жидкости обеспечит минимальные потери при промывании осадков $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ и $Al_2O_3 \cdot xH_2O$: а) вода; б) NH_4NO_3 ; в) $NH_4Cl + NH_3$.
45. В каком случае потери осадка $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ будут наименьшими при промывании его: а) водой; б) раствором $(NH_4)_2C_2O_4$; в) раствором $Na_2C_2O_4$?
46. Чем определяется величина навески пробы в гравиметрии? Ответ обоснуйте, приведя соответствующие формулы.
47. Что такое гравиметрический фактор F? Почему удобны гравиметрические формулы с малым F? Ответ обоснуйте, приведя соответствующие формулы.
48. Приведите примеры расчета гравиметрического фактора в случае, когда определяемый компонент не входит в состав гравиметрической формулы.
49. Оцените допустимые значения K, соединений AB и AB_2 , позволяющие использовать их в качестве осаждаемых форм в гравиметрии. Концентрацию осадителя после осаждения принять равной $1,0 \cdot 10^{-2}$ М.
50. При использовании какой гравиметрической формы погрешность определения магния минимальна: MgO , $Mg_2P_2O_7$ или $Mg(Ox)_2$? Ответ поясните.
51. Назовите оптимальную гравиметрическую форму для определения кальция: CaO , $CaSO_4$ или CaC_2O_4 . Ответ поясните. Как получить каждую из этих форм?

52. Пригодны ли в качестве гравиметрической формы $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, $Fe(OH)CO_3$ и т.п.? Зачем их прокалывают в ходе анализа? Почему $CaCO_3$ и $CaSO_4$ более удобные гравиметрические формы, чем CaO .

53. Приведите примеры важнейших неорганических и органических осадителей.

54. Каковы преимущества органических осадителей по сравнению с неорганическими?

55. Чем обусловлена избирательность органических реагентов? Назовите способы повышения избирательности.

56. Что такое функционально-аналитические группы (ФАГ)?

57. Сформулируйте основные положения теории аналогий взаимодействия неорганических и органических реагентов с ионами металлов.

Глава 5. Титриметрические методы

5.1. Основные положения

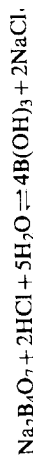
Титрование — процесс прибавления небольшими порциями стандартного раствора реагента, называемого титрантом, к анализируемому раствору до того момента, когда определяемое вещество и титрант взаимодействуют в эквивалентных количествах.

Для проведения расчетов в титриметрии вводят понятия эквивалента и фактора эквивалентности. Эквивалент кислоты или основания — такая условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции высвобождает один ион водорода или соединяется с ним, или каким-либо образом эквивалентна ему. Эквивалент окисляющегося или восстанавливающегося вещества — такая условная частица вещества, которая в данной единичной химической реакции может присоединить или отдалить один электрон или быть каким-либо образом эквивалентной электрону.

Фактор эквивалентности ($f_{эв}$) — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в окислительно-восстановительной реакции.

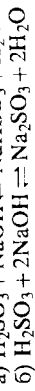
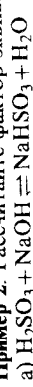
В реакциях комплексообразования или осаждения обычно используют применения понятия «молярная масса эквивалента» и пользуются исключительно молярными массами.

Пример 1. Рассчитайте фактор эквивалентности тетрабората натрия в реакции



Решение. Одна молекула тетрабората натрия взаимодействует с двумя ионами водорода, следовательно, $f_{эв}(Na_2B_4O_7) = 1/2$.

Пример 2. Рассчитайте фактор эквивалентности H_2SO_3 в реакциях:

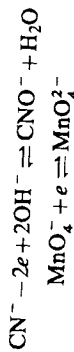


Решение. В реакции (а) только один ион водорода H_2SO_3 взаимодействует с $NaOH$, следовательно, $f_{эв}(H_2SO_3) = 1$.

В реакции (б) H_2SO_3 отдает два протона, отсюда $f_{эв}(H_2SO_3) = 1/2$.

Пример 3. Рассчитайте факторы эквивалентности ионов CN^- и MnO_4^- в реакции $\text{CN}^- + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Решение. Напишем полуреакции окисления CN^- и восстановления MnO_4^-



Следовательно, факторы эквивалентности равны $f_{\text{эв}}(\text{CN}^-) = 1/2$, а $f_{\text{эв}}(\text{MnO}_4^-) = 1$. Поскольку вещества между собой взаимодействуют в эквивалентных количествах, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$c_1 V_1 = c_2 V_2 \quad (5.1)$$

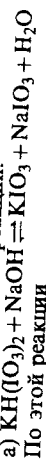
где c — молярная концентрация эквивалента, M ; V — объем раствора, мл.

Молярная концентрация эквивалента — отношение числа молей эквивалентов растворенного вещества к объему раствора. Например, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_3) = 0,1000 \text{ M}$ или $0,1000 \text{ M}$ ($1/2 \text{H}_2\text{SO}_3$); $c(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,0500 \text{ M}$ или $0,0500 \text{ M}$ ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Пример 4. Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, если для приготовления 200,0 мл стандартного раствора взяли 3,9050 г вещества (мол. масса 389,8) и оно вступает:

- в кислотно-основную реакцию;
- в окислительно-восстановительную реакцию, протекающую с образованием I^- ;
- в окислительно-восстановительную реакцию в концентрированной HCl , протекающую с образованием ICl .

Решение. Напишем реакции:



По этой реакции

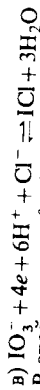
$$c(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = \frac{3,9050 \cdot 1000}{389,8 \cdot 200} = 0,050009 \text{ M};$$



Поскольку молекула $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ содержит две частицы IO_3^- , то $f_{\text{эв}}(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = 1/12$.

Следовательно,

$$c(1/12 \text{KH}(\text{IO}_3)_2) = \frac{3,9050 \cdot 1000}{200 \cdot 389,8/12} = 0,6011 \text{ M};$$



В этой реакции $f_{\text{эв}}(\text{KH}(\text{IO}_3)_2) = 1/8$, тогда

$$c(1/8 \text{KH}(\text{IO}_3)_2) = \frac{3,9050 \cdot 1000}{200 \cdot 389,8/8} = 0,4007 \text{ M}.$$

Расчет результатов титрования. *Прямое титрование*, при котором определяемый компонент непосредственно титруют подходящим титрантом, применимо при выполнении следующих требований: реакция титрования стехиометрична, протекает количественно и быстро, существует способ фиксирования точки эквивалентности. Прямое титрование осуществляют двумя способами: методом пипетирования и методом отдельных навесок.

Массу определяемого вещества m_A и его массовую долю (%) вычисляют по формулам:

$$m_A = \frac{c_T V_0 M_A}{V_x} \cdot 10^{-3}, \quad (5.2)$$

$$\omega_A, \% = \frac{m_A}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100; \quad (5.3)$$

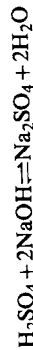
в методе отдельных навесок

$$\omega_A, \% = \frac{1}{n} \left(\frac{c_T V_{T_1}}{m_1} + \frac{c_T V_{T_2}}{m_2} + \dots \right) M_A \cdot 10^{-3} \cdot 100, \quad (5.4)$$

где c_T — молярная концентрация титранта, M ; V_T — объем титранта, мл; V_0 — среднее арифметическое из результатов параллельных титрований, мл; V_0 — исходный объем пробы, мл; V_x — объем аликвоты, мл; M_A — молярная масса эквивалента определяемого вещества, $г$; m_1, m_2, \dots — навески, $г$; n — число навесок.

Пример 5. Навеску серосодержащего органического вещества массой 0,1512 г сожгли в токе O_2 , выделившийся SO_2 поглотили раствором H_2O_2 . На титрование образовавшейся H_2SO_4 израсходовали 21,25 мл 0,1000 M раствора NaOH . Рассчитайте массовую долю (%) серы (32,06) в исходном веществе.

Решение. Напишем уравнение реакции



Следовательно, $f_{\text{эв}}(\text{S}) = 1/2$ и молярная масса эквивалента серы (M_s) равна

$$32,06 : 2 = 16,03 \text{ г}.$$

По формуле (5.4) рассчитаем массовую долю (%) серы в образце

$$\omega_S, \% = \frac{c_T V_T M_s}{m_{\text{пробы}}} \cdot 10^{-3} \cdot 100 = \frac{0,1000 \cdot 21,25 \cdot 16,03}{10 \cdot 0,1512} = 22,53.$$

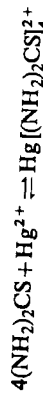
Пример 6. Навеску железной руды массой 0,2486 г растворили в кислоте, железо восстановили до Fe(II) и затем оттитровали 0,0520 M ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) раствором дихромата калия, израсходовав 20,25 мл. Рассчитайте массовую долю (%) железа (55,85) в руде.

Решение. Рассчитываем массовую долю (%) железа по формуле (5.4), имея в виду, что $f_{\text{жв}}(\text{Fe}) = 1$

$$\omega_{\text{Fe}} \% = \frac{0,0520 \cdot 20,25 \cdot 55,85 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2486} = 23,66.$$

Пример 7. Из навески образца массой 1,2548 г проэкстрагировали тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ серной кислотой и оттитровали 0,0186 М раствором нитрата ртути (II), израсходовав 35,25 мл. Рассчитайте массовую долю (%) $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (мол. масса 76,06) в образце.

Решение. Напишем реакцию образования комплекса



Рассчитаем число молей тиомочевины

$$n = 4 \cdot 0,0186 \cdot 35,25 \cdot 10^{-3} = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

Отсюда

$$\omega, \% = \frac{2,62 \cdot 10^{-3} \cdot 76,06}{1,2548} \cdot 100 = 15,89.$$

Пример 8. Рассчитайте содержание NaCl (мг/мл) в рассоле, если на титрование 30,00 мл рассола потребовалось 15,60 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 . Мол. масса (NaCl) 58,44.

Решение. Находим содержание NaCl (мг/мл) по формуле

$$m = \frac{c_T V_T M_A}{V_X} \cdot 10^{-3} = \frac{0,1000 \cdot 15,60 \cdot 58,44}{30,00} = 3,04 \text{ мг/мл.}$$

В методах *обратного титрования* массу и массовую долю (%) определяемого вещества рассчитывают по формулам:

$$m_A = \frac{1}{V_X} (c_{T_1} V_{T_1} - c_{T_2} V_{T_2}) V_0 M_A \cdot 10^{-3}, \quad (5.5)$$

$$\omega_A, \% = \frac{m_A}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100,$$

в методе *отдельных навесок*

$$\omega_A, \% = \frac{(c_{T_1} V_{T_1} - c_{T_2} V_{T_2}) M_A \cdot 10^{-3}}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100. \quad (5.6)$$

Пример 9. Навеску стали массой 1,0000 г растворили в кислоте, содержащейся в стали хром окислили до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и к полученному раствору добавили 15,00 мл 0,2500 М раствора соли Мора. Избыток соли Мора оттитровали 0,1000 М $(1/5 \text{ KMnO}_4)$ раствором перманганата калия, израсходовав 25,50 мл. Рассчитайте массовую долю (%) хрома (52,0) в стали.

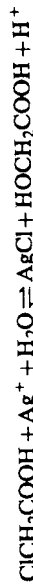
Решение. Рассчитываем массовую долю (%) хрома по формуле (5.5), имея в виду, что $f_{\text{жв}}(\text{Cr}) = 1/3$

132

$$\omega_{\text{Cr}}, \% = \frac{(0,2500 \cdot 15,00 - 0,1000 \cdot 25,50) \cdot 17,33 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1,0000} = 2,08.$$

Пример 10. После подкисления серной кислотой монохлоруксусную кислоту $(\text{ClCH}_2\text{COOH}$ из 150,0 мл фруктового сока проэкстрагировали диэтиловым эфиром. Кислоту затем реэкстрагировали раствором NaOH. После подкисления к полученному раствору добавили 40,00 мл 0,0489 М раствора AgNO_3 . Избыток AgNO_3 оттитровали 0,0515 М раствором NH_4SCN , израсходовав 18,70 мл. Рассчитайте содержание в мг ClCH_2COOH (мол. масса 94,45) в 500,0 мл фруктового сока.

Решение. Монохлоруксусная кислота количественно реагирует с AgNO_3 в водном растворе:



Находим содержание кислоты в 150 мл фруктового сока

$$m = (0,0489 \cdot 40,00 - 0,0515 \cdot 18,70) \cdot 10^{-3} \cdot 94,45 = 93,78 \cdot 10^{-3} \text{ г или } 93,78 \text{ мг.}$$

В 500 мл фруктового сока содержится 312,6 мг ClCH_2COOH .

Титрование по *методу замещения* применяют тогда, когда определяемое вещество с титрантом не взаимодействует или их взаимодействие протекает нестехиометрично. Если замещение происходит в одну стадию, то массу определяемого вещества можно рассчитать по формулам (5.2) и (5.4).

Пример 11. Навеску органического образца, содержащего $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$, массой 0,2475 г разлагают кислотами и после обработки KOH при нагревании выделившийся NH_3 отгоняют в 50,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток HCl оттитровывают 0,0500 М раствором NaOH, израсходовав 20,50 мл. Рассчитайте массовую долю (%) азота (мол. масса 14,0) и $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ (мол. масса 159,0) в образце.

Решение. Из каждой молекулы анализируемого вещества образуются три молекулы аммиака, следовательно, молярная масса эквивалента $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ равна одной трети его молярной массы. Массовую долю (%) $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ находим по формуле (5.6)

$$\omega, \% = \frac{(0,1000 \cdot 50,00 - 0,0500 \cdot 20,50) \cdot 159,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2475 \cdot 3} = 85,12.$$

Рассуждая аналогично, видим, что каждый атом азота превращается в одну молекулу аммиака. Таким образом, молярная масса эквивалента азота равна его атомной массе. Отсюда

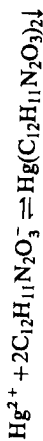
$$\omega_{\text{N}}, \% = \frac{(0,1000 \cdot 50,00 - 0,0500 \cdot 20,50) \cdot 14,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2475} = 22,49.$$

Пример 12. Навеску образца, содержащего фенобарбиталат натрия, массой 0,2438 г растворили при нагревании в растворе NaOH. После подкисления уксусной кислотой для количественного осаждения фенобарбиталата ввели 25,00 мл 0,0203 М раствора $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. Осадок отфильтровали, фильтрат разбавили до 250,0 мл. К 50,00 мл фильтрата добавили избыток раствора MgY^{2-} . Выделившиеся по реакции $\text{Hg}^{2+} + \text{MgY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{HgY}^{2-}$ ионы магния оттитровали при pH 10,0 0,0121 М

133

раствором ЭДТА, израсходовав 5,89 мл. Рассчитайте массовую долю (%) азота и $\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$ в образце. Мол. масса: (N) 14,01; $(\text{NaC}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)$ 253,99.

Решение. Напишем реакцию осаждения фенобарбитала



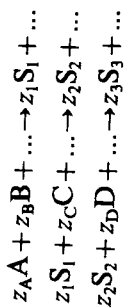
Рассчитаем число молей $\text{Hg}(\text{II})$, израсходованное на осаждение фенобарбитала

$$\begin{aligned} & (0,0203 \cdot 25,00 - 0,0121 \cdot 5,89 \cdot 250/50) \cdot 10^{-3} = \\ & = 0,1512 \cdot 10^{-3} \text{ моль или } 0,1512 \text{ ммоль.} \end{aligned}$$

Находим массовые доли (%) фенобарбитала и азота по формуле (5.5)

$$\begin{aligned} \omega, \% &= \frac{2 \cdot 0,1512 \cdot 253,99 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2438} = 31,4 \text{ (фенобарбитал)} \\ \omega_{\text{N}}, \% &= \frac{4 \cdot 0,1512 \cdot 14 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2438} = 3,47. \end{aligned}$$

Иногда в ходе анализа целесообразно осуществить двойное и даже тройное замещение. Например, в случае тройного замещения можно схематично написать реакции в следующем виде:



Третий заместитель S_3 титруют титрантом Т:



Массу и массовую долю (%) определяемого вещества в таком случае вычисляют по формулам:

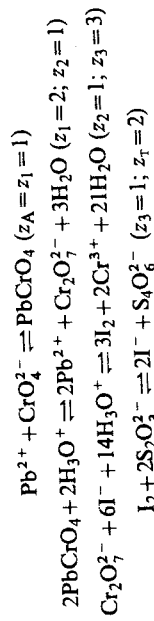
$$m_A = c_T \bar{V}_T \cdot 10^{-3} \frac{z_3 z_2 z_1 z_A}{z_T z_3 z_2 z_1} M_A, \quad (5.7)$$

$$\omega_A, \% = \frac{m_A}{m_{\text{пробы}}} \cdot 100 = \frac{c_T \bar{V}_T \cdot 10^{-3} z_3 z_2 z_1 z_A}{m_{\text{пробы}} z_T z_3 z_2 z_1} M_A \cdot 100, \quad (5.8)$$

где M_A — молярная масса вещества.

Пример 13. Навеску сплава, содержащего свинец, массой 0,3526 г растворяют в азотной кислоте. Свинец осаждают в виде хромата, осадок отфильтровывают, отмывают от избытка хромата и растворяют в соляной кислоте. В растворе хромат-ионы определяют иодометрически. На титрование выделившегося иода израсходовано 25,85 мл 0,0500 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Рассчитайте массовую долю (%) свинца в сплаве. Мол. масса (Pb) 207,19.

Решение. Уравнения реакций можно представить в следующем виде:



Массовую долю (%) свинца вычисляют по формуле (5.8)

$$\omega_{\text{Pb}}, \% = \frac{0,0500 \cdot 25,85 \cdot 10^{-3} \cdot 112 \cdot 1}{0,3526} \cdot 207,19 \cdot 100 = 25,32.$$

Вопросы

1. Какие признаки положены в основу классификации титриметрических методов?
2. Что такое кривая титрования? В каких координатах строятся титриметрические и линейные кривые титрования?
3. Какова роль кривых титрования?
4. Что такое титрование, скачок титрования, точка эквивалентности, конечная точка титрования?
5. Изложите сущность прямого, обратного титрования и титрования заместителя.
6. Обязательно ли совпадение точки эквивалентности и конечной точки титрования?
7. Назовите факторы, влияющие на вид кривой титрования.
8. Что такое метод стандартных веществ, фиксаналов и отдельных навесок?
9. Что такое титрант, титр по определяемому веществу?
10. Укажите способы выражения концентрации стандартных растворов.
11. Дайте определения химического эквивалента и фактора эквивалентности вещества.
12. Дайте определение молярной массы вещества и молярной массы эквивалента вещества.
13. Что такое первичные и вторичные стандартные растворы? Перечислите требования, предъявляемые к стандартным веществам.

5.2. Кислотно-основное титрование

В основе метода лежит протолитическая реакция:



В частности, в водных растворах



В процессе кислотно-основного титрования изменяется рН раствора, поэтому *кривые титрования* строят в координатах рН — (логарифмические кривые), где f — степень оттитрованности, т. е. отношение количества оттитрованного в данный момент вещества (n_t) к исходному количеству определяемого вещества (n_0):

$$f = \frac{n_t}{n_0} = \frac{c_t V_t}{c_0 V_0} = \frac{c_t V_t}{c_t V_t(\text{тэ}) + V_t(\text{тэ})}, \quad (5.9)$$

а при $c_0 = c_t$

$$f = \frac{V_t}{V_0}, \quad (5.10)$$

где V_t — объем титранта, добавленный к данному моменту титрования; V_0 — исходный объем титруемого вещества; $V_t(\text{тэ})$ — объем титранта, добавленный к моменту эквивалентности; c_0 и c_t — молярные концентрации эквивалентов титруемого вещества и титранта.

Кривые кислотно-основного титрования имеют S-образную форму, т. е. на них имеются области плавного (до и после ТЭ) и резкого (вблизи ТЭ) изменения рН — скачок *титрования*.

До ТЭ при титровании *слабых одноосновных кислот* или *оснований* рН раствора рассчитывают по формулам:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{нА}}(1-f), \quad (5.11)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg c_{\text{б}}(1-f) \quad (5.12)$$

или, с учетом изменения объема в процессе титрования, — по формулам:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{нА}}(1-f) \frac{V_0}{V_0 + V_t}, \quad (5.13)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg c_{\text{б}}(1-f) \frac{V_0}{V_0 + V_t}. \quad (5.14)$$

Для расчета рН, меняющегося при титровании *слабой одноосновной кислоты* или *основания* (при условии, что величина K_a или, соответственно, $K_b > 5 \cdot 10^{-8}$ и исходная концентрация раствора больше 10^{-2} моль/л), пользуются константой соответствующей кислотно-основной реакции:

для кислот

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{f}{1-f} \quad (5.15)$$

для оснований

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}K_b + \lg \frac{1-f}{f}. \quad (5.16)$$

В ТЭ при титровании *слабых кислот* или *оснований* величина рН раствора определяется только константой реакции титрования и равна

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_w. \quad (5.17)$$

Поскольку при титровании *слабых кислот* сильным основанием ТЭ образуется сопряженное слабое основание, а при титровании *слабого основания* сильной кислотой — сопряженная слабая кислота, то рН раствора можно рассчитать по формулам:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - 1/2 (\text{p}K_b + \text{p}c_{\text{б}}), \quad (5.18)$$

для оснований

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \lg c_{\text{нА}}, \quad (5.19)$$

или, с учетом изменения объема раствора при титровании, для кислот

$$\text{pH} = \text{p}K_w - 1/2 \left(\text{p}K_b + \text{p}c_{\text{б}} \frac{V_0}{V_0 + V_t} \right), \quad (5.20)$$

для оснований

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_a - 1/2 \lg c_{\text{нА}} \frac{V_0}{V_0 + V_t}. \quad (5.21)$$

За ТЭ при титровании кислот и оснований для расчета рН используют формулы (5.11) или (5.13) и (5.12) или (5.14) соответственно.

На кривых титрования одноосновных кислот наблюдается один скачок. При титровании смесей кислот (оснований) или многоосновных кислот (оснований) с величинами последовательных констант кислотности (основности), различающимися более, чем в 10^4 раз, на кривых титрования наблюдается несколько отчетливых скачков титрования. Например, кривая титрования фосфорной кислоты ($\text{p}K_{a,1} = 2,12$, $\text{p}K_{a,2} = 7,21$, $\text{p}K_{a,3} = 12,36$) имеет два отчетливых скачка. Для кислоты HPO_4^{2-} скачок титрования отсутствует, поскольку, как отмечено выше, в водных растворах можно оттитровать кислоты (основания) с $K > 5 \cdot 10^{-8}$ при $c \geq 10^{-2}$ М.

В ТЭ при титровании *многоосновных кислот (оснований)* образуются соответствующие амфолиты, и рН рассчитывают по формулам:

- первая ТЭ рН = $1/2 (pK_{a,1} + pK_{a,2})$, (5.22)
 вторая ТЭ рН = $1/2 (pK_{a,2} + pK_{a,3})$ и т. д. (5.23)

Границы скачка на кривой титрования определяются заданной точностью титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже скачок титрования. Величину скачка при титровании кислот и оснований можно найти с помощью формул (5.11) — (5.16).

Без учета изменения объема при титровании получим:

$$\text{сильная кислота } \Delta pH = pK_w + \lg c_t (f_2 - 1) + \lg c_{\text{на}} (1 - f_1), \quad (5.24)$$

$$\text{слабая кислота } \Delta pH = pK_w + \lg c_t (f_2 - 1) - pK_a - \lg \frac{f_1}{1 - f_1}, \quad (5.25)$$

$$\text{сильное основание } \Delta pH = pK_w + \lg c_b (1 - f_1) + \lg c_t (f_2 - 1), \quad (5.26)$$

$$\text{слабое основание } \Delta pH = pK_a + \lg c_t (f_2 - 1) - \lg \frac{f_1}{1 - f_1}. \quad (5.27)$$

Если погрешность титрования составляет $\pm 0,1\%$, то $f_1 = 0,999$ и $f_2 = 1,001$, следовательно:

$$\text{сильная кислота (основание) } \Delta pH = pK_w + \lg c_t + \lg c_{\text{на}} - 6,00, \quad (5.28)$$

$$\text{слабая кислота } \Delta pH = pK_w - pK_a + \lg c_t - 6,00, \quad (5.29)$$

$$\text{слабое основание } \Delta pH = pK_a + \lg c_t - 6,00. \quad (5.30)$$

По формулам (5.22) — (5.30) можно проводить расчеты и с учетом изменения объема раствора в процессе титрования (соответствующего изменения концентраций c_t или $c_{\text{на}}$).

Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. При визуальном обнаружении ТЭ в кислотно-основном титровании пользуются кислотно-основными индикаторами. Правильно подобрать индикатор и оценить погрешность титрования помогают кривые титрования. Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в ТЭ). При этом КТТ (момент изменения окраски индикатора) не совпадает с ТЭ, что вызывает погрешность титрования (положительную, если титрование заканчивается после достижения ТЭ, и отрицательную, если раньше).

Таким образом, при титровании возможны случайные и систематические погрешности (ПТ). Случайные погрешности связаны с измерением объема и массы навески, систематические — с несопадением КТТ и ТЭ. Для оценки систематической погрешности

можно пользоваться графическим и расчетным способами. При графическом (ориентировочном) способе опускают перпендикуляр из точки с ординатой рТ на ось абсцис; отрезок между полученным значением f и f в ТЭ представляет собой погрешность титрования: $\text{ПТ, \%} = (f - 1) 100$. Расчетный способ является более точным; погрешности вычисляют, используя формулы (5.11) — (5.16), связывающие рН и f .

При недотитровании сильных кислот (рТ < рН_{ТЭ}):

$$\text{ПТ, \%} = - \frac{[H^+]}{c_0} 100 = - \frac{10^{-pT}}{c_0} 100, \quad (5.31)$$

и с учетом изменения объема

$$\text{ПТ, \%} = - \frac{10^{-pT} (V_0 + V_T)}{c_0 V_0} 100. \quad (5.32)$$

При недотитровании сильных оснований (рТ > рН_{ТЭ}):

$$\text{ПТ, \%} = - \frac{10^{-(14-pT)}}{c_0} 100, \quad (5.33)$$

и с учетом изменения объема

$$\text{ПТ, \%} = - \frac{10^{-(14-pT)} (V_0 + V_T)}{c_0 V_0} 100. \quad (5.34)$$

При перетитровании сильных кислот (рТ > рН_{ТЭ}):

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-(14-pT)}}{c_0} 100, \quad (5.35)$$

и с учетом изменения объема

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-(14-pT)} (V_0 + V_T)}{c_0 V_0} 100. \quad (5.36)$$

При перетитровании сильных оснований (рТ < рН_{ТЭ}):

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-pT}}{c_0} 100, \quad (5.37)$$

и с учетом изменения объема

$$\text{ПТ, \%} = \frac{10^{-pT} (V_0 + V_T)}{c_0 V_0} 100. \quad (5.38)$$

При титровании слабых кислот (НА), если $pT < pK_{тз}$:

$$ПТ, \% = f - 1 = \frac{[НА]}{[НА] + [A^-]} \cdot 100 = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK_a} + 10^{-pT}} \cdot 100. \quad (5.39)$$

Если $pT > pK_{тз}$, для расчета рН используют формулу (5.34).
При титровании слабых оснований (В), если $pT > pK_{тз}$:

$$ПТ, \% = f - 1 = \frac{[В]}{[В] + [ВН^+]} \cdot 100 = \frac{10^{-(14-pT)}}{10^{-pK_b} + 10^{-(14-pT)}} \cdot 100. \quad (5.40)$$

Если $pT < pK_{тз}$, для расчета рН используют формулу (5.32).

Пример 1. При титровании 0,0100 М раствора HCl 0,0100 М NaOH использовали индикаторы фенолфталеин (рТ 9,0) и метиловый оранжевый (рТ 4,0). Покажите расчетами, какой из индикаторов использовать целесообразнее.

Решение. Величина рН в ТЭ при титровании сильной кислоты сильным основанием определяется константой реакции титрования:

$$pH_{ТЭ} = 1/2pK_w = 7,0.$$

При использовании фенолфталеина (рТ 9,0) погрешность титрования положительная (раствор перетитрован). По формуле (5.36)

$$ПТ, \% = \frac{10^{-(14-pT)}}{c_0} \cdot 2 \cdot 100 = \frac{10^{-5} \cdot 2}{10^{-2}} \cdot 100 = 0,2.$$

При использовании метилового оранжевого (рТ 4,0) погрешность отрицательная (раствор недотитрован). По формуле (5.32)

$$ПТ, \% = -\frac{10^{-pT}}{c_0} \cdot 2 \cdot 100 = -\frac{10^{-4} \cdot 2}{10^{-2}} \cdot 100 = -2 \text{ (индикатор непригоден).}$$

Пример 2. Какой индикатор даст возможность оттитровать 0,1000 М раствор NH₃ 0,1000 М раствором HCl с меньшей погрешностью: метиловый оранжевый (рТ 4,0) или метиловый красный (рТ 5,0)? Покажите расчетами индикаторных погрешностей. Для NH₃ K_a = 1,76 · 10⁻⁵.

Решение. При титровании слабого основания сильной кислотой в ТЭ образуется сопряженная слабая кислота NH₄⁺ с K_a равной:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,6 \cdot 10^{-10},$$

концентрация кислоты NH₄⁺ в ТЭ составляет c₀/2 = 0,0500 М.

Рассчитаем величину рН в точке эквивалентности:

$$pH_{ТЭ} = 1/2(pK_a + pK_{нл}) = 1/2(9,25 + 1,30) = 5,28.$$

При использовании и того, и другого индикатора погрешность титрования положительная (раствор перетитрован). По формуле (5.36)

$$\text{метиловый оранжевый (рТ 4,0) ПТ, \%} = \frac{10^{-pT}}{c_0} \cdot 2 \cdot 100 = \frac{10^{-4} \cdot 2}{10^{-1}} \cdot 100 = 0,2,$$

$$\text{метиловый красный (рТ 5,0) ПТ, \%} = \frac{10^{-pT}}{c_0} \cdot 2 \cdot 100 = \frac{10^{-5} \cdot 2}{10^{-1}} \cdot 100 = 0,02.$$

Погрешность титрования меньше при использовании индикатора метилового красного.

Пример 3. Рассчитайте величину скачка на кривой титрования 0,0200 М раствора HCl 0,0200 М раствором KOH, если относительная погрешность измерения объема 10,1%. Выберите подходящий индикатор, если для метилового оранжевого индикатора рН перехода окраски составляет 3,0 — 4,4; для бромтимолового синего — 6,0 — 7,6; для фенолфталеина — 8,2 — 10,0.

Решение. Рассчитаем рН раствора при погрешности титрования — 0,1%, т. е. при f = 0,999 (раствор недотитрован)

$$pH = -\lg c_{HA} \frac{V_0}{V_0 + V_T} (1 - f) = -\lg(0,0200/20,001) = 5,00$$

и при погрешности титрования +0,1%, т. е. при f = 1,001 (раствор перетитрован)

$$pH = pK_w + \lg c_B \frac{V_0}{V_0 + V_T} (f - 1) = 14,00 + \lg(0,0200/20,001) = 9,00.$$

Величина скачка составляет ΔрН = 9,00 — 5,00 = 4,00.

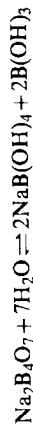
Такой же ответ можно получить, используя формулу (5.28)

$$\begin{aligned} \Delta pH &= pK_w + \lg c_T + \lg c_{HA} - 6,00 = 14,00 + \lg c_{KOH} \frac{V_0}{V_0 + V_T} + \lg c_{HCl} \frac{V_0}{V_0 + V_T} - 6,00 = \\ &= 14,00 - 2,00 - 2,00 - 6,00 = 4,00. \end{aligned}$$

Для титрования можно использовать индикатор бромтимоловый синий с интервалом рН перехода окраски 6,0 — 7,6.

Пример 4. Титруют 0,1000 М раствор Na₂B₄O₇ 0,2000 М раствором HCl. Рассчитайте: а) величину скачка титрования, если относительная погрешность измерения объема составляет ±0,1%; б) индикаторную погрешность титрования с бромтимоловым синим (рТ 7,3). Для H₃BO₃ K_a = 7,1 · 10⁻¹⁰.

Решение. Водный раствор тетрабората натрия представляет собой буферный раствор с одинаковыми концентрациями кислоты B(OH)₃ и основания B(OH)₄⁻, равными 0,2000 М



а) Рассчитаем рН раствора при погрешности титрования — 0,1% (раствор недотитрован)

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{осн}}{c_{кисл}} = 9,15 + \lg \frac{0,001}{1,999} = 9,15 - 3,30 = 5,85$$

и при погрешности титрования +0,1% (раствор перетитрован)

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}(\gamma - 1) = \frac{V_0}{V_0 + V_T} = -\lg \frac{0,2 \cdot 0,001}{2} = 4,00.$$

Величина скачка составляет $\Delta \text{pH} = 5,85 - 4,00 = 1,85$.

б) Рассчитаем величину pH в точке эквивалентности по формуле (5.19)

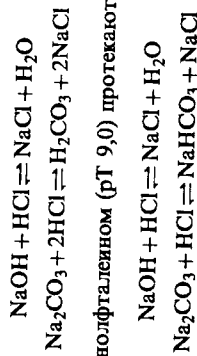
$$\text{pH}_{\text{т.э.}} = 1/2 (\text{p}K_a - \lg c_{\text{H}^+}) = 1/2 \left(9,15 - \lg \frac{0,4}{2} \right) = 1/2 (9,15 + 0,70) = 4,92.$$

При использовании бромтимолового синего (рТ 7,3) погрешность отрицательная (раствор недотитрован). По формуле (5.40)

$$\text{ПТ, \%} = \frac{[\text{B}]}{[\text{B}] + [\text{BH}^+]}} \cdot 100 = \frac{10^{-14 - \text{pH}}}{10^{-\text{p}K_b} + 10^{-14 - \text{pH}}} \cdot 100 = \frac{10^{-6,70}}{10^{-4,85} + 10^{-6,70}} \cdot 100 = -1,39.$$

Пример 5. Из навески технического гидроксида натрия массой 3,1496 г, содержащего в качестве основной примеси карбонат натрия, приготовили 1,00 л раствора. На титрование 10,00 мл полученного раствора в присутствии фенолфталеина (рТ 9,0) израсходовали 7,36 мл 0,1000 М раствора HCl, а на титрование такого же объема раствора в присутствии метилового оранжевого (рТ 4,0) — 7,52 мл раствора HCl. Найдите массовые доли (%) NaOH и Na₂CO₃ в образце. Мол. масса: (Na₂CO₃) 105,99; (NaOH) 40,00.

Решение. В процессе титрования с метиловым оранжевым (рТ 4,0) протекают реакции



При титровании с фенолфталеином (рТ 9,0) протекают реакции

Следовательно, при использовании метилового оранжевого для Na₂CO₃ фактор эквивалентности $f_{\text{экв}} = 1/2$, при использовании фенолфталеина — $f_{\text{экв}} = 1$. Поэтому можно записать:

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} &= c_{\text{OH}^-} V + c_1/2 c_{\text{CO}_3^{2-}} V \quad (\text{с метиловым оранжевым}); \\ c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} &= c_{\text{OH}^-} V + c_{\text{CO}_3^{2-}} V \quad (\text{с фенолфталеином}). \end{aligned}$$

Обозначим $c_{\text{OH}^-} V$ через x ммоль, а $c_{\text{CO}_3^{2-}} V$ — через y ммоль, тогда

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} &= x + 2y, \\ c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} &= x + y. \end{aligned}$$

Отсюда $y = (7,52 - 7,36) \cdot 0,1000 = 0,016$ ммоль, $x = 7,36 \cdot 0,1000 - 0,016 = 0,720$ ммоль;

$$c_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,016 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М}, \quad c_{\text{OH}^-} = 0,720 \cdot 10^{-3} / 10^{-2} = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ М}.$$

Рассчитываем массовые доли (%) NaOH и Na₂CO₃ в образце:

$$\omega_{\text{NaOH}, \%} = \frac{7,2 \cdot 10^{-2} \cdot 40,0}{3,1496} \cdot 100 = 91,44,$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3, \%} = \frac{1,6 \cdot 10^{-3} \cdot 106,0}{3,1496} \cdot 100 = 5,38.$$

Пример 6. Навеску 0,1040 г Na₂CO₃ растворили в воде, добавили 25,00 мл 0,0950 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты израсходовали 12,42 мл 0,0500 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) примесей в соде. Мол. масса (Na₂CO₃) 105,99.

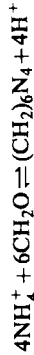
Решение. Массовую долю (%) Na₂CO₃ рассчитываем по формуле (5.5), имея в виду, что $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{CO}_3, \%} = \frac{(0,0950 \cdot 25,00 - 0,0500 \cdot 12,42) \cdot 53,0 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,1040} = 89,39,$$

$$\omega \text{ (примесей)} = 100,00 - 89,39 = 10,61\%.$$

Пример 7. Для определения аммонийного азота из навески удобрения массой 1,2900 г приготовили 250,0 мл раствора. К 25,00 мл полученного раствора добавили формальдегид и выделившуюся кислоту оттитровали 24,22 мл 0,1011 М раствора NaOH. На титрование формальдегида в контрольном опыте израсходовали 0,50 мл NaOH. Определите массовую долю (%) азота (мол. масса 14,01) в удобрении.

Решение. Напишем уравнение реакции



Рассчитаем число молей NaOH, израсходованное на титрование выделившейся сильной кислоты:

$$0,1011 \cdot (24,22 - 0,50) \cdot 10^{-3} = 2,3981 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Находим массовую долю (%) азота по формулам (5.2) и (5.3):

$$\omega_{\text{N}, \%} = \frac{2,3981 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 14,0}{1,2900} \cdot 100 = 26,03.$$

Задачи

1. Какой объем 0,1063 М раствора HClO₄ потребуется для титрования 0,3636 г глицина, H₂NCH₂COOH, в ледяной уксусной кислоте? **Ответ:** 45,62 мл.
2. Какую навеску фенола, содержащего около 3% индифферентных примесей, нужно взять для анализа, чтобы на титрование его в среде метилэтилкетона израсходовать 5,0 мл 0,1000 М бензолнометанольного раствора гидроксида тетраэтиламмония? **Ответ:** 0,0485 г.
3. Навеску лигнина массой 0,0500 г растворили в диметилформамиде и оттитровали 5,70 мл 0,0300 М бензолного раствора

метилата калия. Рассчитайте массовую долю (%) фенольных ОН- групп в образце. *Ответ:* 5,81%.

4. Из навески $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ массой 0,5500 г приготовили 100,0 мл раствора. На титрование аликвоты 10,00 мл этого раствора с фенолфталеином (рТ 9,0) израсходовали 9,17 мл раствора NaOH. Найдите концентрацию раствора NaOH. *Ответ:* 0,0952 М.

5. Навеску образца, содержащего CaO, массой 1,3000 г растворили в 50,00 мл 0,1000 М раствора HCl. Избыток непрореагировавшей кислоты оттитровали раствором NaOH, израсходовав 3,50 мл. Вычислите массовую долю (%) CaO в образце, если 1,00 мл раствора HCl соответствует 1,25 мл раствора NaOH. *Ответ:* 10,18%.

6. Навеску смеси Na_2SO_4 и Na_2CO_3 массой 0,1032 г обработали 50,00 мл 0,09496 М раствора HCl. Избыток кислоты оттитровали 24,90 мл 0,1298 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) Na_2CO_3 в смеси. *Ответ:* 77,86%.

7. Навеску мрамора массой 0,2834 г растворили в 30,00 мл 0,3933 М раствора HCl. На титрование избытка кислоты пошло 14,10 мл 0,4400 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) примесей в образце. *Ответ:* 1,19%.

8. Навеску соли аммония массой 0,0720 г обработали избытком концентрированного раствора NaOH. Выделившийся аммиак поглотили 25,00 мл 0,2040 М раствора HCl и избыток кислоты оттитровали 12,70 мл 0,1030 М раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) NH_3 в образце. *Ответ:* 89,53%.

9. Навеску смеси $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и K_2SO_4 массой 0,9560 г обработали 50,00 мл 0,2255 М раствора NaOH и при кипячении удалили аммиак. На титрование избытка NaOH пошло 12,60 мл 0,2153 М раствора HCl. Найдите массовую долю (%) K_2SO_4 в смеси. *Ответ:* 40,85%.

10. К навеске известняка массой 0,1500 г прибавили 20,00 мл 0,2150 М раствора HCl, затем избыток кислоты оттитровали 7,60 мл раствора NaOH. Найдите массовую долю (%) CO_2 в известняке, если $c(\text{HCl}) : c(\text{NaOH}) = 0,983$. *Ответ:* 38,71%.

11. К навеске химически чистого CaCO_3 массой 0,1011 г добавили 25,00 мл раствора H_2SO_4 . На титрование избытка кислоты пошло 9,25 мл раствора NaOH. Найдите концентрации растворов H_2SO_4 и NaOH, если отношение эквивалентных объемов $V(\text{NaOH}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,995$. *Ответ:* $c_{\text{NaOH}} = 0,1280 \text{ М}$, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,06368 \text{ М}$.

12. При анализе смеси HCl и H_3PO_4 пробу объемом 10,00 мл разбавили до 200,0 мл. На титрование 15,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым (рТ 4,0) израсходовали 13,90 мл 0,1015 М раствора NaOH. На титрование такого же объема раствора с фенолфталеином (рТ 9,0) израсходовали 26,20 мл раствора NaOH. Какая

масса HCl и H_3PO_4 содержится в 50,00 мл смеси? *Ответ:* 0,3952 г HCl; 8,1600 г H_3PO_4 .

13. На титрование раствора NaOH, содержащего 4% Na_2CO_3 , в присутствии метилового оранжевого (рТ = 4,0) израсходовали 25,00 мл стандартного раствора HCl. Какой объем титранта пойдет на титрование этого же раствора NaOH в присутствии фенолфталеина (рТ 9,0)? *Ответ:* 24,60 мл.

14. Из навески технического гидроксида натрия массой 4,1200 г приготовили 1,0 л раствора. На титрование 25,00 мл этого раствора с метиловым оранжевым (рТ 4,0) израсходовали 22,65 мл 0,1030 М раствора HCl. В другой аликвоте осадили карбонат-ион в виде BaCO_3 и на титрование с фенолфталеином (рТ 9,0) израсходовали 21,95 мл раствора HCl. Найдите массовые доли (%) NaOH и Na_2CO_3 в образце. *Ответ:* 87,89% (NaOH), 3,71% (Na_2CO_3).

15. Раствор NaOH загрязнен примесью Na_2CO_3 . При титровании 50,00 мл 0,5010 М раствора HCl с фенолфталеином (рТ 9,0) израсходовали 30,50 мл этой щелочи. Для титрования того же количества кислоты в присутствии метилового оранжевого (рТ 4,0) потребовалось 30,00 мл щелочи. Рассчитайте количество молей NaOH и Na_2CO_3 в 1,0 л раствора. *Ответ:* $c_{\text{NaOH}} = 0,8076 \text{ М}$, $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,0137 \text{ М}$.

16. Вычислите погрешность титрования (в %) 0,0200 М раствора муравьиной кислоты 0,0100 М раствором NaOH с индикатором нейтральным красным (рТ 7,4). *Ответ:* -0,02%.

17. Найдите погрешность титрования (в %) 0,0200 М раствора уксусной кислоты 0,0200 М раствором NaOH с индикатором бромтимоловым синим (рТ 7,3). *Ответ:* 0,29%.

18. Вычислите погрешность титрования (в %) 0,1000 М раствора бензойной кислоты 0,1000 М раствором NaOH с индикатором фенолфталеином (рТ 9,0). *Ответ:* 0,02%.

19. Вычислите погрешность титрования (в %) 0,0100 М раствора этиламина 0,0100 М раствором HCl с индикатором бромтимоловым синим (рТ 7,3). *Ответ:* -0,03%.

20. Можно ли использовать 2-нитрофенол (рТ 4,0) при титровании 0,0200 М NH_3 0,0200 М раствором HCl? Ответ мотивируйте расчетом. *Ответ:* ПТ 1%, индикатор использовать нельзя.

21. Какой индикатор: фенолфталеин (рТ 9,0) или метиловый оранжевый (рТ 4,0) можно использовать при титровании 0,0010 М раствора NaOH 0,0010 М раствором HCl? Покажите расчетами индикаторных погрешностей. *Ответ:* ПТ 2% (фенолфталеин), 20% (метиловый оранжевый), ни один из индикаторов использовать нельзя.

22. Титруют 0,1000 М раствор метабората натрия 0,0500 М раствором HCl. Какой индикатор следует использовать: ализарин или красный (рТ 4,5) или фенолфталеин (рТ 9,0)? Ответ мотивируйте.

вируйте расчетами. *Ответ:* ПТ 0,09% (ализариновый красный), индикатор пригоден; ПТ 41,5% (фенолфталеин), индикатор непригоден.

23. Титруют 0,1500 М раствор кислоты HN_3 0,1500 М раствором NaOH . Какой индикатор следует использовать: метиловый красный (рТ 5,0) или о-крезолфталеин (рТ 9,0)? Ответ мотивируйте расчетами. *Ответ:* ПТ — 33,3% (метиловый красный), индикатор непригоден; ПТ 0,013% (о-крезолфталеин), индикатор пригоден.

24. Титруют 0,0100 М раствор гидроксида 0,0200 М раствором HCl . Какой индикатор следует выбрать: нейтральный красный (рТ 7,4) или динитрофенол (рТ 4,7)? Ответ мотивируйте расчетами. *Ответ:* ПТ — 21,2% (нейтральный красный), индикатор непригоден; ПТ 0,30% (динитрофенол), индикатор можно использовать.

25. Титруют 0,0500 М раствор фенолята натрия 0,1000 М раствором HCl . Какой индикатор можно использовать: тетраодфлуоресцеин (рТ 5,5) или 2-нитрофенол (рТ 6,0)? Ответ мотивируйте расчетами. *Ответ:* ПТ $9,5 \cdot 10^{-3}\%$ (тетраодфлуоресцеин); ПТ 0,01% (2-нитрофенол), оба индикатора пригодны.

26. Титруют 0,1000 М раствор метиламина 0,1000 М раствором HCl . Рассчитайте: а) величину скачка титрования, если относительная погрешность измерения объема составляет $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с метиловым красным (рТ 5,0). *Ответ:* а) ΔpH 3,40; б) 0,02%.

27. Титруют 0,1000 М раствор метиламина 0,2000 М раствором HCl . Рассчитайте: а) величину скачка титрования, если относительная погрешность измерения объема составляет $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с фенолфталеином (рТ 9,0). *Ответ:* а) ΔpH 3,53; б) — 2,14%.

28. Титруют 0,1000 М раствор муравьиной кислоты 0,1000 М раствором NaOH . Рассчитайте: а) величину скачка титрования при относительной погрешности измерения объема $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с фенолфталеином (рТ 9,0). *Ответ:* а) ΔpH 2,96; б) 0,02%.

29. Титруют 0,1000 М раствор молочной кислоты 0,1000 М раствором NaOH . Найдите: а) величину скачка титрования, если относительная погрешность измерения объема составляет $\pm 0,1\%$; б) индикаторную погрешность с бромфеноловым красным (рТ 5,9). *Ответ:* а) ΔpH 2,88; б) — 0,84%.

Вопросы

1. Какова сущность метода кислотно-основного титрования? Как обнаружить конечную точку титрования в кислотно-основном титровании?

2. Дайте определение химического эквивалента, фактора эквивалентности, молярной массы эквивалента в кислотно-основном титровании.

3. Приведите примеры первичных и вторичных стандартных растворов, используемых в кислотно-основном титровании. Напишите уравнения реакций, укажите факторы эквивалентности.

4. Почему тетраборат натрия считают универсальным стандартным веществом для кислотно-основного титрования? Напишите уравнения реакций и укажите факторы эквивалентности в каждом случае.

5. Почему раствор NaOH не должен содержать карбонат-ион? Перечислите способы приготовления раствора NaOH , не содержащего карбонат-иона.

6. Какие свойства растворителей следует учитывать при выборе растворителя для титрования кислот и их смесей (оснований и их смесей)?

7. Как используют дифференцирующий эффект растворителя при титровании смеси кислот или оснований?

8. В каких координатах строят кривые титрования в методе кислотно-основного титрования?

9. Какие факторы и каким образом влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования сильных кислот сильными основаниями?

10. Какие факторы и каким образом влияют на величину скачка и положение точки эквивалентности на кривых титрования слабых кислот сильными основаниями?

11. Как меняется вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности) при изменении: а) концентрации растворов; б) величин констант кислотности или основности; в) температуры?

12. Каковы предельные значения констант кислотности или основности, а также концентраций кислот или оснований, при которых наблюдается скачок титрования?

13. При каком условии возможно раздельное титрование смеси кислот (или многоосновных кислот) по ступеням? Можно ли оттитровать по ступеням шавелевую, серную, винную, угольную, сернистую, этилендиаминтетрауксусную кислоты?

14. Приведите примеры использования разных способов титрования (прямого, обратного, косвенного) в кислотно-основном титровании.

15. Можно ли и каким способом оттитровать борную кислоту раствором сильного основания в водной среде?

16. Можно ли и каким способом оттитровать борную кислоту раствором сильного основания в этиленгликоле?

17. Можно ли и каким способом оттитровать ион аммония раствором сильного основания в водной среде?

18. Можно ли и каким способом оттитровать ион аммония раствором сильного основания в этаноле?

19. Можно ли и каким способом оттитровать глицин, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ и другие аминокислоты раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте?

20. Можно ли определить содержание HCl и H_3BO_3 в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? Что произойдет, если к раствору, содержащему H_3BO_3 , добавить глицин или маннит?

21. Можно ли определить содержание HCl и CH_3COOH в смеси титрованием раствором сильного основания в водной среде? Что произойдет, если к раствору, содержащему HCl и CH_3COOH , добавить ацетон?

5.3. Комплексонометрическое титрование

Комплексонометрическое титрование основано на взаимодействии ионов металлов с полиаминокарбоновыми кислотами (комплексонами). Наиболее часто в качестве титранта используют двунариевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Реакцию между ионом металла и ЭДТА можно выразить в самом общем виде уравнением



где $\text{H}_4\text{Y}^{(4-q)-}$ — анион ЭДТА.

Равновесие этой реакции характеризуется условной константой устойчивости образующегося комплекса (комплексоната):

$$\beta_{\text{MY}} = [\text{MY}]/c_M c_Y = \beta_{\text{MY}} \alpha_M \alpha_Y, \quad (5.41)$$

где β_{MY} — реальная константа устойчивости комплексоната; α — коэффициенты, учитывающие участие иона металла и аниона ЭДТА в конкурирующих реакциях:

$$\alpha_M = 1 / \sum_0^q \beta_q [\text{L}]^q, \quad (5.42)$$

$$\alpha_Y = \frac{\prod_1^6 K_{a,i}}{\prod_1^6 K_{a,i} + [\text{H}^+] \prod_1^5 K_{a,i} + \dots + [\text{H}^+]^3 K_{a,1} + [\text{H}^+]^6}, \quad (5.43)$$

В Приложении XIII представлены рассчитанные по формуле (5.43) величины α_Y для некоторых значений рН.

Кривая комплексонометрического титрования представляет собой зависимость рМ ($-\lg[\text{M}]$) от степени оттитрованности f или от объема титранта. Равновесные концентрации ионов металла в любой момент титрования рассчитывают с помощью коэффициентов α_M , α_Y и соответствующей условной константы устойчивости (см. разд. 2.3).

До начала титрования равновесная концентрация иона металла в отсутствие конкурирующих реакций с его участием равна его исходной концентрации, т. е. рМ = $-\lg c_{0,M}$. При протекании конкурирующей реакции рМ = $-\lg(c_{0,M} \alpha_M)$.

До точки эквивалентности при протекании конкурирующих реакций с участием ионов металлов рМ можно рассчитать по формуле

$$\text{pM} = -\lg c_{0,M} - \lg \alpha_M - \lg(1-f) - \lg \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}, \quad (5.44)$$

где $c_{0,M}$, $V_{0,Y}$ — начальная концентрация и объемы титруемого раствора и ЭДТА, соответственно; $f = \frac{c_{0,Y} V_{0,Y}}{c_{0,M} V_{0,M}}$ — степень оттитрованности.

В точке эквивалентности практически все ионы металла связаны в комплекс MY и его концентрация с учетом разбавления равна

$$[\text{MY}] = \frac{c_{0,M} V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (5.45)$$

Формула расчета рМ имеет вид

$$\text{pM} = \frac{1}{2} \lg \beta_{\text{MY}} - \frac{1}{2} \lg c_{0,M} - \lg \alpha_M - \frac{1}{2} \lg \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (5.46)$$

После точки эквивалентности концентрация комплекса MY попрежнему рассчитывают по формуле (5.45), а концентрацию избытка ЭДТА (c_Y) по формуле

$$c_Y = c_{0,Y} (f-1) \frac{V_Y(\text{гэ})}{V_{0,M} + V_Y}.$$

Подстановка в выражение условной константы устойчивости значения [MY] из формулы (5.45) и c_Y приводит к следующему уравнению для расчета рМ

$$\text{pM} = \lg \beta_{\text{MY}} - \lg c_{0,M} + \lg c_{0,Y} + \lg (f-1) - \lg \alpha_M - \lg \frac{V_{0,M}}{V_Y(\text{гэ})}. \quad (5.47)$$

Если $c_{0,M} = c_{0,Y}$, то формула (5.47) может быть записана в виде

$$pM = \lg \beta'_{MY} + \lg(f-1) - \lg c_{0,M}$$

Величину скачка на кривых титрования можно рассчитать по формулам (5.44) и (5.47). Для упрощения расчетов пренебрегают протеканием конкурирующих реакций с участием ионов металла, а также изменением объема и допускают, что $c_{0,M} = c_{0,Y}$. При погрешности титрования $\pm 0,1\%$ скачок ограничивается $f = 0,999$ и $f = 1,001$. Тогда

$$\Delta pM = \lg \beta'_{MY} + \lg(1,001 - 1) + \lg c_{0,M} + \lg(1 - 0,999) = \lg \beta'_{MY} + \lg c_{0,M} - 6 \quad (5.48)$$

Следовательно, проведение комплексонометрического титрования при относительной погрешности определения $0,1\%$ возможно в тех случаях, когда

$$c_{0,M} = 0,01 \text{ M}, \lg \beta'_{MY} > 8; c_{0,M} = 0,001 \text{ M}, \lg \beta'_{MY} > 9.$$

Интервал ΔpM , при котором изменяется окраска металлоиндикаторов, используемых при визуальном фиксировании конечной точки комплексонометрического титрования, рассчитывают по формуле

$$\Delta pM = \lg \beta'_{MInd} \pm 1 \quad (5.49)$$

Пример 1. Рассчитайте интервал перехода окраски металлоиндикатора при комплексонометрическом титровании никеля (II) при pH 5,0. Можно ли применить этот индикатор для титрования $0,0100 \text{ M}$ раствора никеля $0,0100 \text{ M}$ раствором ЭДТА? Ответ обоснуйте. $\beta_{NiY} = 1,5 \cdot 10^{12}$; $\beta_{NiInd} = 1,0 \cdot 10^8$.

Решение. По условию задачи условная константа устойчивости комплекса никеля с металлоиндикатором

$$\beta'_{NiInd} = [NiInd]/[Ni^{2+}]c_{Ind} = 1,0 \cdot 10^8.$$

Как известно, ΔpM перехода окраски индикатора ограничивается отношением концентраций:

$$1/10 < c_{Ind}/[NiInd] < 10/1.$$

Следовательно, при соотношении $c_{Ind}/[NiInd] = 1/10$, $[Ni^{2+}] = 10/\beta'_{NiInd} = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ M}$;

$$pNi = 7,00.$$

При соотношении $c_{Ind}/[NiInd] = 10/1$ $[Ni^{2+}] = 1,00 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; $pNi = 9,00$. Таким образом, окраска металлоиндикатора изменяется в интервале pNi 7,00 — 9,00.

В точке эквивалентности $[Ni^{2+}] = \sqrt{[NiY]}/\beta_{NiY} = \sqrt{1 \cdot 10^{-2}/(2 \cdot 1,5 \cdot 10^{12})} = 5,7 \cdot 10^{-8}$,

$$pNi = 7,25.$$

Для обоснования ответа рассчитаем величину скачка на кривой титрования никеля с относительной погрешностью $\pm 0,1\%$.

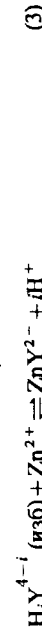
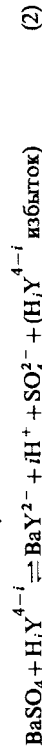
$$\Delta pM = \lg 1,5 \cdot 10^{12} + \lg(1,001 - 1) + \lg(1 - 0,999) + \lg 0,005 = 12,3 - 6 - 2,3 = 3,87,$$

т. е. скачок лежит в интервале pNi 5,3 — 9,2.

Таким образом, данный индикатор можно применять для титрования никеля в указанных условиях.

Пример 2. Для определения сульфат-иона навеску образца массой $1,5000 \text{ г}$ растворили в 200 мл воды. Действием хлорида бария на $20,00 \text{ мл}$ этого раствора получили осадок сульфата бария, который затем обработали $50,00 \text{ мл}$ $0,0100 \text{ M}$ раствора ЭДТА. На титрование избытка ЭДТА в аммиачном буферном растворе израсходовали $25,00 \text{ мл}$ $0,0100 \text{ M}$ раствора сульфата цинка. Рассчитайте массовую долю (%) сульфат-иона в анализируемом образце. Мол. масса (SO_4) $96,06$.

Решение. Напишем уравнения всех реакций, протекавших последовательно в системе:



На титрование избытка ЭДТА (реакция 3) израсходовано

$$0,0100 \cdot 25,00/1000 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль } ZnSO_4$$

Цинк провзаимодействовал с ЭДТА в соотношении 1:1; всего в $50,00 \text{ мл}$ добавленного $0,0100 \text{ M}$ раствора ЭДТА содержалось $0,0100 \cdot 50,00/1000 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль комплексона, следовательно, на связывание бария в комплексонат (реакция 2) потребовалось $(5,0 - 2,5) \cdot 10^{-4} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль ЭДТА.

Такое же количество моль бария, содержащегося в $20,00 \text{ мл}$ раствора, прореагировало с ЭДТА, а до этого пошло на образование $BaSO_4$ (реакция 1).

Таким образом, в $20,00 \text{ мл}$ анализируемого раствора находилось $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль сульфат-иона, а в 200 мл — $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль соответственно.

Массовая доля сульфат-иона в образце составляет

$$\omega, \% = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 96,1 \cdot 100/1,5000 = 16,0.$$

Задачи

1. Постройте кривую титрования $50,00 \text{ мл}$ $0,0150 \text{ M}$ раствора $Fe(III)$ $0,0300 \text{ M}$ раствором ЭДТА в буферном растворе при pH 7,00. Рассчитайте pFe до и после добавления $10,00$; $20,00$; $25,00$; $26,00$; $30,00 \text{ мл}$ титранта.

2. Постройте кривую титрования $25,00 \text{ мл}$ $0,0400 \text{ M}$ раствора $Co(II)$ $0,0500 \text{ M}$ раствором ЭДТА при pH 9,00, создаваемом аммиачным буферным раствором. Считая, что концентрация аммиака постоянна и равна $0,0400 \text{ M}$, рассчитайте pCo до и после добавления $5,00$; $10,00$; $20,00$; $25,00$; $35,00 \text{ мл}$ титранта.

3. Рассчитайте условные константы устойчивости комплексов меди (II) и алюминия (III) с ЭДТА при pH 8,00 в присутствии лиганда — ацетилацетона. Концентрации меди и алюминия равны. Можно ли в этих условиях титровать медь (II) раствором ЭДТА в присутствии алюминия (III)? Изобразите кривые титрования на одном рисунке. ($\alpha_{Al} = 3 \cdot 10^{-13}$; $\alpha_{Cu} = 3 \cdot 10^{-9}$). Ответ: $\lg \beta_{CuY} = 1,3$; $\lg \beta_{AlY} = 8,0$.

4. Возможно ли (и, если возможно, то в какой области pH) комплексометрическое титрование алюминия по методу замещения с использованием комплексоната магния и индикатора эриохрома черного?

5. Возможно ли определение никеля в присутствии кальция (и наоборот) титрованием ЭДТА при pH 5,00? Нарисуйте кривые титрования.

6. Можно ли титровать Cd(II) раствором ЭДТА при pH 6,00 в растворе, содержащем 0,0100 M CdI_4^{2-} и 0,1000 M свободного I^- ? Ответ: $\beta_{CuY} = 8,3 \cdot 10^9$.

7. Титруют 0,0100 M раствор цинка 0,0100 M раствором ЭДТА при pH 6,00. Рассчитайте β_{ZnInd} при pH 6,00, если в точке эквивалентности $[ZnInd] = [Ind]$. Ответ: $1,2 \cdot 10^7$.

8. Титруют 0,1000 M раствор $Cd(NO_3)_2$ в 1,00 M NH_3 0,1000 M раствором ЭДТА. Рассчитайте условную константу устойчивости комплекса с подходящим индикатором, если известно, что изменение окраски раствора становится заметным при соотношении концентраций комплекса металл-индикатор и несвязанного индикатора 10:1. Ответ: $1,5 \cdot 10^7$.

9. Титруют 0,0100 M раствор кальция (II) 0,0100 M раствором ЭДТА при pH 10,00 ($\beta_{CaY} = 37,0 \cdot 10^{10}$). Рассчитайте β_{CaInd} при pH 10,00, если в точке эквивалентности $CaInd$ и Ind присутствуют в равных концентрациях. Ответ: $1,6 \cdot 10^6$.

10. Рассчитайте соотношение $[MgInd]/[Ind]$ в точке эквивалентности при титровании 0,0100 M раствора магния 0,0100 M раствором ЭДТА при pH 9,00 ($\lg \beta_{MgInd} = 4,70$). Ответ: 0,4.

11. Титруют 0,0200 M раствор металла M 0,0200 M раствором ЭДТА при pH 5,00 в присутствии лиганда L, образующего комплекс ML. Рассчитайте pM в точке эквивалентности ($\beta_{ML} = 2,86 \cdot 10^{20}$, $\beta_{ML} = 1,00 \cdot 10^5$, $c_L = 0,1000$ M). Ответ: pM = 10,00.

12. На титрование 50,00 мл жесткой воды в аммиачном буферном растворе в присутствии индикатора арсенazo I израсходовано 15,00 мл 0,0100 M ЭДТА. На титрование такой же аликвоты после добавления избытка NaOH в присутствии индикатора кальция израсходовано 10,00 мл 0,0100 M раствора ЭДТА. Определите: а) молярные концентрации кальция и магния в этой воде; б) общую жесткость воды, выразив в мг/л $CaCO_3$. Мол. масса ($CaCO_3$) 100,19. Ответ: а) $c_{Ca} = 2,00 \cdot 10^{-3}$ M; $c_{Mg} = 1,00 \cdot 10^{-3}$ M; б) 300,3 мг/л.

13. К подкисленному раствору, полученному растворением навески образца массой 0,5051 г, содержащего основной карбонат висмута, добавили избыток 0,0500 M раствора ЭДТА, равный 20,00 мл. После доведения pH до 9,30 избыток ЭДТА оттитровали 0,0500 M сульфатом цинка в присутствии эриохрома черного T. Рассчитайте массовую долю висмута (%), если на титрование ЭДТА израсходовано 9,20 мл сульфата цинка. Мол. масса (Bi) 208,98. Ответ: 22,34%.

14. Ионы серебра, содержащиеся в 25,00 мл пробы, связали в тианидный комплекс, добавив избыток раствора $Ni(CN)_4^{2-}$. На титрование выделившихся ионов никеля израсходовали 43,70 мл 0,0240 M раствора ЭДТА. Напишите уравнения реакций и рассчитайте концентрацию (г/л) серебра в растворе пробы. Мол. масса (Ag) 107,86. Ответ: 9,05 г/л.

15. К раствору, полученному после растворения навески анализируемой пробы массой 0,1500 г, содержащей галлий (III), добавили буферный раствор с pH 10,00 и избыток MgY^{2-} . На титрование выделившегося $Mg(II)$ с эриохромом черным T израсходовали 5,91 мл 0,0701 M раствора ЭДТА. Рассчитайте массовую долю (%) галлия в навеске. Назовите способ титрования и напишите уравнение реакции. Мол. масса (Ga) 69,72. Ответ: 19,25%.

16. При определении железа в пробе сточной воды объемом 200,0 мл его окислили до $Fe(III)$, осадили аммиаком, отделили осадок от раствора и после растворения осадка в соляной кислоте оттитровали железо, израсходовав 5,14 мл 0,0050 M раствора ЭДТА. Рассчитайте общую концентрацию железа в воде. Ответ: 7,20 мг/л.

17. Сульфат, содержащийся в 1,515 г пробы, осадили методом гомогенного осаждения, добавив избыток раствора Ва ЭДТА и медленно подкислив для осаждения ионов бария. По окончании осаждения к раствору добавили буферный раствор с pH 10,00 и разбавили его до 250,0 мл. На титрование 25,00 мл прозрачного раствора потребовалось 28,70 мл стандартного 0,0154 M раствора $Mg(II)$. Рассчитайте массовую долю (%) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ в пробе. Мол. масса (Na) 22,99; (S) 32,06; (O) 15,99. Ответ: 93,90%.

18. К 10,00 мл раствора, содержащего пиридин, добавили спиртовой раствор $CdCl_2$. Выпавший осадок $Cd(C_5H_5N)_2Cl_2$ отфильтровали, растворили и оттитровали 15,25 мл 0,01 M раствора ЭДТА с эриохромом черным T в аммиачном буферном растворе. Рассчитайте концентрацию (г/л) пиридина в исходном растворе. Мол. масса пиридина 79,00. Ответ: 2,41 г/л.

19. При анализе пробы производственной сточной воды объемом 100,0 мл на содержание сульфат-ионов их осадили раствором хлорида бария. Осадок сульфата бария отфильтровали, промыли и растворили в 30,00 мл 0,0250 M раствора ЭДТА. Избыток ЭДТА

оттитровали, израсходовав 15,00 мл 0,0250 М раствора хлорида магния. Рассчитайте концентрацию сульфат-ионов (мг/л) в образце.
Ответ: 360,4 мг/л.

20. Мочу пациента, собранную в течение суток, разбавили до 2,00 л. После доведения pH полученного раствора до 10,00 оттитровали его аликвоту объемом 10,00 мл 26,80 мл 0,0035 М раствора ЭДТА. Из второй аликвоты раствора объемом также 10,00 мл выделили кальций в виде CaC_2O_4 , растворили осадок в кислоте и оттитровали, израсходовав 11,60 мл раствора ЭДТА. Определите, соответствует ли найденное количество (мг) магния и кальция нормальному содержанию этих элементов в моче здоровых людей — 15 — 300 и 50 — 400 мг, соответственно. *Ответ:* 322 мг Са; 257 мг Mg.

21. Раствор, полученный из навески феррита состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ массой 0,3822 г, пропустили через ионообменную колонку для отделения железа. Полученный раствор нейтрализовали до pH 10,00 добавили к нему 25,00 мл 0,0250 М раствора ЭДТА, избыток которого затем оттитровали 20,92 мл 0,0200 М раствора MgCl_2 с индикатором эриохромом черным Т. Рассчитайте массовые доли (%) оксидов в феррите. Мол. масса: (Fe) 55,85; (Ba) 137,34; (O) 15,99.
Ответ: 8,30% BaO; 91,70% Fe_2O_3 .

22. Пробу массой 3,65 г, содержащую бромат и бромид, растворили в 250,0 мл воды. К аликвоте полученного подкисленного раствора объемом 25,00 мл добавили нитрат серебра; осадок бромида серебра отфильтровали, промыли и растворили в аммиачном растворе $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$. Выделившиеся при растворении ионы никеля оттитровали, затратив 26,70 мл 0,0208 М раствора ЭДТА. В другой аликвоте исходного раствора объемом 10,00 мл бромат восстановили до бромида мышьяком(III); добавили нитрат серебра и на титрование ионов никеля, выделившихся в результате реакции AgBr с $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$, израсходовали 21,90 мл 0,0208 М раствора ЭДТА. Рассчитайте массовые доли (%) бромида и бромида натрия в анализируемой пробе. *Ответ:* 31,40% NaBr, 48,30% NaBrO₃.

Вопросы

1. Каким критериям должны отвечать титранты в комплексометрии?
2. Каковы преимущества полидентатных лигандов по сравнению с монодентатными?
3. В чем сущность метода комплексометрии?
4. Объясните принцип действия и выбора металлоиндикатора в комплексометрическом титровании.
5. Какие процессы и почему следует учитывать при выборе pH в комплексометрическом титровании?

6. Какие факторы влияют на величину скачка на кривой комплексометрического титрования? Ответ поясните графически. Выпишите формулу для расчета pH в точке эквивалентности.

7. Как зависят результаты комплексометрического титрования от состава и pH буферного раствора?

8. Назовите два способа повышения селективности комплексометрического титрования, приведите примеры.

9. Изобразите на одном рисунке кривые титрования 0,1000 М раствора железа(II) и 0,1000 М раствора ртути(II) 0,1000 М раствором ЭДТА при одинаковом значении pH, если $\beta_{\text{FeY}^-} = 2,00 \cdot 10^{14}$, а $\beta_{\text{HgY}^-} = 6,00 \cdot 10^{21}$. Ответ обоснуйте.

10. Изобразите на одном рисунке кривые титрования 0,1000 М раствора цинка 0,1000 М раствором ЭДТА в аммиачном буферном растворе при pH 8,00 и 10,00. Ответ обоснуйте.

11. Напишите выражения для условных констант устойчивости комплексонатов цинка и кальция в 0,1000 М растворе аммиака.

12. В каких случаях используют обратное комплексометрическое титрование? Приведите примеры.

13. В чем суть косвенного комплексометрического титрования? Приведите пример.

14. Объясните сущность обратного и вытеснительного комплексометрического титрования. В каких случаях используют эти методы?

15. Предложите способ и укажите условия комплексометрического определения сульфат-иона. К какому виду комплексометрического титрования он относится?

16. Как, используя условные константы устойчивости комплексонатов металлов, определить оптимальные значения pH титрования 0,0100 М раствором ЭДТА 0,0100 М растворов хлоридов кальция, магния, бария?

17. Как, используя условные константы устойчивости комплексонатов металлов, определить оптимальную концентрацию компонента буферного раствора — аммиака — при титровании 0,0100 М раствором ЭДТА 0,0100 М растворов хлорида цинка при pH 9,00, хлорида никеля при pH 11,00?

18. Как проводят комплексометрическое определение кальция и магния при совместном присутствии?

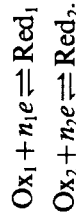
19. Объясните, почему эриохромовый черный Т не следует использовать в качестве индикатора при титровании кальция раствором ЭДТА в отсутствие магния.

20. В каких условиях (при каком значении pH и составе буферного раствора) возможно обратное комплексометрическое титрование Mn(II) с использованием стандартного раствора Zn(II)?

21. Почему титрование железа(III) раствором ЭДТА лучше проводить в кислых растворах, а не в щелочных? Предложите подходящий индикатор для этого титрования.

5.4. Окислительно-восстановительное титрование

В основе метода лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования. При этом в растворе протекают полуреакции:



Каждый участник полуреакций может быть титрантом или определяемым веществом.

Кривые титрования строят в координатах $E_{\text{Ox}_i/\text{Red}_i} - f$ (степень оттитрованности). Если титруемое вещество является восстановителем Red₁, величину потенциала до точки эквивалентности (ТЭ) рассчитывают по формуле

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{1-f}{1-f} \quad (5.50)$$

после точки эквивалентности

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg (f-1). \quad (5.51)$$

Если титруемое вещество — окислитель Ox₁, то расчет величины потенциала до точки эквивалентности проводят по формуле

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{1-f}{f}, \quad (5.52)$$

после точки эквивалентности

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{f-1}. \quad (5.53)$$

Потенциал в точке эквивалентности равен

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'}}{n_1 + n_2}. \quad (5.54)$$

Величину скачка на кривой титрования определяют разность формальных потенциалов и вычислить ее можно, используя формулы (5.50) — (5.53). При титровании восстановителя Red₁ окисли-

телем Ox₂ и погрешности титрования $\pm 0,1\%$ скачок на кривой титрования начинается при значении потенциала, равном

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{0,999}{1-0,999} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,177}{n_1},$$

и заканчивается при значении потенциала, равном

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} + \frac{0,059}{n_2} \lg (1,001 - 1) = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} - \frac{0,177}{n_2}.$$

Следовательно, величина скачка ΔE составляет

$$\Delta E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} - \frac{0,177}{n_2} - \frac{0,177}{n_1} = \Delta E^{0'} - \frac{0,177}{n_2} - \frac{0,177}{n_1}. \quad (5.55)$$

Аналогично можно оценить величину скачка на кривой титрования в случае, когда окислитель Ox₁ титруется восстановителем Red₂:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{0,001}{0,999} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{0'} - \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{0,001} \\ &= \Delta E^{0'} - \frac{0,177}{n_1} - \frac{0,177}{n_2}. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Поскольку правая часть уравнений (5.55) и (5.56) имеет наибольшее значение при $n_1 = n_2 = 1$, то получаем $\Delta E^{0'} \geq 0,35$ В. Следовательно, если разность формальных потенциалов больше 0,35 В, то при любых значениях n_1 и n_2 окислительно-восстановительное титрование можно выполнить, не превышая погрешность $\pm 0,1\%$.

Если для фиксирования точки эквивалентности применяют окислительно-восстановительный индикатор, то величина его реального потенциала $E_{\text{Ind}}^{0'}$ определяет потенциал в конечной точке титрования. Расчет погрешности, обусловленной несопадением потенциалов в точке эквивалентности и конечной точке титрования: ПТ, % = $(f-1) \cdot 100$, проводят, используя формулы (5.50) — (5.53).

Допустим, восстановитель Red₁ титруют окислителем Ox₂.

Если $E_{\text{Ind}}^{0'} < E_{\text{ТЭ}}$, то определяемый компонент Red₁ недотитрован, и погрешность имеет отрицательный знак. Подставляя в формулу (5.50) величину $E_{\text{Ind}}^{0'}$ вместо равновесного потенциала

$$E_{\text{Ind}}^{0'} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{0'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{1-f},$$

рассчитываем степень оттитрованности f и погрешность титрования.

Если $E_{\text{Ind}}^{0'} > E_{\text{TЭ}}$, то определяемый компонент перетитрован, погрешность имеет положительный знак и рассчитывается из уравнения (5.51)

$$E_{\text{Ind}}^{0'} = E_{Ox, \text{Red}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg(f-1).$$

Аналогично проводят расчеты погрешности при титровании окислителя Ox_1 восстановителем Red_2 , используя формулы (5.52) и (5.53).

Однако приведенные выше формулы (5.50 — 5.54) нельзя использовать для расчета потенциалов полуреакций, в которых меняется число частиц окисленной и восстановленной форм. К таким системам относятся, например, $Cr_2O_7^{2-}/2Cr(III)$, $I_2/2I^-$, $Br_2/2Br^-$ и т. п.

Пример 1. Рассчитайте значения потенциалов при титровании раствора $Fe(II)$ раствором $Ce(IV)$ в сернокислой среде (1,0 М H_2SO_4) при добавлении $Ce(IV)$, %: а) 99,0; б) 99,9; в) 100,0; г) 100,1; д) 101,0, если $E_{Ce(IV)/Ce(III)}^{0'} = 1,44$ В (1 М H_2SO_4), $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{0'} = 0,68$ В (1 М H_2SO_4).

Решение. Раствор восстановителя титрует раствором окислителя, поэтому для расчета значений потенциалов до ТЭ используют полуреакцию $Fe(III)/Fe(II)$ и формулу (5.50). Добавлено титранта:

$$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{0,99}{1 - 0,99} = 0,80 \text{ В};$$

б) 99,9%

$$E = 0,68 + 0,059 \lg \frac{0,999}{1 - 0,999} = 0,86 \text{ В};$$

в) 100,0%. Так как $n_1 = n_2 = 1$, потенциал в ТЭ находим как среднее арифметическое реальных потенциалов, используя формулу (5.54):

$$E_{\text{TЭ}} = \frac{0,68 + 1,44}{2} = 1,06 \text{ В}.$$

Для расчета значений потенциалов после ТЭ используем полуреакцию $Ce(IV)/Ce(III)$ и формулу (5.51). Добавлено титранта:

г) 100,1%

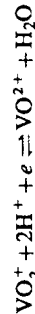
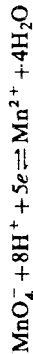
$$E = 1,44 + 0,059 \lg(1,001 - 1) = 1,26 \text{ В};$$

д) 101,0%

$$E = 1,44 + 0,059 \lg(1,010 - 1) = 1,32 \text{ В}.$$

Пример 2. Рассчитайте величину скачка титрования раствора MnO_4^- раствором VO_2^{2+} при pH 0, если погрешность составляет $\pm 0,1\%$. Укажите, какой из перечисленных окислительно-восстановительных индикаторов можно использовать для определения конечной точки титрования: комплекс $Ru(III)$ с 2,2'-дипиридиллом ($E_{\text{Ind}}^{0'} = 1,33$ В), фенилантрахиноловую кислоту ($E_{\text{Ind}}^{0'} = 1,08$ В), индигосульфоновую кислоту ($E_{\text{Ind}}^{0'} = 0,26$ В). $E_{VO_2^{2+}/VO^{2+}}^{0'} = 1,00$ В; $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{0'} = 1,51$ В.

Решение. Скачок титрования соответствует разности потенциалов в точке, для которых $f = 1,000 \pm 0,001$. Поскольку титрует раствор окислителя, то потенциал в начале и конце скачка рассчитываем по формулам (5.52) и (5.53). При этом используем уравнения полуреакций



$$E_1 = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{1 - 0,999}{0,999} = 1,47 \text{ В};$$

$$E_2 = 1,000 + 0,059 \lg \frac{1}{1,001 - 1} = 1,18 \text{ В}.$$

Величина скачка составляет $\Delta E = 0,29$ В.

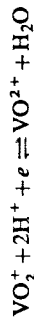
В качестве индикатора может быть рекомендован комплекс $Ru(III)$ с 2,2'-дипиридиллом, так как величина его формального потенциала 1,33 В попадает в скачок титрования.

Пример 3. Вычислите погрешность титрования раствора VO_2^{2+} раствором церия(IV) при pH 0 с фенилантрахиноловой кислотой в качестве индикатора. Полученный результат сравните с погрешностью титрования, когда раствор VO_2^{2+} прибавляют к раствору церия(IV). $E_{VO_2^{2+}/VO^{2+}}^{0'} = 1,00$ В; $E_{Ce(IV)/Ce(III)}^{0'} = 1,61$ В; $E_{\text{Ind}}^{0'} = 1,08$ В.

Решение. По формуле (5.54) рассчитываем потенциал в ТЭ

$$E_{\text{TЭ}} = \frac{1,00 + 1,61}{2} = 1,31 \text{ В}.$$

Раствор восстановителя титруем раствором окислителя, причем $E_{\text{Ind}}^{0'} < E_{\text{TЭ}}$. Следовательно, раствор VO_2^{2+} недотитрован. Для расчета погрешности используем потенциал полуреакции



и из уравнения (5.50) находим степень оттитрованности и погрешность титрования:

$$1,08 = 1,00 + 0,059 \lg \frac{f}{1-f};$$

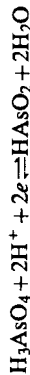
$$f = 0,958;$$

$$\text{ПТ, \%} = (0,958 - 1) \cdot 100 = -4,2.$$

В случае, когда раствор восстановителя добавляют к раствору окислителя, в конечной точке титрования $E_{\text{КТТ}} = 1,08$ В раствор будет перетитрован. Погрешность, обусловленная избытком VO_2^{2+} , меняет только знак: ПТ, % = +4,2.

Пример 4. Раствор брома титруют раствором арсенита натрия при pH 2,0. Рассчитайте потенциал, при котором погрешность титрования $\geq +0,5\%$. $E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1,087 \text{ В}$; $E^{\circ}_{\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{HAsO}_2} = 0,559 \text{ В}$.

Решение. Погрешность титрования имеет положительный знак, следовательно обусловлена избытком титранта — арсенита натрия. Для ее расчета используем потенциал полуреакции



Величину реального потенциала этой полуреакции при pH 2,0 рассчитываем по формуле (2.56):

$$E^{\circ}_{\text{H}_3\text{AsO}_3/\text{HAsO}_2} = 0,559 - \frac{0,059 \cdot 2}{2} \text{pH} = 0,44 \text{ В}$$

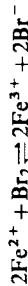
и подставляем в формулу (5.53) для расчета потенциала при заданной погрешности (при III, % = +0,5; $f = 1,005$):

$$E = 0,44 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{1,005 - 1} = 0,51 \text{ В}$$

Следовательно, III, % $\geq +0,5$ при $E \leq 0,51 \text{ В}$.

Пример 5. Рассчитайте погрешность титрования 0,0100 М раствора железа(II) 0,0100 М раствором брома при pH 0, если потенциал в конечной точке титрования равен 1,05 В. $E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = 0,771 \text{ В}$; $E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1,087 \text{ В}$.

Решение. Запишем уравнение реакции



В этом случае для расчета потенциала в ТЭ нельзя использовать формулу (5.54), поскольку одна из полуреакций $\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$, протекает с изменением числа частиц. Для получения необходимой формулы проведем следующие преобразования:

$$\begin{aligned} E_{\text{ТЭ}} &= E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \\ &+ \\ 2E_{\text{ТЭ}} &= 2E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + 2 \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} \\ 3E_{\text{ТЭ}} &= E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 2E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Br}_2]}{[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Br}^-]^2} \end{aligned}$$

Учитывая, что в точке эквивалентности

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Br}^-] \text{ и } [\text{Fe}^{2+}] = 2[\text{Br}_2]$$

и подставляя эти равенства в предыдущее уравнение, получим выражение для расчета потенциала в ТЭ:

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{E^{\circ}_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 2E^{\circ}_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}}{3} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{2[\text{Br}^-]}$$

Учитывая стехиометрию реакции и изменение объема титруемого раствора, найдем концентрацию бромид-иона в ТЭ:

$$[\text{Br}^-] = 2 \frac{0,0100 \cdot V_{\text{ТЭ}}}{V_0 + V_{\text{ТЭ}}} = 2 \frac{0,0100 \cdot 0,5V_0}{V_0 + 0,5V_0} = 0,0067 \text{ М}$$

где V_0 — начальный объем титруемого раствора, $V_{\text{ТЭ}}$ — объем титранта в ТЭ. Следовательно, потенциал в ТЭ равен

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{0,771 + 2 \cdot 1,087}{3} + \frac{0,059}{3} \lg \frac{1}{2 \cdot 0,0067} = 1,018 \text{ В}$$

Поскольку $E_{\text{КТТ}} > E_{\text{ТЭ}}$, то раствор перетитрован, и расчет погрешности следует проводить, используя уравнение для потенциала $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$. Приведенную выше формулу (5.51) использовать нельзя. Погрешность титрования в этом случае можно рассчитать следующим образом.

Представим концентрацию брома и бромид-иона после ТЭ через выражения

$$[\text{Br}_2] = c_{\text{Br}_2}(f-1) \frac{V_{\text{ТЭ}}}{V_0 + V_{\text{ТЭ}}};$$

$$[\text{Br}^-] = 2c_{\text{Br}_2} \frac{V_{\text{ТЭ}}}{V_0 + V_{\text{ТЭ}}}$$

($V_{\text{ТЭ}}$ — добавленный объем титранта), которые подставим в уравнение Нернста для $\text{Br}_2/2\text{Br}^-$:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2} = E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} (f-1) \frac{V_{\text{ТЭ}}}{4c_{\text{Br}_2} V_{\text{ТЭ}}}$$

Принимая во внимание, что

$$V_{\text{ТЭ}} = \frac{c_0 V_0}{2c_{\text{Br}_2}} \text{ и } \frac{V_{\text{ТЭ}}}{V_0} = \frac{c_0}{2c_{\text{Br}_2}}$$

[c_0 — исходная концентрация Fe(II)], после соответствующих подстановок получаем:

$$E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f-1}{2c_0} \left(1 + \frac{V_{\text{ТЭ}}}{V_0} \right) = E^{\circ}_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f-1}{2c_0} \left(1 + \frac{c_0}{2c_{\text{Br}_2}} \right)$$

Из полученного уравнения найдем погрешность титрования:

$$E_{\text{КТТ}} = 1,087 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{f-1}{2 \cdot 0,0100} \left(1 + \frac{0,0100}{2 \cdot 0,0100} \right) = 1,05 \text{ В}$$

$$\text{III, \%} = (f-1) \times 100 = +7,6 \cdot 10^{-2}$$

Задачи

1. На титрование химически чистого оксалата натрия массой 0,1180 г в кислой среде израсходовано 19,55 мл раствора KMnO_4 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента ($1/5\text{KMnO}_4$) этого раствора. *Ответ:* 0,09009 М.

2. Азотная кислота плотностью 1,185 г/см³ содержит 30,10% (мас.) HNO_3 . Рассчитайте молярную концентрацию эквивалента азотной кислоты в реакции восстановления до NO. *Ответ:* 16,99 М.

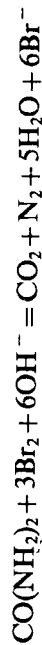
3. После обработки навески руды, содержащей 65,50% Fe_2O_3 , получен раствор железа (II), на титрование которого затрачено 14,00 мл 0,1000 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте массу навески руды. *Ответ:* 0,1707 г.

4. Навеску феррохрома растворили и окислили хром до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. К полученному раствору добавили 25,00 мл 0,1000 М раствора соли Мора, на титрование избытка которой пошло 3,50 мл 0,0500 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Найденное содержание хрома составляет 8,06%. Рассчитайте массу исходной навески сплава. *Ответ:* 0,4999 г.

5. На титрование раствора марганца (II) в слабощелочной среде затрачено 15,10 мл 0,1240 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте содержание (мг) марганца (II) в анализируемом растворе. *Ответ:* 30,86 мг.

6. Рассчитайте массовую долю (%) MnO_2 в навеске руды массой 0,3710 г, если на титрование иода, выделившегося при взаимодействии с раствором, содержащем избыток иодида калия и кислоты, пошло 24,41 мл 0,2217 М раствора тиосульфата натрия. Мол. масса (MnO_2) 86,94. *Ответ:* 63,41%.

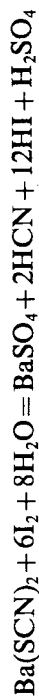
7. Для определения мочевины к анализируемой пробе добавили 30,00 мл 0,1000 М ($1/2 \text{Br}_2$) раствора брома и 60,00 мл 0,5000 М NaOH. По окончании окисления мочевины



раствор подкислили до pH 2,0 и на титрование избытка брома израсходовали 5,50 мл 0,0500 М ($1/2 \text{NaAsO}_2$) раствора арсенита натрия. Рассчитайте содержание (мг) мочевины в пробе. (Мол. масса мочевины 60,06). *Ответ:* 27,28 мг.

8. К 2,50 мл раствора KClO_3 прибавили 20,00 мл 0,1500 М раствора FeSO_4 . На титрование избытка FeSO_4 пошло 5,00 мл 0,1089 М ($1/5\text{KMnO}_4$) раствора перманганата калия. Рассчитайте массовую долю (%) KClO_3 (мол. масса 122,55) в растворе (плотность 1,02 г/см³). *Ответ:* 1,97%.

9. Пробу массой 0,5170 г, содержащую тиоционат бария, растворили в растворе гидрокарбоната натрия и добавили 50,00 мл 0,1070 М ($1/2\text{I}_2$) раствора иода. После завершения реакции



раствор подкислили и избыток иода оттитровали, израсходовав 16,30 мл 0,0965 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (%) тиоционата бария в пробе. Мол. масса тиоционата бария 253,50. *Ответ:* 15,43%.

10. К анализируемому кислому раствору Na_2SeO_3 добавили 15,00 мл 0,1000 М ($1/5\text{KBrO}_3$) раствора брома калия. Выделившийся бром удалили кипячением. На титрование остатка бромата калия затратили 5,00 мл 0,0960 М ($1/2\text{NaAsO}_2$) раствора арсенита натрия. Рассчитайте содержание (мг) селена в растворе. *Ответ:* 40,27 мг.

11. Окисление этилмеркаптана иодом протекает по реакции



Анализируемую пробу массой 1,6500 г обработали в закрытом сосуде 50,00 мл 0,1190 М ($1/2\text{I}_2$) раствором иода. На титрование избытка иода затратили 16,70 мл 0,1320 М раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю (%) этилмеркаптана (мол. масса 62,13) в пробе. *Ответ:* 14,10%.

12. Рассчитайте потенциал в точке эквивалентности, если раствор H_2O_2 титруют раствором KMnO_4 при pH 1,0. *Ответ:* 1,19 В.

13. Рассчитайте значения потенциалов при титровании раствора KMnO_4 раствором железа (II) при pH 2,0, если добавлено титранта, %: а) 99,0; б) 99,9; в) 100,0; г) 100,1; д) 101,0. *Ответ:* а) 1,30 В; б) 1,28 В; в) 1,23 В; г) 0,95 В; д) 0,89 В.

14. Вычислите величину скачка титрования раствора железа (III) раствором олова (II) в присутствии 1,0 М HCl при степени окислованности: а) $1,000 \pm 0,001$; б) $1,000 \pm 0,010$. Выберите наиболее подходящий индикатор: дифениламин ($E_{\text{ind}}^0 = 0,76 \text{ В}$), фенилантрахинон ($E_{\text{ind}}^0 = 1,08 \text{ В}$), сафранин Т ($E_{\text{ind}}^0 = 0,24 \text{ В}$). *Ответ:* а) 0,29 В; б) 0,38 В; сафранин Т.

15. Раствор церия (IV) с концентрацией 0,0500 М титруют 0,0500 М раствором железа (II) в среде 1,0 М H_2SO_4 . Потенциал в конечной точке титрования равен 1,30 В. Рассчитайте погрешность титрования и концентрацию церия (IV) в конечной точке титрования. *Ответ:* ПТ = -0,42%; $s = 1,05 \cdot 10^{-4}$ М.

16. Рассчитайте погрешность титрования раствора железа (II) раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в среде 1,0 М H_2SO_4 с дифениламинол в качестве

индикатора ($E_{\text{ind}}^0 = 0,76 \text{ В}$): а) в отсутствие H_3PO_4 ; б) в присутствии $1 \text{ М } \text{H}_3\text{PO}_4$ в условиях существования комплекса $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ ($\lg \beta = 3,56$) $\alpha_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$. *Ответ:* а) $-4,2\%$; б) $0,19\%$.

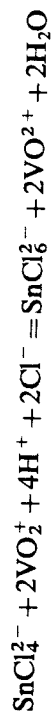
17. Раствор железа (II) титруют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при pH 1,0 с фенилантрапиновой кислотой в качестве индикатора ($E_{\text{ind}}^0 = 1,08 \text{ В}$). Рассчитайте отношение концентраций ионов Fe(III) и Fe(II) в конечной точке титрования. *Ответ:* $1,74 \cdot 10^5$.

18. Рассчитайте минимальную разность потенциалов, при которой будет наблюдаться скачок на симметричной кривой титрования ($n_1 = n_2$) при погрешности $\pm 1\%$. *Ответ:* $0,44 \text{ В}$.

19. Вычислите погрешность титрования раствора KMnO_4 раствором Fe(II) при pH 0, если потенциал в конечной точке титрования равен $0,91 \text{ В}$. Полученный результат сравните с погрешностью титрования, когда раствор KMnO_4 прибавляется к раствору железа (II). *Ответ:* $+0,44\%$; $-0,44\%$.

20. Раствор ванадия (III) с концентрацией $0,1000 \text{ М}$ титруют $0,1000 \text{ М}$ раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при pH 1,0. Рассчитайте потенциал, при котором степень оттитрованности раствора равна $1,001$. *Ответ:* $1,17 \text{ В}$.

21. Раствор олова (II) титруют раствором ванадия (V) в присутствии $1,0 \text{ М } \text{HCl}$ по реакции



Рассчитайте потенциал, при котором погрешность титрования будет больше $+1\%$. *Ответ:* $E \geq 0,90 \text{ В}$.

22. Для определения нитробензола к $70,00 \text{ мг}$ пробы прибавили $35,00 \text{ мл } 0,1000 \text{ М}$ раствора TiCl_3 . После завершения реакции



избыток TiCl_3 оттитровали при pH 0. При этом израсходовали $10,00 \text{ мл } 0,0500 \text{ М}$ раствора FeCl_3 . Рассчитайте: а) массовую долю (%) нитробензола (мол. масса $123,00$) в пробе; б) погрешность титрования Ti(III) , если $E_{\text{ind}}^0 = 0,30 \text{ В}$. *Ответ:* а) $87,85\%$; б) $-0,04\%$.

Вопросы

1. Назовите факторы, влияющие на величину скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования.

2. Назовите способы фиксирования конечной точки в окислительно-восстановительном титровании.

3. Выведите уравнение для расчета интервала потенциалов периода окраски окислительно-восстановительных индикаторов.

4. На одном рисунке изобразите кривые титрования $0,1 \text{ М}$ раствора Fe(II) при pH 0 раствором: а) Ce(IV) и б) KMnO_4 и укажите положение точек эквивалентности.

5. Назовите первичные стандартные вещества в перманганометрии, укажите их факторы эквивалентности и напишите соответствующие полуреакции.

6. Назовите первичные стандартные вещества в иодометрии, укажите их факторы эквивалентности и напишите соответствующие полуреакции.

7. Напишите реакции, используемые для стандартизации раствора тиосульфата натрия.

8. Назовите причины неустойчивости раствора тиосульфата натрия и напишите уравнения соответствующих реакций.

9. Какие приемы используют для стабилизации раствора тиосульфата натрия?

10. Назовите причину неустойчивости раствора перманганата калия и напишите уравнение соответствующей реакции.

11. Какие приемы используют для стабилизации раствора перманганата калия?

12. Укажите и поясните условия, которые необходимо соблюдать при титровании оксалата натрия раствором перманганата калия?

13. Назовите окислители и восстановители, используемые для предварительного окисления и восстановления определяемых веществ.

14. Назовите компоненты «защитной смеси» Рейнгарда — Циммермана и объясните действие каждого из них при перманганометрическом определении Fe(II) в присутствии хлорид-ионов.

15. Почему бихроматометрическое определение железа (II) целесообразно проводить в присутствии фосфорной кислоты?

16. Укажите и поясните условия иодометрического определения Cu(II) .

17. Укажите и поясните условия иодометрического определения арсенат- и арсенит-ионов.

18. Напишите реакции, протекающие до и после точки эквивалентности, при титровании раствора восстановителя броматометрически.

19. На чем основан способ фиксирования конечной точки титрования в броматометрии?

20. Приведите примеры практического применения броматометрического титрования.

5.5. Осадительное титрование

Наиболее часто в осадительном титровании используются реакции образования галогенидов и тиоцианатов серебра (аргентометрия) и ртути (I) (меркурометрия). Кривые титрования в этих системах строят в координатах $p[A] - f$:

$$\text{до ТЭ } p[A] = -\lg c_0 - \lg(1-f), \quad (5.57)$$

$$\text{в ТЭ } p[A] = 1/2pK_s, \quad (5.58)$$

$$\text{за ТЭ } p[A] = pK_s + \lg c_T + \lg(f-1). \quad (5.59)$$

Скачок на кривой титрования с погрешностью $\pm 0,1\%$ вычисляются по формулам (5.57) и (5.59):

$$\begin{aligned} \Delta pA &= pK_s + \lg c_T + \lg(1,001-1) + \lg c_0 + \lg(1-0,999) = \\ &= pK_s + \lg c_T + \lg c_0 - 6. \end{aligned} \quad (5.60)$$

Если $c_0 = c_T$, то

$$\Delta pA = pK_s + 2\lg c_0 - 6. \quad (5.61)$$

Следовательно, при $c_0 = 0,1000$ М титрование возможно с погрешностью $\pm 0,1\%$ в условиях, когда $pK_s > 8$.

Пример 1. При аргентометрическом титровании ($pH \geq 7$) хлорид- и бромид-ионы в качестве индикатора применяют хромат-ионы, образующие красно-бурый осадок выпадения осадка Ag_2CrO_4 в пределах скачка при титровании $0,0500$ М растворов $NaCl$ и $NaBr$ $0,0500$ М раствором $AgNO_3$; $pK_s(AgCl) = 9,75$ и $pK_s(AgBr) = 12,28$.

Решение. Величину скачка при титровании хлорид- и бромид-ионов вычисляем по формуле (5.61):

$$\Delta pCl = 9,75 + 2\lg 0,05 - 6 = 1,15,$$

$$\Delta pBr = 12,28 + 2\lg 0,05 - 6 = 3,68.$$

Следовательно, для хлорид-ионов скачок титрования начинается при $pCl = 4,30$ и заканчивается при $pCl = 5,45$; диапазон скачка для бромид-ионов — $pBr = 4,30$ до $pBr = 7,98$.

Используя формулу

$$pAg + pT = pK_s,$$

находим, что в случае титрования хлорид-ионов скачок расположен в интервале от $pAg = 5,45$ до $pAg = 4,30$, а бромид-ионов — от $pAg = 7,98$ до $pAg = 4,30$.

Рассчитываем концентрацию хромат-ионов, имея в виду, что $pCrO_4 = pK_s - 2pAg$. Для выпадения осадка Ag_2CrO_4 в пределах скачка при титровании хлорид-ионов

исчислена $pCrO_4$ должна принимать значения от 1,05 до 3,35, а при титровании бромид-ионов — от 3,99 до 3,35.

Пример 2. Какую массу минерала, содержащего около 80,0% KCl , следует взять для приготовления 250 мл раствора. На титрование 100 мл этого раствора израсходовано 15,00 мл $0,1000$ М $(1/2Hg_2(NO_3)_2)$ раствора нитрата ртути(I). Мол. масса (KCl) 74,55.

Решение. Используя формулы (5.2) и (5.3), рассчитаем массу пробы:

$$m_{\text{проба}} = \frac{c_T V_T \cdot 10^{-3} \cdot V_0 M \cdot 100}{V_{\text{экв}}} = \frac{15,00 \cdot 0,1000 \cdot 10^{-3} \cdot 250 \cdot 74,55 \cdot 100}{100 \cdot 80} = 0,3495 \text{ г.}$$

Задачи

1. Рассчитайте массовые доли (%) $NaCl$ и KCl в образце, если после растворения навески массой $0,1526$ г на титрование полученного раствора израсходовано $25,00$ мл $0,1000$ М раствора $AgNO_3$.
Ответ: $NaCl - 90,91\%$; $KCl - 9,09\%$.

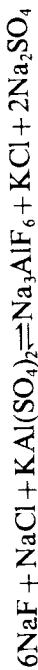
2. Рассчитайте массовую долю (%) KBr в образце. Навеску гехнического KBr массой $1,2550$ г растворили в мерной колбе вместимостью $250,0$ мл; к $15,00$ мл этого раствора добавили $25,00$ мл $0,0500$ М $(1/2Hg_2(NO_3)_2)$ раствора нитрата ртути(I). Избыток $Hg_2(NO_3)_2$ оттитровали $0,0500$ М раствором $NaCl$, израсходовав $15,00$ мл. **Ответ:** $79,02\%$.

3. Рассчитайте массовую долю (%) брома в соединении. Навеску образца массой $0,7589$ г обработали этанольным раствором KOH и провели омыление, затем раствор подкислили и разбавили до 250 мл. Полученный раствор объемом $10,00$ мл оттитровали $0,0550$ М $(1/2Hg_2(NO_3)_2)$ раствором нитрата ртути(I), израсходовав $6,80$ мл. На титрование индикатора $Fe(SCN)_n^{(3-n)}$ в контрольном опыте израсходовано $0,55$ мл раствора $Hg_2(NO_3)_2$. **Ответ:** $95,39\%$.

4. Какой объем раствора, содержащего 55 г/л $NaCl$, следует взять для приготовления 250 мл раствора, чтобы на титрование $20,00$ мл его было затрачено $15,00$ мл $0,1000$ М раствора $AgNO_3$. **Ответ:** $19,92$ мл.

5. Какое вещество ($NaCl$ или KCl) было взято для анализа, если на титрование $0,2542$ г его было израсходовано $30,86$ мл $0,1105$ М раствора $AgNO_3$? **Ответ:** KCl .

6. Кормовой концентрат массой $2,7250$ г, содержащий фтор, разложили и приготовили раствор объемом 100 мл. К $20,00$ мл этого раствора добавили этанол, индикатор морин и оттитровали фторид-ионы $9,85$ мл $0,0020$ М раствора $KAl(SO_4)_2$ по реакции



Вычислите массовую долю (%) фтора в концентрате. *Ответ:* 0,40%.

7. Рассчитайте массу навески BaCl_2 , содержащуюся в 200 мл раствора, если после прибавления к 20,00 мл этого раствора 35,00 мл 0,1105 М раствора AgNO_3 на обратное титрование избытка AgNO_3 израсходовано 20,50 мл 0,1015 М раствора NH_4SCN . *Ответ:* 3,7206 г.

8. Рассчитайте массу навески сплава, содержащего 40% серебра, если после растворения сплава добавили 25,25 мл 0,1575 М раствора NH_4SCN и избыток NH_4SCN оттитровали 0,1000 М раствором AgNO_3 , израсходовав 20,00 мл. *Ответ:* 0,5331 г.

9. Рассчитайте массовую долю серебра (%) в сплаве, если после растворения навески массой 0,3178 г на титрование этого раствора затратили 24,50 мл 0,1000 М раствора KSCN . *Ответ:* 83,16%.

10. Из колбы вместимостью 200 мл отобрали 15,00 мл раствора KCl , на титрование которого пошло 24,00 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 . Определите массу навески KCl , взятой для приготовления исходного раствора. *Ответ:* 2,3855 г.

11. Навеску сплава массой 0,2500 г с массовой долей серебра 70% растворили; на титрование полученного раствора израсходовали 16,50 мл раствора NH_4SCN . Вычислите молярную концентрацию раствора титранта. *Ответ:* 0,0983 М.

12. Рассчитайте массу навески NaCl для приготовления 250 мл раствора при условии, что на титрование 15,00 мл этого раствора затратили 12,50 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 . *Ответ:* 1,2177 г.

13. Сколько граммов NaCl содержится в 100 мл раствора, на титрование 15,00 мл которого израсходовали 18,50 мл 0,0500 М $(1/2\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2)$ раствора нитрата ртути(I)? *Ответ:* 0,3604 г.

14. Рассчитайте массовую долю хлора (%) в образце галенита, если для полного осаждения хлорид-ионов из навески массой 0,8715 г NaCl затратили 14,75 мл 1,0000 М раствора AgNO_3 . *Ответ:* 60,00%.

15. Определите массовую долю серебра (%) в сплаве при условии, что после растворения навески сплава массой 0,4000 г объемом раствора довели до 100 мл. На титрование 15,00 мл полученного раствора пошло 10,15 мл 0,0500 М раствора KSCN . *Ответ:* 91,24%.

16. Какую массу навески бромид калия следует взять для приготовления 250 мл раствора, на титрование 20,00 мл которого было израсходовано 17,50 мл 0,0500 М раствора AgNO_3 ? *Ответ:* 1,3027.

17. Рассчитайте массовую долю (%) хлора в хлорацетофеноне $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl})$, если к его навеске массой 0,3134 г после разложения добавили 25,00 мл 0,1000 М раствора AgNO_3 , на титрование избытка которого израсходовали 10,55 мл 0,0500 М раствора KSCN . Мол. масса $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{Cl})$ 154,60. *Ответ:* 22,31%.

18. Определите концентрацию (г/л) метилхлорида (CH_3Cl) в воздухе, пробу которого объемом 1,500 л поглотили этанолом. В полученном растворе после разложения осадил выделившийся хлорид-ионы с помощью 15,00 мл, 0,0500 М раствора AgNO_3 и на титрование избытка его израсходовали 13,50 мл 0,0500 М раствора KSCN . Мол. масса (CH_3Cl) 50,49. *Ответ:* 0,002523 г/л.

19. Вычислите массовую долю (%) иодоформа (CHI_3) в пробе, навеску которой массой 0,6181 г растворили в этаноле, добавили 25,00 мл 0,1050 М раствора нитрата серебра и HNO_3 (конц). Избыток AgNO_3 оттитровали 11,25 мл 0,0025 М раствора KSCN . *Ответ:* 95,55%.

20. Навеску хлороформа CHCl_3 и массой 0,9364 г после разложения перевели в мерную колбу вместимостью 100 мл. К 15,00 мл полученного раствора добавили 30,00 мл 0,0100 М раствора AgNO_3 на титрование избытка которого затратили 18,50 мл 0,0100 М раствора KSCN . Определите массовую долю (%) хлороформа в пробе. Мол. масса (CHCl_3) 119,37. *Ответ:* 97,75%.

21. Рассчитайте ρCl и ρAg при титровании хлорида калия нитратом серебра, если к 20,00 мл 0,0500 М раствора KCl добавлен 0,0500 М раствор AgNO_3 в объеме: 1) 19,00 мл; 2) 20,00 мл; 3) 21,00 мл. *Ответ:* 1) $\rho\text{Cl} = 2,89$, $\rho\text{Ag} = 7,06$; 2) $\rho\text{Cl} = \rho\text{Ag} = 4,98$; 3) $\rho\text{Cl} = 2,91$, $\rho\text{Ag} = 7,04$.

Вопросы

1. Какие требования предъявляют к реакциям осаждения в титриметрическом анализе?
2. Приведите примеры методов определения, основанных на реакциях осаждения.
3. Назовите наиболее широко применяющиеся методы осадительного титрования.
4. Укажите малорастворимые соединения, образование которых лежит в основе осадительного титрования: CaCO_3 , AgCl , Fe_2O_3 , $\times \text{xH}_2\text{O}$, Hg_2Cl_2 , CaSO_4 , AgSCN , PbCl_2 , AgBr , $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$, Al_2O_3 , $\times \text{xH}_2\text{O}$.
5. В каких координатах целесообразно строить кривые осадительного титрования?

22. При определении какого галогенид-иона (Cl^- или Br^-) в равных концентрациях погрешность тиоцианатометрического титрования будет ниже?
23. В чем сущность меркурометрического определения хлоридов и бромидов; какие при этом используются индикаторы?
24. Приведите условия приготовления, хранения и стандартизации раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.
25. Какие ионы позволяют определять метод меркурометрического титрования?
26. Отметьте преимущества и недостатки аргентометрического титрования по сравнению с меркурометрическим.
27. Каковы причины возникновения индикаторных погрешностей при осадительном титровании по методу: 1) Мора; 2) Фольгарда; 3) Фаянса.

6. От каких факторов зависит величина скачка на кривой осадительного титрования?
7. Как влияют на величину скачка титрования произведения растворимости соединения, концентрация и ионная сила растворов, температура?
8. В каком случае скачок титрования будет наибольшим и в каком — наименьшим, если раствором $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ ($f_{\text{эф}} = 1/2$) титруют растворы: а) 0,01 М КJ; 0,1 М КI; 1,0 М КI; б) 0,1 М растворы КСI, КBr и KI.
9. Укажите последовательность выпадения осадков при аргентометрическом титровании смеси, содержащей ионы Cl^- , Br^- и I^- в эквивалентных концентрациях. Как будет выглядеть кривая титрования такого раствора?
2. Сформулируйте необходимое условие раздельного титрования ионов A_1 и A_2 , образующих с титрантом малорастворимые соединения.
11. Перечислите способы обнаружения конечной точки титрования по методу осаждения.
12. Назовите методы осадительного титрования, в которых для обнаружения конечной точки титрования используются реакции образования: 1) окрашенного осадка; 2) окрашенного комплексного соединения; 3) окрашенного адсорбционного соединения с осадком.
13. Какие типы индикаторов применяются в титровании по методу осаждения?
14. Какой способ основан на безындикаторном обнаружении конечной точки аргентометрического титрования хлоридов?
15. На чем основан метод Гей-Люссака? Какие ионы он позволяет определять?
16. В чем сущность осадительного титрования по методу Мора; для определения каких ионов он применим?
17. Какой метод аргентометрического титрования целесообразно использовать для определения Cl^- и Br^- -ионов?
18. Охарактеризуйте метод Фольгарда. Какие ионы могут быть определены с помощью этого метода?
19. С помощью какого индикатора фиксируют конечную точку титрования в методе Фаянса? Отметьте особенности и область практического применения этого метода.
20. Сформулируйте необходимое условие применения адсорбционных индикаторов. Приведите примеры их использования.
21. Как осуществляют тиоцианатометрическое определение ионов Ag^+ и Cl^- (Br^-)? Приведите соответствующие уравнения и расчетные формулы.

Глава 6. Экстракция

Под экстракцией понимают как сам процесс распределения веществ между двумя жидкими фазами, так и метод выделения, разделения и концентрирования, основанный на этом процессе. Чаще всего рассматривают распределение веществ между водной и органическим растворителем.

Отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества A в двух несмешивающихся жидкостях называют *константой распределения* K_D^0 .

$$K_D^0 = \frac{(a_A)_{(o)}}{(a_A)_{(a)}} \quad (6.1)$$

В реальных условиях используют реальную константу распределения:

$$K_D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(a)}} \quad (6.2)$$

В случае несмешивающихся растворителей или растворителей, насыщенных друг другом, это отношение равно отношению растворимости вещества A в органическом растворителе ($s_{A(o)}$) и воде ($s_{A(a)}$):

$$K_D = \frac{s_{A(o)}}{s_{A(a)}} \quad (6.3)$$

Коэффициент распределения (D) вещества A определяется как отношение общих концентраций вещества в двух фазах:

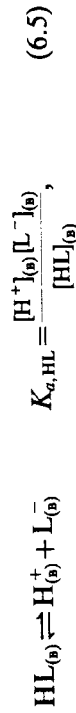
$$D = \frac{c_{A(o)}}{c_{A(a)}} \quad (6.4)$$

Напомним, что общая концентрация вещества A равна сумме концентраций всех форм вещества A , находящихся в растворе,

с учетом их стехиометрии. Например, если в водной фазе находятся соединения A , HA , MA , MA_2 и MA_3 , то

$$c_A = [A] + [HA] + [MA] + 2[MA_2] + 3[MA_3]$$

В отличие от константы распределения коэффициент распределения зависит от условий экстракции, например от pH водной фазы. В качестве примера рассмотрим распределение органической кислоты HL в системе вода — органический растворитель. Будем считать, что в экстракционной системе устанавливаются следующие равновесия:



Поэтому коэффициент распределения можно выразить уравнением

$$D = \frac{[HL]_{(o)}}{[HL]_{(a)} + [L^-]_{(a)}} \quad (6.7)$$

Суммируя уравнения (6.5) — (6.7), получаем:

$$D = \frac{[HL]_{(o)}}{[HL]_{(o)} + K_{a,HL}[HA]_{(o)}} = \frac{K_{D,HL}[H^+]_{(a)}}{K_{D,HL}[H^+]_{(a)} + K_{a,HL}} \quad (6.8)$$

Если уравнение (6.8) изобразить графически в логарифмических координатах $\lg D$ — pH, то график будет иметь две линейные области (рис. 6.1): при $[H^+]_{(a)} \gg K_{a,HL}$, кислота в обеих фазах практически существует только в молекулярной форме и, следовательно, $D = K_{D,HL}$; во второй области при $[H^+]_{(a)} \ll K_{a,HL}$ спад кривой происходит за счет диссоциации формы HL и здесь справедливо уравнение

$$\lg D = \lg K_{D,HL} - \lg \left(1 + \frac{K_{a,HL}}{[H^+]_{(a)}} \right).$$

По формуле (6.8), кроме коэффициента распределения кислоты, можно рассчитать и другие величины. Если известны $K_{D,HL}$ и D при определенном значении pH, можно рассчитать константу диссоциации

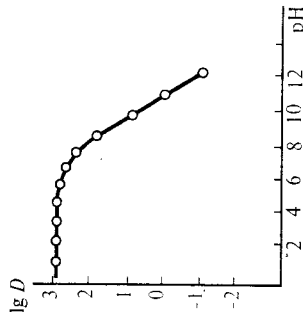
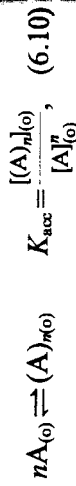
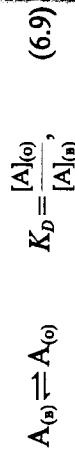


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента распределения органической кислоты HL в системе вода — органический растворитель при $K_{D,HL} = 10^3$ и $pK_{a,HL} = 7,62$

$K_{a,HL}$, а если известны $K_{a,HL}$ и $K_{D,HL}$ — pH, при котором кислота извлекается, например, на 50%.

Если вещество в одной из фаз, например, в органической, склонно к агрегации или ассоциации, равновесие можно представить следующим образом:



то

$$D = \frac{[A]_{(o)} + n[(A)_n]_{(o)}}{[A]_{(g)}} \quad (6.11)$$

Подставляя выражения для $[A]_{(o)}$ и $[(A)_n]_{(o)}$ из уравнений (6.9) и (6.10) в уравнение (6.11) после преобразования получаем:

$$D = K_D + nK_{асс}K_D^n [A]_{(g)}^{n-1} \quad (6.12)$$

Следовательно, коэффициент распределения в этом случае зависит от концентрации вещества A в водной фазе.

Пример 1. Водный раствор 1-нитрозо-2-нафтола — слабой органической кислоты, встряхивают с равным объемом хлороформа. Константа распределения 1-нитрозо-2-нафтола равна $1,0 \cdot 10^3$, а коэффициент распределения при pH 9,00 равен 40. Рассчитайте константу диссоциации 1-нитрозо-2-нафтола.

Решение. Константу диссоциации 1-нитрозо-2-нафтола рассчитаем по формуле (6.8)

$$K_{a,HL} = \frac{[H^+]_{(o)}(K_{D,HL} - D)}{D} = \frac{1 \cdot 10^{-9}(1000 - 40)}{40} = 2,4 \cdot 10^{-8},$$

$$pK_{a,HL} = 7,62.$$

Пример 2. Раствор 2-нитрозо-1-нафтола (HL) в хлороформе неизвестной концентрации встряхивают с равным объемом боратного буферного раствора с pH 8,00. Концентрация HL в водной фазе после достижения равновесия составила $5,7 \cdot 10^{-4}$ М. Растворимость HL в воде ($s_{(g)}$) равна $8,4 \cdot 10^{-4}$ М, а в хлороформе ($s_{(o)}$) — $9,6 \cdot 10^{-2}$ М. Рассчитайте исходную концентрацию HL в хлороформе, если $pK_{a,HL} = 7,24$.

Решение. Рассчитаем константу распределения 2-нитрозо-1-нафтола по формуле (6.3):

$$K_D = \frac{s_{(o)}}{s_{(g)}} = \frac{9,6 \cdot 10^{-2}}{8,4 \cdot 10^{-4}} = 114.$$

Рассчитаем коэффициент распределения 2-нитрозо-1-нафтола по формуле (6.8):

$$D = \frac{K_{D,HL}}{1 + \frac{K_{a,HL}}{[H^+]_{(g)}}} = \frac{114}{1 + \frac{10^{-7,24}}{1 + 10^{-8}}} = \frac{114}{1 + 5,75} = 16,9.$$

Концентрация 2-нитрозо-1-нафтола в хлороформе после достижения равновесия может быть рассчитана по формуле (6.4):

$$c_{HL(o)} = Dc_{HL(g)} = 16,9 \cdot 5,7 \cdot 10^{-4} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

Исходная концентрация 2-нитрозо-1-нафтола в хлороформе равна $9,6 \cdot 10^{-3} + 0,57 \cdot 10^{-3} = 0,0102 \text{ М.}$

Практический интерес представляет такая важная характеристика экстракции, как *степень извлечения R*; обычно R выражают в процентах. Степень извлечения представляет собой долю проэкстрированного вещества от общего его количества:

$$R, \% = \frac{Q_{(o)}}{Q_{(o)} + Q_{(g)}} \cdot 100 = \frac{c_{(o)}V_{(o)}}{c_{(o)}V_{(o)} + c_{(g)}V_{(g)}} \cdot 100, \quad (6.13)$$

где $Q_{(o)}$ и $Q_{(g)}$ — количество вещества в органической и водной фазах; $c_{(o)}$ и $c_{(g)}$ — концентрация вещества в фазах; $V_{(o)}$ и $V_{(g)}$ — объемы фаз.

Легко показать, поделив числитель и знаменатель в формуле (6.13) на $c_{(g)}V_{(g)}$, что степень извлечения связана с коэффициентом распределения следующим уравнением:

$$R, \% = \frac{D}{D + V_{(g)}/V_{(o)}} \cdot 100. \quad (6.14)$$

При равных объемах фаз имеем

$$R, \% = \frac{100D}{D+1}. \quad (6.15)$$

Степень извлечения R, в отличие от коэффициента распределения D, зависит от соотношения объемов фаз и при одном и том же коэффициенте распределения вещество при постоянном объеме водной фазы $V_{(g)}$ экстрагируется тем полнее, чем больше объем органической фазы $V_{(o)}$.

Если извлечение нужного компонента после проведения однократной экстракции неполное, экстракцию повторяют, разделяя фазы и прибавив к водной фазе новую порцию органического растворителя. Степень извлечения R после n -кратной экстракции можно рассчитать по формуле

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \frac{V_{(o)}}{V_{(в)}} + 1 \right]^n} \right] \quad (6.16)$$

Пример 3. Fe(III) экстрагировали в виде HFeCl_4 из 6 М HCl равным объемом метилэтилкетона. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения (%) Fe(III) при условии, что в водной фазе его исходная концентрация равна 10,0 мг/мл, а концентрация после экстракции — 0,1 мг/мл.

Решение. Коэффициент распределения найдем по формуле (6.4):

$$D = \frac{c_{(o)}}{c_{(в)}} = \frac{10,0 - 0,1}{0,1} = 99,9.$$

Степень извлечения R можно рассчитать несколькими способами. Согласно уравнению (6.13) с учетом, что $V_{(в)} = V_{(o)}$, получаем:

$$R, \% = \frac{c_o V}{c_o V + c_b V} \cdot 100 = \frac{c_o}{c_o + c_b} \cdot 100 = \frac{9,9}{10,0} \cdot 100 = 99,0.$$

По уравнению (6.15) получаем:

$$R, \% = \frac{100 \cdot 99}{99 + 1} = 99,0.$$

Пример 4. Кобальт экстрагировали из 4,7 М водного раствора NH_4SCN (рН ~ 2,00) изоамиловым спиртом. Коэффициент распределения кобальта в этих условиях равен 5,2. Рассчитайте концентрацию кобальта, оставшуюся в водной фазе, после экстракции из 20,0 мл его 0,01 М раствора следующими количествами изоамилового спирта: а) одной порцией объемом 20,0 мл; б) двумя порциями по 10,0 мл; в) четырьмя порциями по 5,0 мл.

Решение. а) Степень извлечения кобальта рассчитываем по формуле (6.15):

$$R, \% = \frac{D}{D + 1} \cdot 100 = \frac{5,2}{6,2} \cdot 100 = 83,9,$$

следовательно, в водной фазе после экстракции 20,0 мл изоамилового спирта осталось 16,1% кобальта, а его концентрация составляет:

$$0,01 \cdot 0,161 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ М};$$

б) подставляя соответствующие величины в формулу (6.16), рассчитаем степень извлечения кобальта после двухкратной экстракции:

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[\frac{10}{5,2} + 1 \right]^2} \right] = 92,3,$$

следовательно, концентрация кобальта в водной фазе после двухкратной экстракции изоамиловым спиртом (по 10,0 мл) составляет

$$0,01 \cdot 0,077 = 7,7 \cdot 10^{-4} \text{ М};$$

в) степень извлечения кобальта после четырехкратной экстракции равна

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[\frac{10}{5,2} + 1 \right]^4} \right] = 96,4.$$

Концентрация кобальта в водной фазе после четырехкратной экстракции изоамиловым спиртом (по 5,0 мл) составляет

$$0,01 \cdot 0,036 = 3,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$$

Таким образом, проведенные расчеты подтверждают, что эффективность экстракции выше, если один и тот же объем экстрагента разделить на части и провести несколько последовательных извлечений малыми порциями. После однократной экстракции 20,0 мл изоамилового спирта в водной фазе остается в два раза больше кобальта, чем после двухкратной экстракции тем же объемом экстрагента и в 4,5 раза больше, чем после четырехкратной экстракции.

Пример 5. Какой общий объем бутылочетата необходим для понижения концентрации бензойной кислоты до $1,0 \cdot 10^{-3}$ М, если 25,0 мл 0,05 М раствора бензойной кислоты проэкстрагировали порциями растворителя по 5,0 мл. Коэффициент распределения бензойной кислоты в системе вода — бутылочетат равен 30.

Решение. В соответствии с условием степень извлечения бензойной кислоты равна

$$R, \% = \frac{5 \cdot 10^{-2} - 0,1 \cdot 10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 98,0.$$

Подставляя найденное значение $R, \%$, а также соответствующие значения для $V_{(o)}$ и $V_{(в)}$ в формулу (6.16), получаем:

$$98,0\% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[\frac{5}{30} + 1 \right]^n} \right],$$

откуда $n = 2$ и $V_{(o)} = 2 \cdot 25 = 50,0$ мл.

О возможности разделения двух веществ А и В судят при помощи коэффициента разделения $\alpha_{A/B}$:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (6.17)$$

На практике извлечение считают количественным, если $R \geq 99\%$. Для количественного разделения двух веществ А и В, необходимо, чтобы 99% вещества А перешло в органическую фазу, а 99% вещества В осталось в водной фазе. Иначе говоря, для практического разделения двух веществ нужно, чтобы коэффициент разделения был высоким ($\alpha_{A/B} \geq 10^4$), а произведение коэффициентов разделения веществ — близким к единице ($D_A D_B \approx 1$).

Пример 6. Ионы цинка и свинца с равной концентрацией ($c = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М) экстрагируются 0,10 М раствором 8-оксихинолина (НОХ) в хлороформе ($V_a = V_o$) в виде хелатов $Me(Ox)_2$. Степень извлечения при pH 4,00 равна 96,0% для $Zn(Ox)_2$ и 1,0% для $Pb(Ox)_2$. Рассчитайте коэффициент разделения элементов.

Решение. Как следует из выражения (6.17), для расчета коэффициента разделения металлов необходимы коэффициенты распределения ионов цинка и свинца. Для расчета коэффициентов распределения воспользуемся формулой (6.15):

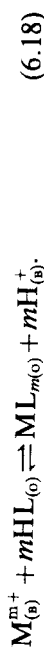
$$D_{Zn} = \frac{R}{100 - R} = \frac{96}{100 - 96} = 24,$$

$$D_{Pb} = \frac{1}{100 - 1} = 1 \cdot 10^{-2}.$$

Рассчитаем коэффициент разделения металлов по формуле (6.17):

$$\alpha_{Zn/Pb} = \frac{24}{1 \cdot 10^{-2}} = 2,4 \cdot 10^3.$$

Экстракцию почти всегда можно рассматривать как обычную, хотя и гетерогенную химическую реакцию. Например, при экстракции внутрикомплексных соединений ML_m равновесие может быть представлено уравнением



Константа этого равновесия называется *константой экстракции* и имеет вид

$$K_{ex} = \frac{[ML_{m(o)}][H^+]^m_{(a)}}{[M^+]_{(a)}[HL]_{(o)}^m} \quad (6.19)$$

Отношение $[ML_{m(o)}]/[M^+]_{(a)}$ равно коэффициенту распределения D при условии, что в водной фазе можно пренебречь всеми формами металла, кроме иона M^{m+} , а в органической фазе — единственной формой металла является комплекс ML_m . Получаем:

$$D = K_{ex} \frac{[HL]_{(o)}^m}{[H^+]_{(a)}^m} \quad (6.20)$$

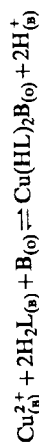
Это основное уравнение, описывающее экстракцию внутрикомплексных соединений. В логарифмической форме:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(o)} + m \text{pH} \quad (6.21)$$

При постоянном pH зависимость $\lg D$ от $\lg [HL]_{(o)}$ выражается прямой линией с углом наклона, равным m ; при постоянной концентрации реагента HL аналогичную зависимость имеем от pH. Описанный прием, известный в литературе как метод сдвига равновесия, или билогарифмический метод, широко используют для определения состава экстрагирующихся соединений в различных экстракционных системах. Экспериментально изучают зависимости D элемента от pH или концентрации реагента при постоянных концентрациях всех других компонентов. Исследуя графические зависимости в билогарифмических координатах, находят тангенсы углов наклона соответствующих прямых, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнениях экстракции. Равновесную концентрацию реагента обычно приравнивают к исходной, поскольку для количественного извлечения металла, как правило, используют большой избыток реагента.

Пример 7. Ионы $Cu(II)$ экстрагируются из водного раствора, насыщенного диметилглиоксимом (H_2L), раствором хинолина (В) в хлороформе в виде комплекса $Cu(HL)_2$. В. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите зависимость $\lg D = \lg [B]_{(o)}$ при постоянном pH и постоянной концентрации H_2L . Какую информацию и как можно получить из этой зависимости?

Решение. Согласно условию задачі ионы меди и диметилглиоксим находятся в водной фазе, а хинолин и комплекс $Cu(HL)_2$ В — в органической. Следовательно, экстракционное равновесие в этой системе может быть описано следующим уравнением:



Тогда

$$K_{ex} = \frac{[Cu(HL)_2B]_{(o)} [H^+]_{(a)}^2}{[Cu^{2+}]_{(a)} [H_2L]_{(a)}^2 [B]_{(o)}} = D \frac{[H^+]_{(a)}^2}{[H_2L]_{(a)}^2 [B]_{(o)}}$$

После логарифмирования получим:

$$\lg K_{ex} = \lg D + 2 \lg [H^+]_{(a)} - 2 \lg [H_2L]_{(a)} - \lg [B]_{(o)}$$

или

$$\lg D = \lg K_{ex} + 2 \text{pH} + 2 \lg [H_2L]_{(a)} + \lg [B]_{(o)}$$

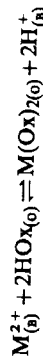
При постоянной концентрации диметилглиоксима (H_2L) и постоянном pH имеем линейную зависимость логарифма коэффициента распределения от логарифма

равновесной концентрации хинолина (В) с тангенсом угла наклона, равным единице (рис. 6.2).

Таким образом, из графической зависимости $\lg D - \lg [B]_{(o)}$ при постоянной концентрации H_2L и постоянном рН можно определить число молекул хинолина (В), входящих в состав экстрагирующегося комплекса. Кроме того, эта зависимость позволяет графически определить константу экстракции, поскольку отрезок a , отсекаемый прямой на оси ординат, есть ни что иное, как $a = \lg K_{ex} + 2pH + 2\lg [H_2L]_{(a)}$.

Пример 8. Используя данные примера 6, рассчитайте константу экстракции для цинка и свинца.

Решение. Экстракция ионов цинка и свинца раствором 8-оксихинолина в хлороформе описывается уравнением



тогда

$$K_{ex} = \frac{[M(Ox)_2]_{(o)} [H^+]_{(a)}^2}{[M^{2+}]_{(a)} [HOx]_{(o)}^2} = D \frac{[H^+]_{(a)}^2}{[HOx]_{(o)}^2}$$

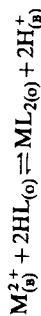
Поскольку исходная концентрация металлов намного меньше исходной концентрации 8-оксихинолина, равновесную концентрацию реагента можно приравнять к исходной. Тогда, с учетом коэффициентов распределения, рассчитанных в примере 6, получим:

$$K_{ex, Zn} = 24 \frac{(10^{-4})^2}{(10^{-1})^2} = 2,4 \cdot 10^{-5},$$

$$K_{ex, Pb} = 1 \cdot 10^{-2} \frac{(10^{-4})^2}{(10^{-1})^2} = 1,0 \cdot 10^{-8}.$$

Пример 9. Ион металла M^{2+} экстрагируется на 33,0% в виде ML_2 из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора при рН 5,00 с помощью 20,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора хелатообразующего реагента HL в органическом растворителе. Рассчитайте степень извлечения иона металла: а) из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора при рН 6,00 с помощью 20,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора хелатообразующего реагента HL в органическом растворителе; б) из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора при рН 6,00 с помощью 50,0 мл $5,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора реагента в органическом растворителе.

Решение. а) Экстракция иона металла M^{2+} в форме хелата ML_2 с хелатообразующим реагентом HL описывается уравнением:



тогда

$$K_{ex} = D \frac{[H^+]_{(a)}^2}{[HL]_{(o)}^2}$$

Выразим коэффициент распределения D из формулы для расчета степени извлечения (6.14) и подставим в выражение для K_{ex} . Тогда

$$K_{ex} = \frac{R}{100 - R} \frac{V_{(a)} [H^+]_{(a)}^2}{V_{(o)} [HL]_{(o)}^2} = 2,5 \cdot 10^{-6}$$

И в этом примере равновесная концентрация реагента приравнена к исходной, поскольку $C_M^{2+} \ll C_{HL}$. Изменение рН, концентрации реагента и соотношения объемов водной и органической фаз оказывает влияние на степень извлечения, но не на величину K_{ex} , поэтому:

$$2,5 \cdot 10^{-6} = \frac{R}{100 - R} \frac{100 (10^{-6})^2}{20 (10^{-2})^2}$$

$$\frac{R}{100 - R} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{5 \cdot 10^{-8}} = 50, \text{ а } R = 98,0\%$$

тогда

$$2,5 \cdot 10^{-6} = \frac{R}{100 - R} \frac{100 (10^{-6})^2}{50 (5 \cdot 10^{-3})^2}$$

$$\frac{R}{100 - R} = \frac{2,5 \cdot 10^{-6}}{0,08 \cdot 10^{-6}} = 31,2, \text{ а } R = 96,9\%$$

тогда

Расчет показывает, что увеличение рН раствора на единицу позволяет увеличить степень извлечения иона металла от 33,0 до 98,0%.

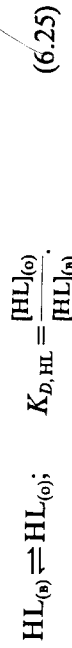
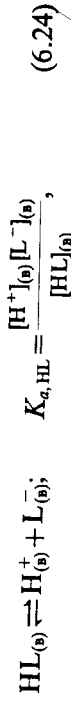
б) По условию необходимо провести расчет степени извлечения при изменении значений рН, концентрации реагента и соотношения объемов фаз. Поэтому

Расчет показывает, что увеличение соотношения объемов фаз позволяет достичь практически такой же степени извлечения иона металла, как и в предыдущем примере, но при меньшей концентрации хелатообразующего реагента.

Анализируя уравнение (6.21), мы рассмотрели выше влияние двух факторов — рН и концентрации реагента. Из уравнения видно, что коэффициент распределения определяется также константой экстракции K_{ex} . Константу экстракции, в свою очередь, можно выразить через константу устойчивости экстрагирующегося комплекса (β_m), константу диссоциации реагента ($K_{a,HL}$), константу распределения комплекса (K_{D,ML_m}) и константу распределения реагента ($K_{D,HL}$):

$$M_{(a)}^{m+} + mL_{(o)} \rightleftharpoons ML_{m(o)}; \quad \beta_m = \frac{[ML_{m(o)}]}{[M^{m+}]_{(a)} [L^-]_{(a)}^m}, \quad (6.22)$$

$$ML_{m(o)} \rightleftharpoons ML_{m(o)}; \quad K_{D,ML_m} = \frac{[ML_{m(o)}]}{[ML_{m(a)}]}, \quad (6.23)$$



Выразим $[\text{M}^{m+}]$ из уравнения (6.22), $[\text{HL}]_{(o)}$ из уравнения (6.25) и подставим в уравнение (6.19):

$$K_{ex} = \frac{[\text{ML}_{-m}]_{(o)} \beta_m [\text{L}^-]_{(o)}^m [\text{H}^+]_{(o)}^m}{[\text{ML}_{-m}]_{(a)} K_{D, \text{HL}}^m [\text{HL}]_{(a)}^m} = \frac{K_{D, \text{ML}_{-m}} \beta_m K_{a, \text{HL}}^m}{K_{D, \text{HL}}^m}. \quad (6.26)$$

Из уравнения (6.26) следует, что для того, чтобы K_{ex} было возможно высоким необходимо, чтобы, во-первых, реагент был как можно более сильной кислотой, во-вторых, экстрагирующийся хелат имел по возможности высокую устойчивость, в-третьих, константа распределения реагента была как можно меньше и, в-четвертых, константа распределения экстрагирующегося комплекса — как можно большей.

Рассмотренное выше уравнение (6.21) было выведено в предположении, что единственной металлсодержащей формой в водной фазе является ион металла M^{m+} , а органической — незаряженное внутриклеточное соединение ML_{-m} . В реальных системах в водной фазе с участием катиона металла протекают реакции комплексообразования. Такими реакциями являются образование низших комплексов с реагентом, образование гидрохлоридов, комплексообразование с посторонними лигандами.

Если образующиеся соединения моноядерные и в органическую фазу переходит лишь ML_{-m} , то коэффициент распределения можно представить следующим образом:

$$D = \frac{[\text{ML}_{-m}]_{(o)}}{[\text{M}]_{(a)} + \Sigma [\text{ML}_{-i}]_{(a)} + \Sigma [\text{M}(\text{OH})_i]_{(a)} + \Sigma [\text{MA}_{-i}]_{(a)}}. \quad (6.27)$$

Знаки зарядов для простоты опущены. Здесь $\Sigma [\text{ML}_{-i}]$ — сумма концентраций комплексов металлов с хелатообразующим реагентом, в том числе $[\text{ML}_{-m}]$; $\Sigma [\text{M}(\text{OH})_i]$ — сумма концентраций всех гидрохлоридов, $\Sigma [\text{MA}_{-i}]$ — сумма концентраций комплексов с посторонними лигандами.

Рассмотрим влияние всех трех процессов. Допустим, что в водной фазе, кроме M^{m+} , могут существовать комплексы с реагентом, как заряженные низшие ML_{-i} (i от 1 до $m-1$), так и незаряженный

ML_{-m} . Выражение для коэффициента распределения в этом случае имеет вид:

$$D = \frac{[\text{ML}_{-m}]_{(o)}}{[\text{M}^{m+}]_{(a)} + [\text{ML}^{m-1}]_{(a)} + [\text{ML}_{-2}^{m-2}]_{(a)} + \dots + [\text{ML}_{-m}]_{(a)}} = \frac{[\text{ML}_{-m}]_{(o)}}{[\text{M}^{m+}]_{(a)} (1 + \beta_1 [\text{L}^-] + \beta_2 [\text{L}^-]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}^-]^n)}, \quad (6.28)$$

где β_i — общие константы устойчивости комплексов. Из уравнений (6.19) и (6.28) получаем:

$$D = K_{ex} \frac{[\text{HL}]_{(o)}^m}{[\text{H}^+]_{(a)}^m (1 + \beta_1 [\text{L}^-] + \beta_2 [\text{L}^-]^2 + \dots + \beta_n [\text{L}^-]^n)}. \quad (6.29)$$

Аналогично можно получить уравнение для коэффициента распределения, учитывая образование комплексообразование с гидроксил-ионами:

$$D = K_{ex} \frac{[\text{HL}]_{(o)}^m}{[\text{H}^+]_{(a)}^m (1 + \beta'_1 [\text{OH}^-] + \beta'_2 [\text{OH}^-]^2 + \dots)}. \quad (6.30)$$

или посторонними лигандами:

$$D = K_{ex} \frac{[\text{HL}]_{(o)}^m}{[\text{H}^+]_{(a)}^m (1 + \beta''_1 [\text{A}] + \beta''_2 [\text{A}]^2 + \dots)}, \quad (6.31)$$

где β' и β'' — общие константы устойчивости гидрохлоридов или комплексов с посторонним лигандом.

Конкурирующие процессы комплексообразования приводят, как видно из уравнений (6.29) — (6.31), к уменьшению коэффициентов распределения.

Задачи

1. Коэффициент распределения 2,6-динитрофенола между водой и октиловым спиртом равен 15. Рассчитайте степень извлечения 2,6-динитрофенола, а также его концентрацию, оставшуюся в водной фазе после экстракции из 100,0 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора 20,0 мл октилового спирта. Как можно повысить степень извлечения? Ответ: $R = 75,0\%$, $c_{(a)} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М.

2. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения иона никеля в форме диметилглиоксимата никеля между водой

и хлороформом, если его исходная концентрация в водной фазе равна 82,0 мкг/мл, а концентрация после экстракции — 0,2 мкг/мл. Отношение объемов органической и водной фаз равно 1:1. *Ответ:* $D=409$, $R=99,8\%$.

3. Коэффициент распределения фенола в системе вода — октиловый спирт равен 31. Объем водной фазы, из которой экстрагируют фенол, равен 100,0 мл. Рассчитайте и сравните степень извлечения фенола при: а) однократной экстракции 5,0 мл октилового спирта; б) однократной экстракции 25,0 мл октилового спирта; в) 5-кратной экстракции порциями октилового спирта по 5,0 мл. *Ответ:* а) $R=60,8\%$; б) $R=88,6\%$; в) $R=99,1\%$.

4. Коэффициент распределения вещества А в системе CHCl_3 — H_2O равен 10. За сколько последовательных экстракций вещество А из 5,0 мл водной фазы можно перевести в слой CHCl_3 на 99,8%, если объем CHCl_3 равен 2,0 мл. *Ответ:* $n=4$.

5. Какой должен быть минимальный коэффициент распределения вещества, обеспечивающий 99,0% его извлечение из 50,0 мл водного раствора двумя порциями органического растворителя по 25,0 мл? *Ответ:* $D=18$.

6. Какой общий объем растворителя (CHCl_3) необходим для понижения концентрации вещества X до $1,0 \cdot 10^{-4}$ М, если 25,0 мл $5,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора X проэкстрагировали порциями растворителя по 15,0 мл. Коэффициент распределения X равен 35. *Ответ:* 30,0 мл.

7. Известно, что коэффициент распределения салициловой кислоты между равными объемами воды и хлороформа при pH 3,00 равен 1,3. Рассчитайте константу распределения салициловой кислоты, если $K_{a,HA} = 1,5 \cdot 10^{-3}$. *Ответ:* $K_D = 3,25$.

8. Изучено распределение кислоты HA между равными объемами воды и нитробензола. Константа распределения кислоты равна $1,0 \cdot 10^3$, а коэффициент распределения при pH 6,00 — 100. Рассчитайте константу диссоциации кислоты ($K_{a,HA}$). Нарисуйте кривую распределения кислоты и укажите интервал pH, в котором константа распределения равна коэффициенту распределения. *Ответ:* $K_{a,HA} = 9,0 \cdot 10^{-6}$.

9. Известно, что константа распределения кислоты HA между равными объемами воды и органического растворителя равна 100. Рассчитайте pH, при котором кислота экстрагируется на 50%, $K_{a,HA} = 1,0 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* pH 7,00.

10. Рассчитайте степень извлечения (%) 8-оксихинолина (НОХ) хлороформом при pH 11,00, если константа распределения НОХ равна 360, константа диссоциации ($K_{a,HA}$) $1,4 \cdot 10^{-10}$, а объемы водной и органической фаз равны. *Ответ:* $R=96,6\%$.

11. Встряхивают 10,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствора 1-нитрозо-2-нафтола (НЛ) в CHCl_3 с 20,0 мл 0,1 М водного раствора KCl . Известно, что $pK_{a,HL} = 7,63$; растворимость НЛ в воде $s_{(a)} = 1,06 \cdot 10^{-3}$ М, а в CHCl_3 — $s_{(o)} = 1,35$ М. Рассчитайте концентрацию НЛ в обеих фазах при pH 8,33. *Ответ:* $c_{(o)} = 9,91 \cdot 10^{-3}$ М, $c_{(a)} = 4,5 \cdot 10^{-5}$ М.

12. Рассчитайте коэффициент разделения меди и магния при экстракции их раствором 8-оксихинолина в хлороформе, если исходные концентрации металлов и объемы фаз равны, а степени извлечения составляют 97,0 и 23,0% соответственно. *Ответ:* $\alpha = 108$.

13. Ионы Zn(II) и Pb(II) экстрагируются 0,10 М раствором 8-оксихинолина (НОХ) в хлороформе в виде хелатов Me(Ox)_2 . Константа экстракции Zn(Ox)_2 равна $2,5 \cdot 10^{-5}$, а Pb(Ox)_2 — $1,0 \cdot 10^{-8}$. Рассчитайте коэффициент разделения металлов при pH 4,00 при условии, что объемы фаз равны, ($c_{\text{Zn}} = c_{\text{Pb}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М). *Ответ:* $\alpha = 2,5 \cdot 10^3$.

14. В виде хелата Zn(Ox)_2 ионы цинка ($c_{\text{Zn}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М) экстрагируются на 20,0% при pH 3,00 с помощью равного объема 0,10 М раствора 8-оксихинолина (НОХ) в хлороформе. Рассчитайте pH, при котором в тех же условиях ион цинка будет экстрагироваться на 96,0%. *Ответ:* pH 3,99.

15. В форме хелата ML_2 ионы металла экстрагируют из водной фазы объемом 50,0 мл ($c_{\text{Me}} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ М; pH = 7,00). Объем растворителя 10,0 мл, концентрация органического реагента НЛ в растворителе $c_{\text{HL}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Рассчитайте K_{ex} , если степень извлечения металла составляет 40,0%. *Ответ:* $K_{\text{ex}} = 3,3 \cdot 10^{-10}$.

16. В виде комплекса с метилглиоксимом Ni(HL)_2 ионы Ni(II) экстрагируют CHCl_3 из раствора, содержащего $3,0 \cdot 10^{-4}$ М никеля и $3,0 \cdot 10^{-3}$ М метилглиоксима, при pH 7,85 ($V_{(a)} = V_{(o)}$). Рассчитайте константу экстракции Ni(HL)_2 , если после достижения равновесия в водной фазе концентрация никеля равна $3,7 \cdot 10^{-5}$ М. *Ответ:* $K_{\text{ex}} = 2,3 \cdot 10^{-10}$.

17. Ионы кобальта ($c_{\text{Co}} = 1,0 \cdot 10^{-5}$ М) экстрагируются из водной фазы равным объемом 0,10 М хелатообразующего реагента НЛ в хлороформе в виде комплекса CoL_2 . Константа экстракции хелата CoL_2 равна $1,0 \cdot 10^{15}$. Рассчитайте pH, при котором ионы кобальта будут экстрагироваться на 50,0%. *Ответ:* pH 8,50.

18. Из водной фазы ионы никеля (II) экстрагируются хлороформом в виде диметилглиоксимага никеля NiL_2 . Константа распределения комплекса (K_{D,NiL_2}) равна 410, константа устойчивости (β_2) — $2,3 \cdot 10^{17}$, а константа диссоциации реагента ($K_{a,HL}$) — $2,6 \cdot 10^{-11}$. По-

сколько растворимость реагента HL в воде ($s_{(0)} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) больше, чем в хлороформе ($s_{(0)} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), экстракция металла описывается уравнением $\text{Ni}_{(0)}^{2+} + 2\text{HL}_{(0)} \rightleftharpoons \text{NiL}_{2(0)} + 2\text{H}_{(0)}^+$. Рассчитайте константу экстракции, учитывая приведенные выше константы. *Ответ:* $K_{\text{ex}} = 6,4 \cdot 10^{-2}$.

Вопросы

1. Сформулируйте условия экстракции веществ.
2. Назовите основные типы экстрагирующихся веществ.
3. Дайте определение следующих понятий: экстракция, экстрагент, разбавитель, экстракт.
4. Дайте определение понятию коэффициент распределения. Укажите условия распределения двух веществ А и В, если объемы фаз равны.
5. Дайте определение понятию степень извлечения. Каким образом степень извлечения связана с коэффициентом распределения?
6. Сформулируйте закон распределения. При каком условии константа распределения численно равна коэффициенту распределения?
7. Как можно повысить степень извлечения вещества экстракционным методом?
8. Напишите химическую реакцию, описывающую процесс экстракции Me^{2+} в форме хелата MeL_2 реагентом HL , находящимся в органической фазе, и выражение для константы экстракции.
9. Зависит ли величина коэффициента распределения (D) хелата MeL_m от pH среды и какая между ними связь?
10. Ионы M (I) экстрагируются раствором реагента HA в органическом растворителе в виде комплекса MA . Выведите формулу, показывающую, как связана константа экстракции комплекса с его константой устойчивости (β_1), константой кислотной диссоциации реагента ($K_{\text{a,HA}}$) и константами распределения комплекса ($K_{\text{D,MA}}$) и реагента ($K_{\text{D,HA}}$).
11. Ионы $\text{Fe} \cdot (\text{II})$ в присутствии 1,10-фенантролина (Phen) и NaClO_4 экстрагируются из водных растворов хлороформом в виде комплекса $\text{Fe}(\text{Phen})_3 \cdot (\text{ClO}_4)_2$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \lg [\text{ClO}_4^-]$ при постоянной концентрации 1,10-фенантролина. Какую информацию можно получить из этой зависимости?
12. Ионы Ca (II) экстрагируются раствором β -изопропилтролона (HL) в хлороформе в виде комплекса $\text{CaL}_2 \cdot \text{HL}$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \text{pH}$ при постоянной концентрации

рации HL . Какую информацию можно получить из этой зависимости?

13. Ионы $\text{Ni}(\text{II})$ количественно экстрагируются хлороформом из водного раствора, насыщенного диметилглиоксимом (H_2L). Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \text{pH}$ при постоянной концентрации H_2L . Какую информацию можно получить из этой зависимости?

14. Ионы Co (II) экстрагируются раствором 8-оксихинолина (HOx) в хлороформе в виде комплекса $\text{Co}(\text{Ox})_2(\text{HOx})_2$. Напишите уравнение реакции и выражение для константы экстракции. Изобразите графически зависимость $\lg D - \lg [\text{HOx}]$ при постоянном pH. Какую информацию можно получить из этой зависимости?

Глава 7. Хроматографические методы анализа

7.1. Хроматографические параметры

Наиболее важными хроматографическими параметрами, позволяющими оценить эффективность и селективность колонки и степень разделения различных веществ, являются: время удерживания; удерживаемый объем; коэффициент емкости; коэффициент удерживания; число теоретических тарелок; высота, эквивалентная теоретической тарелке; коэффициент селективности и разрешение. Эти величины можно рассчитать, используя соотношения между ними.

Время удерживания (t_R) складывается из времени пребывания веществ в подвижной фазе (t_m) и времени пребывания в неподвижной фазе (t_s).

$$t_R = t_m + t_s \quad (7.1)$$

Значение t_m фактически равно времени прохождения несорбированного компонента. Для характеристики истинной удерживающей способности колонки следует ввести *исправленное время удерживания* (t'_R)

$$t'_R = t_R - t_m \quad (7.2)$$

Часто для характеристики удерживания используют *удерживаемый объем* (V_R):

$$V_R = Ft_R \quad (7.3)$$

где F — объемная скорость потока подвижной фазы (см³/с) или (мл/мин).

Исправленный объем удерживания равен:

$$V'_R = V_R - V_m \quad (7.4)$$

Коэффициент удерживания (замедления) R — рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} = \frac{V_m}{V_R} \quad (7.5)$$

где L — длина колонки.

Учитывая формулу (7.1), получаем:

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + \frac{t_s}{t_m}} \quad (7.6)$$

Любой процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуется *коэффициентом распределения* D :

$$D = \frac{c_s}{c_m} \quad (7.7)$$

где c_m и c_s — концентрация вещества в подвижной и неподвижной фазах соответственно. Коэффициент распределения связан с хроматографическими параметрами следующими образом:

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s}{c_m} \frac{V_s}{V_m} = D \frac{V_s}{V_m} \quad (7.8)$$

Подставляя формулу (7.6) в выражение (7.8), получаем

$$R = \frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_m}} = \frac{V_m}{V_m + DV_s} \quad (7.9)$$

Подставив $R = V_m/V_R$ в формулу (7.9), получим

$$V_R = V_m + DV_s \quad (7.10)$$

Исправленный объем удерживания связан с D соотношением:

$$V'_R = V_R - V_m = DV_s \quad (7.11)$$

Формулы (7.10) и (7.11) — *основные уравнения хроматографии*.

Произведение DV_s/V_m называют *коэффициентом емкости* (k'). Величину коэффициента емкости рассчитывают по формуле:

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{t_R - t_m}{t_m} \quad (7.12)$$

Количественно эффективность колонки может быть выражена *числом теоретических тарелок (N) и высотой, эквивалентной теоретической тарелке (H)*. Между этими параметрами существует соотношение:

$$H = L/N. \quad (7.13)$$

Число теоретических тарелок рассчитывают по формуле:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2. \quad (7.14)$$

Значения времени удерживания (t_R) и ширины пика (W) должны быть выражены в одних единицах: времени, длины и объема.

Разделение двух соседних пиков характеризуется *разрешением R_s* , которое можно рассчитать, используя формулу

$$R_s = \frac{(t_{R_2} - t_{R_1}) \cdot 2}{W_1 + W_2}, \quad (7.15)$$

где t_{R_2} , t_{R_1} — времена удерживания компонентов 2 и 1 соответственно; W_2 и W_1 — ширина их пиков.

Разрешение является мерой полноты разделения двух веществ. Разделение считается полным, если R_s равно или больше 1,5.

Фактор разделения (коэффициент селективности) α рассчитывают по формуле:

$$\alpha = t'_{R_2}/t'_{R_1} = D_2/D_1. \quad (7.16)$$

Для разделения двух веществ необходимо, чтобы $D_1 \neq D_2$.

Суммарное влияние основных параметров хроматографической колонки (эффективности, селективности и коэффициентов емкости) на разрешение хроматографических пиков учитывает формула:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N_2} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'_2}{1 + k'_2} \right). \quad (7.17)$$

Пример 1. На хроматограмме получены пики при 0,84 мин (неудерживаемый компонент H), при 10,60 мин (компонент Б) и 11,08 мин (компонент Г). Ширина пиков компонентов Б и Г соответствует 0,56 и 0,59 мин соответственно. Длина колонки — 28,3 см, объем стационарной фазы — 12,3 мл, подвижной фазы — 17,6 мл.

Рассчитайте: а) число теоретических тарелок колонки; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке, укажите, что характеризует эта величина; в) коэффициент удерживания для компонентов Б и Г; г) коэффициенты распределения компонентов Б и Г. Нарисуйте хроматограмму.

Решение. а) Рассчитаем число теоретических тарелок для компонентов Б и Г, если известно, что их времена удерживания равны 10,60 и 11,08 мин соответственно, а ширина пиков — 0,56 и 0,59 мин. По формуле (7.14)

$$N_B = 16 \left(\frac{10,60}{0,56} \right)^2 = 5,7 \cdot 10^3; \quad N_G = 16 \left(\frac{11,08}{0,59} \right)^2 = 5,6 \cdot 10^3;$$

$N_{\text{ср}} = 5,7 \cdot 10^3$. Число теоретических тарелок всегда целое число и величина безразмерная.

б) Высота, эквивалентная теоретической тарелке — H , характеризует эффективность хроматографической колонки. Эта величина выражается в единицах длины (мм или см) и равна:

$$H = L/N = 283 \text{ мм}/5681 = 0,0496 \text{ мм}.$$

в) Коэффициент удерживания R рассчитывают как отношение «мертвого времени» или объема колонки ко времени (или объему) удерживания вещества

$$R_B = 0,84/10,60 = 0,079; \quad R_G = 0,84/11,08 = 0,076.$$

г) Коэффициент распределения вещества можно рассчитать, объединив формулы (7.5) и (7.10)

$$R = \frac{V_m}{V_m + DV_s} \quad \text{или} \quad D = \frac{V_m(1-R)}{V_s R}.$$

Подставляя численные значения, находим

$$D_B = \frac{17,6}{12,3} \frac{1 - 0,079}{0,079} = 16,7;$$

$$D_G = \frac{17,6}{12,3} \frac{1 - 0,076}{0,076} = 17,4.$$

С другой стороны, $D = \frac{V_R - V_m}{V_s}$, значения V_s и V_m нам известны, а значения

V_R компонентов Б и Г можно рассчитать по формуле (7.3), предварительно рассчитав объемную скорость потока подвижной фазы (F):

$$F = V_m/t_{\text{см}} = 17,6 \text{ мл}/0,84 \text{ мин} = 20,95 \text{ мл/мин},$$

откуда

$$V_R(\text{Б}) = 10,65 \text{ мин} \cdot 20,95 \text{ мл/мин} = 222,1 \text{ мл},$$

$$V_R(\text{Г}) = 11,08 \text{ мин} \cdot 20,95 \text{ мл/мин} = 232,1 \text{ мл}.$$

Рассчитываем коэффициенты распределения:

$$D_B = (222,1 - 17,6)/12,3 = 16,6,$$

$$D_G = (232,1 - 17,6)/12,3 = 17,4.$$

д) Селективность разделения оценивается коэффициентом селективности α , который равен отношению коэффициента распределения более удерживаемого компонента к коэффициенту распределения менее удерживаемого компонента:

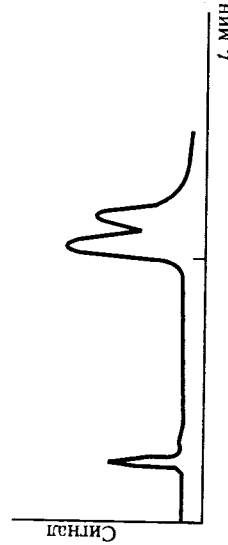
$$\alpha = D_{\Gamma}/D_B = 17,4/16,7 = 1,04.$$

Величина разрешения оценивает степень разделения пиков, ее рассчитываем по формуле (7.15). Подставляя численные значения, получаем:

$$R_s = 2(11,08 - 10,60)/0,59 + 0,56 = 0,86.$$

Полученная величина разрешения показывает, что пики компонентов Б и Г на хроматограмме разделены частично, полное (до базовой линии) разделение пиков достигается, если значение $R_s \geq 1,5$.

Хроматограмма полученной смеси будет следующей:



Пример 2. При разделении на хроматографической колонке с объемом неподвижной фазы 1,5 мл и объемеом удерживаемого компонента 2,5 мл, соединения Б и Г имеют коэффициенты удерживания 5,0 и 15,0 соответственно. Эффективность колонки — 20 теоретических тарелок. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ Б и Г. Какова должна быть эффективность колонки, чтобы получить 6σ-разделение компонентов Б и Г?

Решение. Для ответа на первый вопрос необходимо рассчитать величину R_s ; если она будет $\geq 1,5$, то разделение пиков полное. R_s можно рассчитать несколькими способами: по формуле (7.17), по сокращенному выражению без учета влияния емкости колонки (если $k' \gg 1$), либо по формуле (7.15).

Предварительно рассчитываем удерживаемые объемы Б и Г по основному уравнению хроматографии (7.10):

$$V_R(B) = 2,5 + 5 \cdot 1,5 = 10 \text{ мл};$$

$$V_R(\Gamma) = 2,5 + 15 \cdot 1,5 = 25 \text{ мл}.$$

Коэффициент селективности равен:

$$\alpha = D_{\Gamma}/D_B = 15/5 = 3$$

и коэффициент емкости более удерживаемого компонента Г

$$k'(\Gamma) = (V_R(\Gamma) - V_m)/V_m = (25 - 2,5)/2,5 = 9;$$

подставляя рассчитанные значения в формулу (7.17), получаем значение R_s :

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{20} \binom{3-1}{3} \binom{9}{9+1} = 0,67,$$

по сокращенной формуле (7.17), без учета коэффициента емкости, величина разрешения равна:

$$\frac{1}{4} \sqrt{20} \binom{3-1}{3} = 0,75,$$

так как значения R_s отличаются заметно, коэффициентами емкости пренебрегать нельзя.

Чтобы рассчитать разрешение по формуле (7.15), сначала вычислим ширину пиков компонентов по формуле (7.14):

$$W = \frac{4V_R}{\sqrt{N}}$$

Подставляя численные значения, получаем

$$W_B = 8,95 \text{ мл}, \text{ а } W_{\Gamma} = 22,4 \text{ мл},$$

следовательно,

$$R_s = 2(25 - 10)/(22,4 + 8,95) = 0,96.$$

Как видно из расчетов, значения R_s , полученные разными способами, несколько отличаются, но во всех случаях эта величина меньше 1,5, т. е. разделение пиков неполное.

При достижении 6σ-разделения разрешение равно 1,5. Нужно рассчитать число теоретических тарелок, которое обеспечит это разрешение. Преобразуя выражение (7.17), получаем:

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \left(\frac{k_2+1}{k_2} \right)^2. \quad (7.18)$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$N_{\text{нреб}} = 16(1,5)^2(3/2)^2(10/9)^2 = 100.$$

Пример 3. На колонке А с 256 теоретическими тарелками объемами удерживания двух соседних пиков (I и II) равны 5,0 и 6,2 мл. Число теоретических тарелок колонки Б вдвое больше и равно 512, а объемы удерживания не изменились. Рассчитайте, во сколько раз изменилась ширина каждого пика у основания и разрешение пиков при переходе с колонки А на колонку Б.

Решение. Данную задачу проще решать в общем виде, исходя из того, что в предыдущем примере мы показали, что ширина пика у основания связана с числом теоретических тарелок по формуле:

$$W = \frac{4V_R}{\sqrt{N}}$$

где N — число, постоянное для данной колонки.

По условию задачи удерживаемые объемы компонентов $V_R(I)$ и $V_R(II)$ не изменились, и ширина пиков обоих компонентов при переходе с колонки А на колонку Б изменится одинаково, и отношение ширины пиков на колонке А к ширине пиков на колонке Б для I и II компонентов одно и то же, оно равно:

$$\frac{W^A}{W^B} = \frac{4V_R^A}{4V_R^B} \sqrt{\frac{N_B}{N_A}} = \sqrt{\frac{N_B}{N_A}}$$

подставив численные значения для N_B и N_A , получим, что

$$W_A/W_B = \sqrt{512/256} = \sqrt{2}.$$

Разрешение, исходя из формулы (7.15), связано с числом теоретических тарелок и удерживаемыми объемами компонентов по уравнению:

$$R_s = \frac{2VV_R}{4V_R(I) + \sqrt{N}} = \frac{2VV_R\sqrt{N}}{4(V_R(I) + V_R(II))} \quad (7.19)$$

По условию задачи $V_R(I)$ и $V_R(II)$, а значит и ΔV_R не изменятся при переходе с колонки А на колонку В, поэтому

$$\frac{R_s^A}{R_s^B} = \sqrt{N_A/N_B} = \sqrt{256/512} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

7.2. Размывание хроматографического пика и факторы, влияющие на него

Ширина полосы, элюирующегося из колонки компонента, зависит как от процессов размывания, происходящих внутри колонки (это описывается кинетической теорией хроматографии), так и вне ее.

Согласно кинетической теории, размывание хроматографических зон обусловлено, главным образом, вихревой диффузией (А), молекулярной диффузией (В/ν) и сопротивлением массопереносу (Сν). Зависимость размывания полосы от скорости потока описывается уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + B/\nu + C\nu. \quad (7.20)$$

ВЭТТ можно сделать минимальной, выбрав оптимальную скорость потока. Для расчета минимальной H нужно продифференцировать уравнение (7.20), а полученное уравнение решить относительно скорости потока, что дает следующее выражение

$$v_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{C}}. \quad (7.21)$$

Если известны три независимых набора измеренных величин H и v, то, используя уравнение (7.20), можно определить постоянные А, В и С и оптимальную скорость потока.

Пример 4. Определение углеродородов проводили на хроматографической колонке длиной 2 м, варьируя скорость потока. Для трех различных скоростей потока мертвое время колонки составило 18,2, 8,0 и 5,0 с соответственно. При этом время удерживания декана — 2020, 888 и 558 с, а ширина его пика у основания — 223, 99 и 68 с соответственно. Определите: а) скорости потока газа-носителя для каждого случая; б) число теоретических тарелок N и величину H; в) константы А, В и С в уравнении Ван-Деемтера; г) оптимальную скорость потока.

Решение. а) скорость потока рассчитываем по формуле:

$$v = L/t_m.$$

1) 11 см/с; 2) 25 см/с; 3) 40 см/с;

б) по формуле (7.14) рассчитываем N и получаем значения:

1) 1310; 2) 1286; 3) 1068.

По формуле

$$H = L/N$$

рассчитываем величину H:

1) 1,53 мм; 2) 1,56 мм; 3) 1,87 мм;

в) составляем систему уравнений:

$$0,153 = A + B/11 + C \cdot 11,$$

$$0,156 = A + B/25 + C \cdot 25,$$

$$0,187 = A + B/40 + C \cdot 40.$$

Решаем систему и получаем $A = 0,059$; $B = 0,699$; $C = 2,8 \cdot 10^{-3}$, г) дифференцируя уравнение Ван-Деемтера и приравнявая производную к нулю, находим, что

$$v_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{C}} = \sqrt{15,8} \text{ см/с}.$$

Размывание помимо колонки происходит в узле ввода пробы, трубках, соединяющих узел ввода пробы с колонкой и с детектором, а также в самом детекторе. Внеколоночное размывание не должно превышать 5% от колоночного, для этого оптимизируют объем вводимой пробы и детектора и стремятся уменьшить объем соединительных трубок.

Ширина хроматографического пика зависит от эффективности колонки, т. е. от высоты, эквивалентной теоретической тарелке (H). Полагая, что изменение концентрации вещества в полосе (хроматографическом пике) описывается распределением Гаусса, H может быть определена как дисперсия хроматографического пика на единицу длины колонки:

$$H = \sigma^2/L. \quad (7.22)$$

Учитывая, что хроматографический пик описывается гауссовским распределением, его ширина у основания равна 4σ , а удерживаемый объем и время удерживания пропорциональны длине колонки, получаем:

$$N = \frac{\sigma^2}{H^2} = 16 \left(\frac{V_R}{W} \right)^2 = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2. \quad (7.23)$$

Кроме того, учитывая аддитивность дисперсий, суммарную наблюдаемую дисперсию ($\sigma_{\text{набл}}^2$) можно считать равной сумме дисперсий, связанных с различными факторами в колонке ($\sigma_{\text{кол}}^2$), при вводе пробы ($\sigma_{\text{пробь}}^2$), в детекторе ($\sigma_{\text{дет}}^2$) и др.:

$$\sigma_{\text{набл}}^2 = \sigma_{\text{кол}}^2 + \sigma_{\text{пробь}}^2 + \sigma_{\text{дет}}^2 + \dots = \sum \sigma_i^2. \quad (7.24)$$

Пример 5. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размытия, составляют 0,0041; 0,0011; 0,0091 и 0,0470 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (N , мкм) длиной 15 см; в) число теоретических тарелок, необходимое для 4σ-разделения двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,03.

Решение: а) согласно формуле (7.24),

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{набл}}^2 &= \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2 = \\ &= (0,0041)^2 + (0,0011)^2 + (0,0091)^2 + (0,047)^2 = 24,296 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2, \quad \sigma = 4,93 \cdot 10^{-2} \text{ см}; \end{aligned}$$

б) по формуле (7.22) рассчитываем:

$$N = \sigma_{\text{набл}}^2 / L = 24,296 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / 15 \text{ см} = 1,62 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 1,62 \text{ мкм};$$

в) если не учитывать коэффициент емкости, из формулы (7.18) получаем:

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \quad (7.25)$$

и поскольку 4σ-разделение — это разделение двух компонентов с разрешением 1, подставляя численные значения, находим N :

$$N = 16 \cdot 1^2 \cdot [1,03 / (1,03 - 1)]^2 = 1,9 \cdot 10^4.$$

Пример 6. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размытия, составляют 0,015; 0,009; 0,025 и 0,030 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (N , мкм) длиной 20 см; в) время удерживания пика (мин), если коэффициент удерживания равен 0,25, а линейная скорость потока — 5 см/мин.

Решение. а) Как и в предыдущем примере,

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{набл}}^2 &= \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2 + \sigma_4^2 = \\ &= (0,015)^2 + (0,009)^2 + (0,025)^2 + (0,03)^2 = 18,31 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2; \quad \sigma = 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ см}; \end{aligned}$$

б) $H = \sigma_{\text{набл}}^2 / L = 18,31 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / 20 \text{ см} = 9,16 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 0,92 \text{ мкм};$

в) зная длину колонки и линейную скорость потока (v), рассчитываем t_m по формуле:

$$t_m = L/v, \quad (7.26)$$

$$t_m = 20 \text{ см} / 5 \text{ см/мин} = 4 \text{ мин}.$$

Время удерживания рассчитываем по формуле

$$t_R = t_{m1} / R = 4 / 0,25 = 16 \text{ мин}.$$

Возможно также другое решение: поскольку $N = (t_R/\sigma)^2$ при условии, что t_R и σ выражены в одних единицах, то

$$t_R (\text{мин}) = \sqrt{N} \sigma (\text{мин}). \quad (7.27)$$

Чтобы изменить размерность σ , используем формулу:

$$\sigma (\text{мин}) = \sigma (\text{см}) / R_v. \quad (7.28)$$

Подставляя численные значения, получаем:

$$\sigma (\text{мин}) = 4,28 \cdot 10^{-2} \text{ см} / 0,25 \cdot 5 \text{ см/мин} = 3,42 \cdot 10^{-2} \text{ мин}.$$

Рассчитываем число теоретических тарелок по формуле (7.13):

$$N = 20 \text{ см} / 9,155 \text{ см} = 2,2 \cdot 10^5;$$

зная N и σ (мин), вычисляем t_R по формуле (7.27):

$$t_R = \sqrt{2,2 \cdot 10^5 \cdot 3,42 \cdot 10^{-2}} = 16 \text{ мин}.$$

7.3. Идентификация веществ

Для идентификации компонентов смеси в хроматографии используют прежде всего параметры удерживания веществ (время удерживания, объем удерживания, коэффициент емкости), которые заранее определяют в данной системе по стандартным веществам. Часто используют индексы удерживания Ковача (I), характеризующие удерживание вещества X на колонке с определенной неподвижной фазой при температуре $t^\circ\text{C}$ относительно двух n -алканов с числом углеродных атомов n и $n+p$. Индексы удерживания рассчитывают линейной интерполяцией логарифмов исправленных параметров удерживания при наблюдении условия $t_{R(n)} < t_{R(X)} < t_{R(n+p)}$:

$$I = 100n + 100p \frac{\lg t_{R(X)} - \lg t_{R(n)}}{\lg t_{R(n+p)} - \lg t_{R(n)}}. \quad (7.29)$$

Пример 7. При разделении углеводородов газожидкостной хроматографией было установлено, что на хроматографической колонке в определенных условиях время удерживания воздуха (неудерживаемый компонент) составляет 1,72 мин, а углеводородов: для n -гептана — 9,63 мин; 2-метилгептана — 12,40 мин; циклогептана — 13,19 мин, n -октана — 14,21 мин. Рассчитайте индексы удерживания Ковача для 2-метилгептана (МГ) и циклогептана (ЦГ).

Решение. Рассчитываем исправленные времена удерживания углеводородов по формуле (7.2), они равны: n -гексана = 7,91 мин; n -октана — 12,49 мин; $MГ$ — 10,68 мин; $ЦГ$ — 11,47 мин.

Далее по формуле (7.29) рассчитываем значения индексов Ковача:

$$I_{MГ} = 100 \left[7 + \frac{\lg 10,68 - \lg 7,91}{\lg 12,49 - \lg 7,91} \right] = 766,$$

$$I_{ЦГ} = 100 \left[7 + \frac{\lg 11,47 - \lg 7,91}{\lg 12,49 - \lg 7,91} \right] = 781.$$

Весьма полезно применение корреляционных зависимостей параметров удерживания от различных свойств веществ: числа атомов углерода в молекуле, температуры кипения и т. д.:

$$\lg t'_R = a + bn; \quad \lg t'_R = a + bT_{кип};$$

$$\lg V'_R = a + bn; \quad \lg V'_R = a + bT_{кип}.$$

Кроме того, используют сопоставление сигналов хроматографических детекторов различного принципа действия (универсальных и селективных), что позволяет избежать ошибок при определении соединений различных классов (например, предельных углеводородов и их галогенпроизводных), имеющих одинаковое время удерживания на данной колонке.

Пример 8. Определите удерживаемый объем n -пентанола, если при 77 °С и скорости потока газа-носителя 90 мл/мин на сорбенте хроматов N AW DMCS, открытым Сагбовах 1500, получены следующие времена удерживания спиртов: метанол — 72,3 с; этанол — 126 с; бутанол — 509 с. Пик не удерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 30 с.

Решение. Для решения задачи воспользуемся зависимостью

$$\lg t'_R = a + bn,$$

где n — число атомов углерода в спирте. Составим вспомогательную таблицу:

n	t_R, c	t'_R, c	$\lg t'_R$
1	72,3	42,3	1,63
2	126	96	1,98
4	509	479	2,68

Используя данные таблицы, составим систему уравнений:

$$1,63 = a + b$$

$$1,93 = a + 2b$$

$$2,68 = a + 4b$$

совместное решение этих уравнений дает, что $b = 0,35$; $a = 1,28$, т.е. удерживание спиртов описывается уравнением:

$$\lg t'_R = 1,28 + 0,35b.$$

Следовательно, $\lg t'_R$ (n -пентанола) = $1,28 + 0,35 \cdot 5 = 3,03$, $a'_R = 1071,5$ с; тогда $t_R = 1071,5 + 30 = 1101,5$ с = 18,36 мин. Откуда

$$V_R = t_R F = 18,36 \text{ мин} \cdot 90 \text{ мл/мин} = 1652 \text{ мл}.$$

Задачу можно решать и графически.

7.4. Методы количественного анализа в хроматографии

Количественный анализ проводят одним из трех методов: абсолютной калибровки, внутренней нормализации и внутреннего стандарта.

Метод абсолютной калибровки обычно предполагает построение градуировочного графика по стандартным смесям, как и в других физических методах.

В методе внутренней нормализации предполагается, что пики всех возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей (S) равна 100%. Различие в чувствительности детектора к разным компонентам учитывается введением поправочных коэффициентов (f_i). Расчет ведут по формуле:

$$x, \% = \frac{S f_i}{\sum S f_i} \cdot 100. \quad (7.30)$$

Пример 9. Рассчитайте массовую долю (%) гексана, гептана, октана и нонана в смеси по следующим данным:

Углеводород	Гексан	Гептан	Октан	Нонан
$S, \text{ см}$	40	55	70	45
f_i	0,70	0,72	0,75	0,80

Решение. Используя формулу (7.30), проводим расчет:

$$\Sigma (S f_i) = 40 \times 0,70 + 55 \times 0,72 + 70 \times 0,75 + 45 \times 0,80 = 156,1;$$

$$\omega_{\text{гексана}} \% = (40 \times 0,70 / 156,1) 100 = 17,93;$$

$$\omega_{\text{гептана}} \% = (55 \times 0,72 / 156,1) 100 = 25,37;$$

$$\omega_{\text{октана}} \% = (70 \times 0,75 / 156,1) 100 = 33,63;$$

$$\omega_{\text{нонана}} \% = (45 \times 0,80 / 156,1) 100 = 23,06.$$

Метод внутреннего стандарта предусматривает введение в анализируемый образец известного количества стандартного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет по формуле:

$$c_i = \frac{S_i}{S_{st}} k c_{st}, \quad (7.31)$$

где c_{st} — концентрация внутреннего стандарта, введенного в пробу;

$$k = S_{st} c_i / (S_i c_{st}) \quad (7.32)$$

— поправочный коэффициент, который рассчитывают для смеси стандартного и определяемого веществ известного состава.

Пример 10. При газохроматографическом анализе очищенного продукта на содержание толуола в качестве внутреннего стандарта использовали *трет*-бутилбензол (*трет*-ББ). Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,050% (масс.) толуола и *трет*-ББ, и получили хроматографические пики высотой 4,70 и 4,20 см соответственно. При анализе продукта ввели 0,045% (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков толуола и *трет*-ББ составили 5,21 и 4,11 см соответственно. Какова массовая доля (%) толуола в пробе?

Решение. Рассчитываем поправочный коэффициент по формуле (7.32), используя вместо площадей пиков их высоты. Поскольку концентрации *трет*-ББ и толуола в стандартной смеси равны:

$$k = h_{st} / h_{\text{толуола}} = 4,20 / 4,70 = 0,89,$$

концентрацию толуола в анализируемой смеси рассчитываем по формуле (7.31):

$$\begin{aligned} \omega_{\text{толуола}}, \% &= k c_{st} h_{\text{толуола}} / h_{st} = \\ &= 0,89 \cdot 0,045 \cdot 5,21 / 4,11 = 0,051. \end{aligned}$$

Задачи

1. Пик соединения X на хроматограмме обнаружен через 15 мин после введения пробы, пик неударжаемого компонента Y появился через 1,32 мин. Пик вещества X имеет форму гауссовой кривой с шириной у основания 24,2 с. Длина колонки — 40,2 см. Объем стационарной фазы — 9,9 мл, подвижной — 12,3 мл. Рассчитайте: а) число теоретических тарелок колонки; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке (что характеризует эта величина?); в) коэффициент удерживания соединения X; г) коэффициент распределения соединения X; д) разрешение пиков соединений X и Z (Z удерживается слабее), если коэффициент селективности X по отношению к Z равен 1,011. Нарисуйте хроматограмму. *Ответ:* $N = 2,2 \cdot 10^4$; $H = 0,0183$ мм; $R = 0,088$; $D = 12,87$; $R_s = 0,41$.

2. Пики соединений K и M на хроматограмме появились через 8,5 и 9,6 мин после пика соединения P, неударжаемого колонкой (он появился через 1,5 мин после введения пробы). Ширина пиков K и M у основания равна 0,36 и 0,39 мин соответственно. Длина колонки — 35,8 см. Объем стационарной фазы — 0,5 мл. Расход подвижной фазы — 1,0 мл/мин. Рассчитайте: а) число теоретических тарелок в колонке; б) высоту, эквивалентную теоретической тарелке (что она характеризует?); в) коэффициенты (индексы) удерживания соединений K и M; г) коэффициенты распределения соединений K и M; д) коэффициенты селективности и разрешения пиков соединений K и M. Нарисуйте хроматограмму. *Ответ:* $N_K = 1,2 \cdot 10^4$; $N_M = 1,3 \cdot 10^4$; $N_P = 1,3 \cdot 10^4$; $H = 2,8 \cdot 10^{-3}$ мм; $R_K = 0,15$; $R_M = 0,135$; $D_K = 17,0$; $D_M = 19,2$; $\alpha_{KM} = 1,16$; $R_s = 2,93$.

3. Рассчитайте, будет ли полным разделение веществ K и M на колонке со 100 теоретическими тарелками, если коэффициенты распределения равны 5,0 и 15,0 соответственно, ударжаемый объем неударжаемого компонента равен 2,5 мл, объем неподвижной фазы — 1,5 мл. Рассчитайте число теоретических тарелок, достаточное для количественного определения этих веществ ($R_s = 1$). *Ответ:* разделение будет полным; $N = 44$.

4. Найдите длину колонки, необходимую для разделения веществ K и M, K и T с разрешением, равным 1,0, если ударжаемые объемы равны 100, 130 и 150 мл для K, M и T соответственно. Ударжаемый объем неударжаемого компонента — 1 мм. *Ответ:* $L = 27,3$ см (для разделения K и M) и 13,3 см (K и T).

5. Времена удерживания α - и β -холестана на хроматографической колонке длиной 1 м и эффективностью 10^4 теоретических тарелок соответственно равны 4025 и 4100 с. Чему равно разрешение пиков? Если эти соединения нужно разделить с разрешением 1,0, то сколько для этого потребовалось бы теоретических тарелок? Какой длины потребуется колонка, чтобы получить указанное разрешение, если высота, эквивалентная теоретической тарелке, равна 0,1 мм? *Ответ:* $R_s = 0,46$; $N = 4,7 \cdot 10^4$; $L = 4,7$ м.

6. Коэффициент удерживания для данного растворенного вещества при использовании некоторой хроматографической колонки равен 0,1. Объем подвижной фазы в колонке составляет 2,0 мл, объем неподвижной фазы — 0,5 мл. Чему равен коэффициент емкости и t_R , если скорость потока подвижной фазы равна 10 мл/мин? *Ответ:* $k' = 9$; $t_R = 1,8$ мин.

7. На хроматографической колонке соединение M имеет коэффициент распределения 10, а соединение K — 15. Объем неподвижной фазы — 0,5 мл, подвижной — 1,5 мл, скорость подачи подвижной фазы равна 0,5 мл/мин. Рассчитайте ударжаемый объем, время удерживания и коэффициент удерживания каждого компонен-

та. *Ответ:* $V_R(M) = 6,5$ мл; $V_R(K) = 9,0$ мл; $t_R(M) = 13$ мин; $t_R(K) = 18$ мин; $R_M = 0,23$; $R_K = 0,17$.

8. Два соседних пика, полученных при хроматографировании на колонке с объемом неподвижной фазы 2,0 мл, имеют удерживаемые объемы 10,8 и 13,2 мл соответственно. Рассчитайте значения удерживаемого объема для этих пиков, полученных на колонке с объемом той же неподвижной фазы, равным 1,0 мл. Для обеих колонок объем подвижной фазы равен 1,8 мл. Как изменится селективность разделения при переходе с одной колонки на другую? *Ответ:* $V_R(I) = 6,3$ мл; $V_R(II) = 7,5$ мл; селективность не изменится.

9. На колонке I, содержащей 1,5 мл неподвижной фазы, вещество X имеет коэффициент удерживания 0,5 и удерживаемый объем 25 мл. Во сколько раз изменится удерживаемый объем вещества X, если колонку заменить на другую (колонка II), содержащую 3,0 мл той же неподвижной фазы, если объем подвижной фазы в обеих колонках одинаков? *Ответ:* увеличится в 1,5 раза.

10. Разделение спиртов методом газожидкостной хроматографии проводили на хроматографической колонке длиной 1 м при трех скоростях потока газа-носителя. Было установлено, что мертвое время колонки в первом случае равно 10 с, во втором — 20 с и в третьем 25 с. Время удерживания этанола составляло 155, 245 и 325 с, а ширина хроматографического пика 20, 30 и 40 с, соответственно. Определите: а) скорость потока газа-носителя для каждого случая; б) число теоретических тарелок N и величину H ; в) константы A , B и C в уравнении Ван-Деемтера; г) оптимальную скорость потока. *Ответ:* а) $10,5$ и 4 см/с; б) $N: 961; 1067; 1056$; $H: 0,104, 0,094, 0,095$ см; в) $A = 8,4 \cdot 10^{-3}$, $B = 0,056$, $C = 0,004$; г) $3,7$ см/с.

11. При разделении углеводородов газожидкостной хроматографией оказалось, что хроматографическая колонка длиной 2 м имеет эффективность 2500 тарелок при скорости потока 20 мл/мин и эффективность 2350 тарелок при скорости потока 40 мл/мин. Чему равна оптимальная скорость потока? *Ответ:* 26 мл/мин.

12. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,0090; 0,0076; 0,0200 и 0,0370 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мкм) длиной 20 см; в) число теоретических тарелок, необходимое для 4σ -разделения двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,2. *Ответ:* $\sigma = 4,36 \cdot 10^{-2}$ см; $H = 0,95$ мкм; $N = 5,8 \cdot 10^2$.

13. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,0130; 0,0024; 0,0067 и 0,0470 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мкм) длиной 20 см; в) число теоретических тарелок, необходимое для 6σ -разделения

двух веществ, если коэффициент селективности равен 1,10. *Ответ:* $\sigma = 4,93 \cdot 10^{-2}$ см; $H = 1,21$ мкм; $N = 4,4 \cdot 10^3$.

14. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с некоторыми факторами размывания, составляют 0,005; 0,011; 0,009 и 0,045 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность колонки (H , мм) длиной 10 см; в) время удерживания пика (мин), если коэффициент удерживания равен 0,30, а линейная скорость потока 3 см/мин. *Ответ:* $\sigma = 4,75 \cdot 10^{-2}$ см; $H = 2,52 \cdot 10^{-3}$ мм; $t_R = 11,1$ мин.

15. Рассчитайте ширину хроматографического пика (мм) вещества А, если была использована хроматографическая колонка длиной 20 см, эффективность которой составляет 10^3 теоретических тарелок. Как изменится ширина пика в результате старения колонки, которое увеличивает размывание хроматографической зоны на колонке в 1,5 раза, если известно, что размывание зоны происходит вне колонки (15%), на колонке (80%) и в детекторе (5%); *Ответ:* $W = 25,3$ мм; ширина пика увеличится в 1,4 раза.

16. Времена удерживания декана и ундекана в выбранных условиях на хроматографической колонке составляют 22,5 и 26,8 мин соответственно. Рассчитайте индекс Ковача для соединения А, если его время удерживания составляет 25,3 мин, а «мертвое время» колонки равно 5,0 мин. *Ответ:* 1070.

17. На колонке, заполненной хроматоном N с 10% SE-30, проводили разделение метиловых эфиров карбоновых кислот и установили, что время удерживания n -октана равно 12,5 мин, а n -додекана 20,8 мин. Соединение D элюируется с хроматографической колонки за 13,4 мин, а G — за 17,8 мин. Рассчитайте индекс Ковача для соединений D и G, если «мертвое время» колонки составляет 2,5 мин. *Ответ:* $I_D = 861$; $I_G = 1076$.

18. Определите удерживаемый объем n -пропанола, если при 85°C и скорости потока газа-носителя 75 мл/мин на сорбенте Рогарак Q получены следующие времена удерживания спиртов: метанол — 60,2 с; этанол — 114 с; бутанол — 414 с. Пик неудерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 25 с. *Ответ:* 269 мл.

19. Определите температуру кипения предельного углеводорода, если при 80°C и скорости потока газа-носителя 90 мл/мин на сорбенте хроматоном N с неподвижной фазой SE-30 получены следующие данные:

Углеводород	t_R , с	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
C_6H_{14}	70	68,9
C_7H_{16}	120	98,5
C_8H_{18}	210	125,0
X	380	?

Пик неударживаемого компонента появляется на хроматограмме через 25 с. *Ответ:* 150,7 °С.

20. Рассчитайте температуру кипения *n*-пентанола, если при 80 °С и скорости потока газа-носителя 80 мл/мин на сорбенте Рогарак получены следующие данные:

Сорбат	t_R , с	$T_{\text{длп}}, ^\circ\text{C}$
Метанол	72,3	64,7
Этанол	126	78,5
Бутанол	312	97,2
Пентанол	2961	?

Пик неударживаемого компонента появляется на хроматограмме через 30 с. *Ответ:* 137,8 °С.

21. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Газ	Пропан	Бутан	Пентан	Циклогексан
$S, \text{мм}^2$	205	170	165	40
f_i	0,63	0,65	0,69	0,85

Ответ: пропан — 33,32%; бутан — 28,52%; пентан — 29,38%; циклогексан — 8,77%.

22. Рассчитайте массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Газ	Этан	Пропан	Бутан	Пентан
$S, \text{мм}^2$	5	7	5	4
f_i	0,60	0,77	1,00	1,11

Ответ: этан — 16,80%; пропан — 30,20%; бутан — 28,00%; пентан — 24,90%.

23. Чувствительность детектора хроматографа к *o*-, *m*- и *n*-ксилолам практически одинакова. Рассчитайте массовую долю (%) каждого из них в смеси, если параметры их хроматографических пиков следующие:

Вещество	Высота пика, мм	Ширина пика у основания, мм
<i>o</i> -КСИЛОЛ	70	12
<i>m</i> -КСИЛОЛ	95	15
<i>n</i> -КСИЛОЛ	38	17

Ответ: *o*-ксилол — 28,86%; *m*-ксилол — 48,95%; *n*-ксилол — 22,19%.

24. При газохроматографическом анализе очищенного продукта на содержание метилэтилкетона (МЭК) в качестве внутреннего стандарта использовали *трет*-бутилбензол (*трет*-ББ). Вначале провели анализ стандартной смеси, содержащей по 0,050% (масс.) МЭК и *трет*-ББ и получили хроматографические пики высотой 3,20 и 4,20 см соответственно. При анализе продукта в образце ввели 0,045% (масс.) стандарта и получили хроматограмму, на которой высоты пиков МЭК и *трет*-ББ составили 3,70 и 4,11 см соответственно. Какова массовая доля (%) МЭК в пробе? *Ответ:* 0,053%.

25. На газом хроматографе с ДИП с использованием метода внутреннего стандарта в крови был определен этанол. В качестве внутреннего стандарта использовали этилбензол. При анализе раствора, содержащего по 2 мг/мл этанола и этилбензола получены хроматографические пики площадью 401 мм² и 859 мм² соответственно. Для определения этанола в крови к 1 мл образца добавили 2 мг этилбензола и получили хроматограмму, на которой площадь пика этанола составила 425 мм², этилбензола — 1230 мм². Рассчитайте концентрацию (мг/мл) этанола в крови. *Ответ:* 1,48 мг/мл.

26. Реакционную смесь после нитрования 15,26 г толуола проанализировали методом газожидкостной хроматографии с применением 1,09 г этилбензола в качестве внутреннего стандарта. Определите массовую долю (%) непрореагировавшего толуола, если площадь пиков толуола и этилбензола на хроматограмме равны 108 и 158 мм² соответственно. Нормировочный множитель для толуола равен 0,79. *Ответ:* 3,9%.

Вопросы

1. Коэффициент распределения компонента А больше, чем компонента В. Сравните $V_R(A)$ и $V_R(B)$; $R_f(A)$ и $R_f(B)$.

2. Можно ли сделать вывод о природе вещества на основании хроматографических данных?

3. В каком интервале значений может изменяться величина R_f ?

4. Как обнаруживают и идентифицируют компоненты на бу-мажных и тонкослойных хроматограммах?

5. Какие методы позволяют хроматографировать одновременно несколько образцов?

6. Нарисуйте выходную кривую при фронтальном способе получения хроматограммы смеси соединений А, В и С, если коэффициенты распределения увеличиваются от А к С.

7. Нарисуйте интегральную и дифференциальную кривые элюирования соединений А, В и С (пики разрежены до базовой линии).
8. В каком хроматографическом методе основной фактор, определяющий удержание компонента, — растворение в неподвижной фазе?
9. Как зависит время (объем) удерживания от растворимости соединения в подвижной фазе?
10. Как изменится время (объем) удерживания молекул в эксклюзионной хроматографии с увеличением их размера?
11. Что такое мертвый объем колонки? Какие объемы он в себя включает?
12. Почему в хроматографическую колонку вводят обычно малые количества определяемых соединений?
13. Что такое относительный удерживаемый объем и относительное время удерживания?
14. Что такое стандартное отклонение хроматографического пика? В каких единицах измеряется эта величина?
15. Что является наиболее важной причиной размывания хроматографического пика?
16. Почему пик неудерживаемого компонента может быть асимметричным?
17. Почему для оценки вкладов различных факторов в размывание хроматографического пика используют их дисперсии?
18. Как экспериментально определить высоту, эквивалентную теоретической тарелке?
19. Какая из теорий хроматографии дает основу для оптимизации хроматографического процесса?
20. Нарисуйте зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости потока подвижной фазы в газовой хроматографии.
21. Изобразите графически 4σ -разделение соединений А и В; чему равно в этом случае разрешение?
22. Изобразите графически 6σ -разделение соединений А и В; чему равно в этом случае разрешение?
23. Изобразите графически зависимость эффективности колонки от селективности при $R_s = 1$; $R_s = 2$.
24. Как связана форма пика с видом изотермы сорбции?
25. Изобразите форму пята на плоскостной хроматограмме, соответствующую линейной, выпуклой и вогнутой изотерме сорбции.
26. Назовите три способа детектирования в газовой и жидкостной хроматографии.
27. Какие детекторы предпочтительнее в хроматографическом анализе — универсальные или селективные?
28. Величина сигнала каких детекторов в газовой хроматографии зависит от природы газа-носителя?

29. Почему при использовании в качестве детектора катарометра теплопроводность газа-носителя должна быть как можно большей?
30. Какую информацию можно получить из хроматограмм при использовании двух последовательно соединенных детекторов?
31. Какие параметры хроматографического пика используют для количественного анализа?
32. Перечислите основные методы количественного хроматографического анализа. В каких случаях используют тот или иной метод?
33. В каких случаях в количественном хроматографическом анализе измеряют высоту пика? площадь пика?
34. Перечислите способы измерения площади хроматографического пика.
35. В каких координатах строят градуировочный график, чтобы некоторое изменение экспериментальных условий (температуры, скорости потока и др.) не оказывало влияния на количественное хроматографическое определение компонента?
36. Какие экспериментальные данные подтверждают, что исследователь проводит количественный хроматографический анализ в области линейности изотермы сорбции?
37. Какова роль подвижной фазы в газовой и жидкостной хроматографии?
38. Приведите примеры неподвижных фаз в газотвердофазной и газожидкостной хроматографии.
39. Какую неподвижную фазу в газожидкостной хроматографии называют селективной?
40. Приведите примеры неподвижных фаз в адсорбционной высокоэффективной жидкостной хроматографии.
41. Сравните размеры хроматографических колонок в газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.
42. Сравните скорость потока подвижной фазы в газовой и жидкостной хроматографии.
43. Почему в жидкостной хроматографии предпочитают подвижные фазы с низкой вязкостью?
44. Сравните эффективность различных вариантов газовой и жидкостной хроматографии. Как ее повысить?
45. Как вычислить эффективность капиллярной колонки в хроматографии?
46. Как влияет диаметр капиллярной колонки на ее эффективность?
47. Что такое градиентное элюирование в газовой и жидкостной хроматографии?
48. Какие преимущества дает программирование температуры в газовой хроматографии?

49. Чем отличаются нормально- и обращенно-фазовый вариант ВЭЖХ?

50. Как получить на основе гидрофобизированного силикателя адсорбент для ион-парной хроматографии?

51. Как повысить элюирующую силу подвижной фазы в ионной хроматографии, в нормально-фазовой и обращенно-фазовой ВЭЖХ?

52. Какие неподвижные фазы используют в ионной хроматографии для разделения анионов и катионов?

53. Какие выводы можно сделать на основании кривых титрования ионообменников? Какие их характеристики можно определить?

54. Что такое обменная емкость ионообменников?

55. Зависит ли селективность ионообменника от его емкости?

56. Как изменяется способность к катионному обмену при переходе от одного элемента к другому в группах Периодической системы?

57. Как провести деионизацию воды с помощью ионообменников? Напишите уравнения реакций.

58. Какой адсорбент можно использовать для удаления катионов Fe(III) , Na , NH_4 при гравиметрическом определении серы в виде сульфата бария?

59. В присутствии какого аниона можно отделить Fe(III) от Al(III) , используя ионообменник?

60. Почему РЗЭ невозможно разделить при их элюировании с колонки, заполненной катионообменником, раствором хлорида натрия? Если же в элюент добавить цитрат, то ионы РЗЭ (La , Ce , Gd , Tb , ..., Lu) четко разделяются.

61. Как определить скоростьопределяющую стадию ионного обмена?

62. Какая стадия процесса ионного обмена является лимитирующей при низких ($< 0,01 \text{ M}$) и высоких ($> 0,01 \text{ M}$) концентрациях сорбата?

Глава 8. Электрохимические методы анализа

8.1. Потенциометрические методы

В основе потенциометрических методов анализа лежит зависимость равновесного потенциала индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора, описываемая уравнением Нернста (25°C):

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (8.1)$$

где E — равновесный потенциал; n — число электронов, участвующих в полуреакции; E^0 — стандартный потенциал, т. е. потенциал Ox/Red системы при активностях окисленной, восстановленной форм и других участников полуреакции, равных единице. Индикаторным электродом может служить либо активный металлический электрод I рода (например, серебряный, медный, кадмиевый), либо инертный металлический электрод (платиновый).

Зависимость потенциала ионоселективного электрода от состава раствора, в который он погружен, описывается модифицированным уравнением Нернста (уравнение Никольского):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg (a_A + k_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{z_A/z_B} + \dots), \quad (8.2)$$

где const — константа, зависящая от свойств мембраны электрода; z_A — число, по знаку и величине равное заряду определяемого иона A ; $k_{A,B}^{\text{pot}}$ — потенциометрический коэффициент селективности, характеризующий способность электрода различать определяемый ион A и посторонний ион B .

Потенциал индикаторного электрода измеряют либо как функцию концентрации определяемого иона, погружая электрод в анализируемый раствор (прямая потенциометрия), либо как функцию

объема титранта, вступающего в химическую реакцию с определяемым веществом (потенциометрическое титрование). В обоих случаях для того чтобы измеренный потенциал без особой погрешности можно было приравнять к равновесному, измерения необходимо проводить в условиях, близких к термодинамическим, т. е. без отвода от гальванического элемента заметного тока.

Вспомним, что ЭДС гальванического элемента определяется соотношением

$$E_{гз} = E_{к} - E_{а}, \quad (8.3)$$

где $E_{к}$ — потенциал катода (положительный электрод гальванического элемента); $E_{а}$ — потенциал анода (отрицательный электрод). Уравнения (8.1) — (8.3) позволяют:

- вычислить потенциал индикаторного электрода в растворе данного состава;
- рассчитать соотношение активностей (концентраций) окисленной и восстановленной форм в анализируемом растворе при данном потенциале;
- рассчитать концентрацию окисленной или восстановленной формы;
- оценить величину потенциометрического коэффициента селективности;
- оценить погрешность измерения концентрации иона с помощью ионоселективного электрода в присутствии посторонних ионов;
- оценить величины констант химических равновесий (K_s , $K_{ар}$, K_b , β_m).

Пример 1. Рассчитайте потенциал серебряного электрода, погруженного в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М раствор $AgNO_3$ в буферной смеси NH_3 , NH_4^+ с общей концентрацией 0,1 М и рН 10,00. Коэффициенты активности принять равными единице.

Решение. Выпишем из справочника необходимые для решения задачи константы: $E_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799$ В, для аммиака серебра $\beta_1 = 2,09 \cdot 10^3$ и $\beta_2 = 1,62 \cdot 10^7$ и рассчитаем величину $K_a(NH_4^+)$, так как обычно ее нет в справочниках, а есть величина $K_b(NH_3)$

$$K_a = 1,0 \cdot 10^{-14} / K_b = 1,0 \cdot 10^{-14} / 1,75 \cdot 10^{-5} = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Для серебряного электрода

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+}$$

или, по условию задачи,

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + 0,059 \lg [Ag^+].$$

Равновесную концентрацию ионов серебра найдем, решая систему уравнений

$$c_{Ag} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

$$\beta_1 = [Ag(NH_3)^+] / [Ag^+][NH_3] \text{ и } \beta_2 = [Ag(NH_3)_2^+] / [Ag^+][NH_3]^2$$

откуда

$$[Ag^+] = c_{Ag} / (1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2).$$

Рассчитываем равновесную концентрацию аммиака, используя выражение для K_a

$$[NH_3] + [NH_4^+] = 0,1 \text{ М и } [H^+] = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ М,}$$

$$K_a = [NH_3][H^+] / [NH_4^+] = ([NH_3] 1,0 \cdot 10^{-10}) / (0,1 - [NH_3]) = 5,7 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда

$$[NH_3] = 5,7 \cdot 10^{-11} / (6,7 \cdot 10^{-10}) = 0,085 \text{ М,}$$

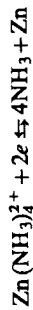
следовательно,

$$[Ag^+] = 0,01 / (1 + 2,09 \cdot 10^3 \cdot 0,085 + 1,6 \cdot 10^7 (0,085)^2) = 8,5 \cdot 10^{-8} \text{ М,}$$

а $E = 0,799 + 0,059 \lg 8,5 \cdot 10^{-8} = 0,380$ В.

Пример 2. Каков будет потенциал платинового электрода после того как из раствора, содержащего $2,0 \cdot 10^{-2}$ М $Zn(II)$ и 1 М NH_3 , электролизом будет выделено 99,9% цинка?

Решение. В присутствии столь большого избытка лиганда полуреакцию на электроде можно записать так



Подставляя $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$ и $\beta_4 = 2,5 \cdot 10^9$, найдем $E_{Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn}^0$

$$E_{Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn}^0 = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \beta_4 = -0,763 - \frac{0,059}{2} \lg 2,5 \cdot 10^9 = -1,040 \text{ В.}$$

По условию задачи в растворе в виде $Zn(NH_3)_4^{2+}$ осталось 0,1%, что от исходной концентрации $2,0 \cdot 10^{-2}$ М составляет $2,0 \cdot 10^{-5}$ М. Подставим эти величины в уравнение Нернста и найдем, что после выделения из раствора 99,9% цинка потенциал платинового электрода равен

$$E = E_{Zn(NH_3)_4^{2+}/Zn}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{[NH_3]^4} = 1,040 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{2 \cdot 10^{-5}}{1^4} = -1,18 \text{ В.}$$

Пример 3. ЭДС гальванического элемента из платинового электрода в растворе, содержащем $Fe(III)$ и $Fe(II)$, и насыщенного каломельного электрода (НКЭ) равна 0,558 В. Каково соотношение $Fe(III)/Fe(II)$?

Решение. Поскольку $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771$ В, а $E_{НКЭ} = 0,242$ В относительно СВЭ, то в данной ячейке индикаторный платиновый электрод является катодом, а НКЭ — анодом, так как $E_{гз} = E_{к} - E_{а}$, то

$$E_{к} = 0,558 + 0,242 = 0,805 \text{ В.}$$

Зависимость потенциала катода от соотношения Fe^{3+}/Fe^{2+} определяется уравнением Нернста

$$0,805 = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

следовательно,

$$\lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = (0,805 - 0,771)/0,059 = 0,491$$

и

$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 3,1.$$

Пример 4. Потенциал серебряного электрода в растворе соли серебра равен 0,434 В (относительно СВЭ). Какова равновесная концентрация ионов Ag^+ , если $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799$ В?

Решение. Для полуреакции $\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$, определяющей потенциал серебряного электрода в анализируемом растворе, запишем уравнение Нернста

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

и найдем, что

$$\lg [\text{Ag}^+] = (0,434 - 0,799)/0,059 = -6,20,$$

а равновесная концентрация ионов Ag^+

$$[\text{Ag}^+] = 6,3 \cdot 10^{-7} \text{ М.}$$

Пример 5. Навеску массой 0,5000 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (мол. масса 278,05) растворили в 100,0 мл 1 М HCl . Потенциал платинового электрода, погруженного в этот раствор, равен 0,320 В относительно НКЭ. Рассчитайте массовую долю (%) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в препарате. Мол. масса ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 399,88; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$ 1 М $\text{HCl} = 0,459$ В.

Решение. Обратите внимание на то, что в условии задачи дан формальный потенциал пары Fe(II)/Fe(I) и на то, как сильно уменьшился он по сравнению с E^0 этой пары за счет образования хлоридных комплексов Fe(III) . Подставив данные из условия в уравнение Нернста,

$$0,320 = 0,459 - 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

найдем, что отношение, определяющее величину равновесного потенциала электрода, равно

$$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 10^{(-0,139/-0,059)} = 10^{2,35} = 224.$$

Рассчитаем концентрацию Fe(II) в анализируемом растворе

$$0,5/278,1 / (1000,0/100,0) = 0,0180 \text{ М}$$

и, с учетом соотношения $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, найдем, что в растворе содержится

$$0,0180/224 = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ М Fe(III)},$$

а в 100,0 мл этого раствора

$$8,0 \cdot 10^{-5} \cdot 399,9 \cdot 100,0 / (1000,0 \cdot 2) = 0,0016 \text{ г Fe}_2(\text{SO}_4)_3.$$

Следовательно, препарат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ содержит

$$\omega_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}, \% = (0,0016/0,500) \cdot 100 = 0,32.$$

212

Пример 6. Для измерения рН кислого раствора использовали ячейку



В условиях эксперимента (25 °С) ЭДС ячейки равна 0,313 В. Каков рН анализируемого раствора, если $E_{\text{НКЭ}} = 0,246$ В, а $E_{\text{Q,2H}^+/\text{H}_2\text{Q}}^0 = 0,699$ В?

Решение. В кислых растворах погрешность измерения рН с помощью хингидронного электрода значительно ниже погрешности измерений стеклянным электродом, поэтому хингидронный электрод часто используют в лаборатории. В ячейке, как мы видим, индикаторный электрод является катодом. Запишем уравнение полуреакции, определяющей его потенциал,



и уравнение Нернста для этой полуреакции

$$E = E_{\text{Q,2H}^+/\text{H}_2\text{Q}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2\text{Q}}} = E_{\text{Q,2H}^+/\text{H}_2\text{Q}}^0 - 0,059 \text{ рН.}$$

Так как

$$E_{\text{Pt}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E_{\text{H}^+/\text{H}_2},$$

то

$$0,313 = 0,699 - 0,059 \text{ рН} - 0,246;$$

$$0,059 \text{ рН} = 0,140, \text{ рН } 2,37.$$

Пример 7. Рассчитайте допустимую концентрацию ионов магния и натрия, при которой погрешность определения $1,0 \cdot 10^{-4}$ М кальция не превышает 1,0%. Величины коэффициентов селективности электрода $k_{\text{Ca,Na}}^{\text{пот}} = 3 \cdot 10^{-3}$ и $k_{\text{Ca,Mg}}^{\text{пот}} = 1,4 \cdot 10^{-2}$.

Решение. Обратите внимание на то, что Са-селективный электрод заметно лучше различает ионы Ca^{2+} и Na^+ , чем ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} так как в первом случае коэффициент селективности заметно ниже. Запишем уравнение Никольского в общем виде:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_{\text{Ca}}} \lg (a_{\text{Ca}^{2+}} + k_{\text{Ca,Na}}^{\text{пот}} \frac{z_{\text{Ca}}/z_{\text{Mg}}}{a_{\text{Mg}^{2+}}}).$$

Если учесть, что 1,0% от определяемой концентрации кальция составляет $1,0 \cdot 10^{-6}$ М, то можно записать, что требование, поставленное в условии задачи, достигается, если

$$k_{\text{Ca,Mg}}^{\text{пот}} \cdot a_{\text{Mg}^{2+}} \leq 1,0 \cdot 10^{-6},$$

где М — посторонний ион (в данном случае Ca^{2+} или Na^+). Игак, допустимая концентрация (х) ионов Mg^{2+}

$$1,4 \cdot 10^{-2} x^{2/2} \leq 1,0 \cdot 10^{-6},$$

213

и ионов Na^+

$$3 \cdot 10^{-3} x^{2/3} \leq 1,0 \cdot 10^{-6}, x \leq (1,0 \cdot 10^{-6} / 3 \cdot 10^{-3})^{3/2} \leq 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Видим, что допустимая концентрация ионов натрия значительно выше, чем концентрация ионов магния.

Пример 8. По результатам измерения потенциала F-селективного электрода в растворах 1, 2 и 3 и данным, приведенным в таблице, рассчитайте активность ионов F^- в растворе 3. Все измерения проведены при 25 °C.

Раствор	c_{NaF}, M	$c_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}, \text{M}$	$E, \text{мВ}$	I	γ
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—	100	0,01	$F^-: 0,88$
2	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	93	0,04	$F^-: 0,84$ $\text{SiO}_3^{2-}: 0,45$
3	?	$2,0 \cdot 10^{-2}$ активность	60		

Решение. По величинам потенциалов, измеренных в растворах 1 и 2, вычислим величины const и $k_{\text{F},\text{SiO}_3}^{\text{пот}}$, необходимые для использования уравнения Никольского

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_{\text{F}^-}} \lg (a_{\text{F}^-} + k_{\text{F},\text{SiO}_3}^{\text{пот}} a_{\text{F}/\text{SiO}_3})$$

По данным для раствора 1

$$100 = \text{const} - 59 \lg (0,01 \cdot 0,88)$$

находим, что $\text{const} = -21,3$ мВ.

По данным для раствора 2 вычислим $k_{\text{F},\text{SiO}_3}^{\text{пот}}$,

$$93 = -21,3 - 59 \lg [0,01 \cdot 0,84 + k_{\text{F},\text{SiO}_3}^{\text{пот}} (0,01 \cdot 0,45)^{1/2}], k_{\text{F},\text{SiO}_3}^{\text{пот}} = 0,047.$$

И находим активность ионов F^- в растворе 3

$$60 = -21,3 - 59 \lg [a_{\text{F}^-} + 0,047(0,02)^{1/2}], a_{\text{F}^-} = 0,035 \text{ M}$$

Пример 9. Потенциал Mg-селективного электрода в $1,0 \cdot 10^{-3}$ M MgCl_2 при 30 °C равен 20 мВ, а в растворе, содержащем $1,0 \cdot 10^{-3}$ M MgCl_2 и $1,0 \cdot 10^{-1}$ M KCl , 22 мВ. Вычислите $k_{\text{Mg},\text{K}}^{\text{пот}}$, пренебрегая ионной силой.

Решение. Запишем уравнение Никольского с учетом того, что при 30 °C для двухзарядного катиона предлогарифмический коэффициент равен 30 мВ

$$E = \text{const} + 30 \lg (a_{\text{Mg}^{2+}} + k_{\text{Mg},\text{K}}^{\text{пот}} a_{\text{K}^+}^2)$$

Найдем величину const по данным задачи при отсутствии в растворе посторонних ионов

$$20 = \text{const} + 30 \lg 0,001; \text{const} = 110 \text{ мВ}$$

Находим $k_{\text{Mg},\text{K}}^{\text{пот}}$ по значению потенциала в растворе, содержащем ионы Mg^{2+} и K^+ ,

$$22 = 110 + 30 \lg (1 \cdot 10^{-3} + k_{\text{Mg},\text{K}}^{\text{пот}} \cdot 0,1^2); k_{\text{Mg},\text{K}}^{\text{пот}} = 1,7 \cdot 10^{-2}.$$

Пример 10. Потенциал F-селективного электрода, погруженного в 25,0 мл пробы (25 °C) изменился от 105 до 80 мВ при добавлении 1,00 мл $5,0 \cdot 10^{-2}$ M NaF . Сколько миллиграммов фтора содержится в пробе, если известно, что крутизна электродной функции на 3 мВ ниже теоретической. Мол. масс (F) 19,0.

Решение. При использовании метода добавок содержание определяемого компонента с учетом разбавления рассчитывают по формуле

$$c_x = c_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}} \left(10^{\frac{\Delta E/S}{S}} \frac{V_x}{V_x + V_{\text{ст}}} \right)^{-1}}$$

где $V_{\text{ст}}$ — объем стандартного раствора; V_x — объем пробы; $\Delta E = E_2 - E_1$ (E_1 — потенциал электрода до введения добавки, E_2 — потенциал электрода после введения добавки); S — крутизна электродной функции.

По условию задаче крутизна электродной функции F-селективного электрода на 3 мВ ниже теоретической, т. е. при 25 °C составляет 56 мВ

$$c_x = 0,05 \frac{1}{26} \left(10^{\frac{25/56}{26}} \frac{25}{26} \right)^{-1} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$m_{\text{F}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot 19 \cdot 25 = 0,50 \text{ мг}$$

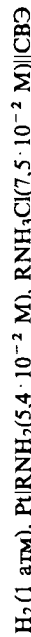
Тот же результат можно получить, решив систему из двух уравнений:

$$105 = \text{const} - 56 \lg c_x$$

$$80 = \text{const} - 56 \lg \left(c_x + \frac{1 \cdot 0,05}{26} \right),$$

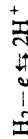
$$c_x = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}; m_{\text{F}} = 0,50 \text{ мг}$$

Пример 11. Для определения K_b амина RNH_2 измерили ЭДС ячейки



При 25 °C ЭДС равна 0,481 В. Рассчитайте величину константы основности амина.

Решение. Вспомним, что $E_{\text{СВЭ}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}$. В данном случае катод СВЭ, следовательно, $E_{\text{к}} = 0,00$ В, а $E_{\text{а}} = -0,481$ В. На аноде протекает реакция



Запишем уравнение Нернста

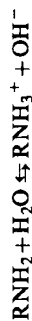
$$E_{\text{а}} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2 = 0,0 - 0,059 \text{ pH}$$

По условию задачи

$$-0,481 = -0,059 \text{ pH}$$

следовательно, в исследуемом растворе pH 8,15 и рОН 5,85.

Запишем уравнение кислотно-основной реакции с участием RNH_2



и выражение для константы его основности K_b

$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

Отсюда

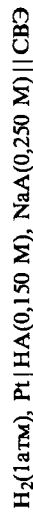
$$K_b = \text{pOH} - \lg \frac{[\text{RNH}_3^+]}{[\text{RNH}_2]} =$$

$$= 5,85 - \lg(0,0750/0,0540) = 5,85 - 0,14 = 5,71,$$

следовательно,

$$K_b = 1,95 \cdot 10^{-6}.$$

Пример 12. ЭДС гальванического элемента



равна 0,310. Рассчитайте величину K_a HA.

Решение. Для реакции, протекающей на аноде, $\text{H}_2 - 2e \rightleftharpoons 2\text{H}^+$ запишем уравнение Нернста

$$E_a = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = 0,00 - 0,059 \text{ рН},$$

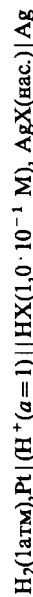
по условию задачи $E_a = -0,310$ В, следовательно,

$$0,059 \text{ рН} = 0,310 \text{ и рН } 5,25.$$

Поскольку $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$, то

$$\text{р}K_a = \text{рН} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 5,25 - \lg(0,250/0,150) = 5,03 \text{ и } K_a = 9,35 \cdot 10^{-6}.$$

Пример 13. ЭДС гальванического элемента

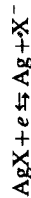


равна 0,281 В при 25 °С. Рассчитайте величину $K_{\text{S,AgX}}$.

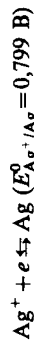
Решение. Интерсующая нас реакция протекает на катоде, поэтому прежде всего рассчитаем потенциал катода

$$0,281 = E_x - E_a = E_x - 0,0; \quad E_x = 0,281 \text{ В}.$$

Реакция на катоде



представляет собой сочетание полуреакции



и реакции образования AgX



константу равновесия которой $K_x^0 = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-}$ и нужно рассчитать. Записываем уравнение Нернста

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,799 + 0,059 \lg \frac{K_x^0}{a_{\text{X}^-}} = 0,799 + 0,059 \lg \frac{K_x^0}{[\text{X}^-] \gamma_{\text{X}^-}}.$$

Рассчитаем ионную силу раствора $1,0 \cdot 10^{-2}$ М, в который погружен катод

$$I = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \text{ М}.$$

Коэффициент активности однозарядного иона X^- при $I = 0,1$ М равен 0,81 (см. Приложение VI).

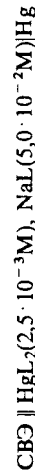
Находим величину K_x^0 для AgX

$$(E_x - E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0)/0,059 = \lg K_x^0 / [\text{X}^-] \gamma_{\text{X}^-},$$

$$(0,281 - 0,799)/0,059 = \lg K_x^0 / (0,1 \cdot 0,81),$$

$$\lg K_x^0 = -9,86 \text{ и } K_x^0 = 1,39 \cdot 10^{-10}.$$

Пример 14. ЭДС гальванического элемента



при 25 °С равна 0,605 В. Рассчитайте величину β_2 для комплекса HgL_2 ($E_{\text{Hg}^2+/\text{Hg}}^0 = 0,850$ В).

Решение. Для полуреакции $\text{HgL}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{L}$, протекающей на катоде, запишем уравнение Нернста, используя величину $E_{\text{Hg}^2+/\text{Hg}}$

$$E_x = E_{\text{Hg}^2+/\text{Hg}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{\beta_2} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[\text{L}]^2} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{HgL}_2].$$

Потенциал катода по условию задачи равен 0,605 В, поэтому

$$0,605 = 0,85 - 0,0295(\lg \beta_2) - 0,0295 \lg(0,05)^2 + 0,0295 \lg(2,5 \cdot 10^{-3}).$$

Следовательно, $0,0295 \cdot \lg \beta_2 = 0,245 + 0,075 - 0,075$,

$$\lg \beta_2 = 0,245/0,0295 = 8,44;$$

$$\lg \beta_2 = 2,75 \cdot 10^8.$$

Задачи

1. Рассчитайте потенциал серебряного электрода в растворе с активностью иодид-ионов, равной единице, и насыщенном AgI .
Ответ: $-0,15$ В.

2. Рассчитайте потенциал стеклянного электрода ($\text{const} = 0,350$ В) в растворе с рН 5,0 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. *Ответ:* $-0,167$ В.

стал $-0,449$ В. Какова концентрация (М) свинца в растворе? *Ответ:* $4,08 \cdot 10^{-4}$ М.

13. Из приведенных данных (25°C) рассчитайте активность ионов кальция в растворе 3.

Раствор	c_{CaCl_2} , М	c_{NaCl} , М	E , В	I	γ
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	—	0,060	0,030	$\text{Ca}^{2+} 0,50$
2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,054	0,016	$\text{Na}^{2+} 0,88$ $\text{Ca}^{2+} 0,54$
3	?	$2,0 \cdot 10^{-2}$ (активность!)	0,100		

Ответ: $a_{\text{Ca}^{2+}} = 0,1020$ М.

14. Потенциал F-селективного электрода в $1,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF при 25°C равен 100 мВ, а в растворе, содержащем $1,0 \cdot 10^{-2}$ М NaF и $1,0 \cdot 10^{-2}$ М Na_2SiO_3 , 93 мВ. Вычислите $k_{\text{F}^{\text{пот}}}$, приняв $I=0$. *Ответ:* 0,031.

15. В растворе (25,0 мл) с неизвестным содержанием ионов меди потенциал Cu-селективного электрода при 25°C равен 190 мВ. После добавки 0,50 мл $0,1500$ М раствора Cu^{2+} он вырос до 205 мВ. Известно, что крутизна электродной функции электрода на 3 мВ ниже теоретической. Сколько мг Cu содержится в растворе? Мол. масса (Cu) 63,55. *Ответ:* 1,74 мг.

16. Для определения F^- в зубной пасте из навески 0,2000 г фтор извлекли 50,00 мл 1 М KNO_3 и разбавили водой до 100,0 мл. При 25°C потенциал F-селективного электрода, погруженного в 25,00 мл этого раствора, равен $-155,3$ мВ. После добавки 0,10 мл раствора, содержащего 0,5 мг/мл F^- , потенциал электрода стал равен $-176,2$ мВ. Рассчитайте массовую долю (%) фтора. *Ответ:* 0,08%.

Вопросы

1. Что такое равновесный потенциал?
2. Для каких окислительно-восстановительных систем применимо уравнение Нернста?
3. В каком режиме должна работать электрохимическая ячейка при измерении равновесного потенциала?
4. Укажите знаки электродов в гальваническом элементе и напишите уравнение для ЭДС гальванического элемента.
5. Что такое концентрационный элемент? Как вычисляют ЭДС такого элемента?

3. Рассчитайте потенциал медного электрода в растворе, насыщенном CuA_2 и содержащем $1,0 \cdot 10^{-2}$ М NaA; $K^\circ = 1,7 \cdot 10^{-16}$. *Ответ:* $-0,01$ В.

4. Рассчитайте теоретический потенциал платинового электрода в растворе, содержащем 0,2 М Fe(III) и 0,1 М Fe(II): а) относительно СВЭ; б) относительно НКЭ. Коэффициенты активности принять равными единице, $t=25^\circ\text{C}$, $E_{\text{НКЭ}} = 0,242$ В относительно СВЭ. *Ответ:* а) 0,788 В; б) 0,546 В.

5. ЭДС гальванического элемента



при 25°C равна 0,076 В. Напишите уравнение, связывающее величину ЭДС и рSCN и рассчитайте рSCN. *Ответ:* 10,81.

6. Потенциал платинового электрода в растворе, содержащем VO_2^+ , VO_2^+ и $1,0 \cdot 10^{-2}$ М HCl, равен 0,640 В относительно НКЭ. Рассчитайте соотношение $[\text{VO}_2^+]/[\text{VO}_2^{2+}]$; $E_{\text{НКЭ}} = 0,242$ В. *Ответ:* 100:1.

7. Сколько процентов Cd(II) останется в растворе в виде $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ по окончании электролиза при $-0,880$ В (относительно СВЭ), если исходная концентрация Cd(II) $1,0 \cdot 10^{-2}$ М, а концентрация NH_3 1 М? *Ответ:* $2 \cdot 10^{-6}\%$.

8. Рассчитайте концентрации Zn(II), Fe(II) и Rb(II), при которых погрешность определения $1,0 \cdot 10^{-4}$ М Ca(II) с помощью Ca-селективного электрода не превышает а) 1,0%, б) 10,0%. Величины $k_{\text{Ca, M}}^{\text{лет}} = 3,2$; 0,80 и 0,63 для $\text{M} = \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}$ и Rb(II) соответственно. *Ответ:* а) $3,7 \cdot 10^{-7}$ М Zn(II), $1,2 \cdot 10^{-6}$ М Fe(II), $1,6 \cdot 10^{-6}$ М Rb(II); б) $3,1 \cdot 10^{-6}$ М Zn(II), $1,25 \cdot 10^{-5}$ М Fe(II), $1,2 \cdot 10^{-5}$ М Rb(II).

9. Потенциал стеклянного электрода в буферном растворе с рН 4,00 равен 0,209 В при 25°C . В растворах с неизвестными рН потенциал был равным: а) 0,301 В; б) 0,070 В. Каков рН растворов а и б? *Ответ:* а) 2,44; б) 6,36.

10. ЭДС ячейки из свинцового анода в $2,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе KVg с рН 8,00, насыщенном RbOHVg , и СВЭ равна 0,303 В. Схематически изобразите ячейку и рассчитайте K , RbOHVg . *Ответ:* $1,94 \cdot 10^{-15}$.

11. ЭДС гальванического элемента



равна 1,072 В. Рассчитайте β_4 , ZnX_4^{2-} , приняв температуру равной 25°C , а коэффициенты активности равными единице. *Ответ:* $4,6 \cdot 10^{12}$.

12. В 50,0 мл раствора, содержащего следы Rb(II), погрузили свинцел-селективный электрод, потенциал которого равен $-0,471$ В (НКЭ). После добавки 5,0 мл $0,0200$ М раствора Rb(II) потенциал

6. Опишите принцип работы хлоридсеребряного и насыщенного каломельного электродов сравнения.
7. Какие индикаторные электроды используют в прямой потенциометрии?
8. Каковы отличия металлических индикаторных электродов I рода от мембранных электродов? Назовите металлы, пригодные для изготовления индикаторных электродов.
9. Что такое потенциал жидкостного соединения? Почему его важно свести к минимуму при прямых потенциометрических измерениях? Как это можно сделать?
10. Для приведенных ниже жидкостных границ:
а) 0,01 М HCl|0,1 М HCl; б) 0,1 М KCl|0,1 М HCl; в) 0,1 М HCl|0,05 М NH₄NO₃, укажите направление движения ионов и заряды по обе стороны границы.
11. Почему величина потенциала жидкостного соединения не так существенна в случае потенциометрического титрования?
12. Как устроен мембранный (ионоселективный) электрод?
13. Что означает термин «полупроницаемая мембрана»?
14. Какие типы мембран применяют для изготовления ионоселективных электродов?
15. Что такое электродноактивное вещество? Приведите примеры.
16. Как объяснить электрическую проводимость кристаллических, жидких и стеклянных мембран?
17. Какие характеристики ионоселективного электрода входят в уравнение Никольского? Есть ли какие-то отличия при записи этого уравнения для электрода селективного к катионам и электроду селективного к анионам?
18. Что означает термин «электродная функция»? Что такое крутизна электродной функции и от чего она зависит? Поясните графически на примере Са- и F-селективных электродов.
19. Что такое потенциометрический коэффициент селективности? Что он характеризует?
20. Какие методы оценки коэффициентов селективности известны? Почему чаще используют метод смешанных растворов?
21. Будет ли электрод с мембраной из LaF₃ реагировать на ионы лантана также, как и на фторид-ион? Почему?
22. Почему фторид-селективный электрод выполняет фторидную функцию в ограниченном интервале pH? Ответ поясните уравнениями реакций.
23. Почему pH-чувствительной является только хорошо вымоченная стеклянная мембрана?
24. Почему результаты измерения pH в щелочных растворах занижены? Для создания каких электродов использовали этот факт?

25. Почему стеклянный электрод дает неправильные результаты при измерении pH в сильнокислых растворах? Какой электрод можно использовать в этой ситуации вместо стеклянного?

26. Что такое потенциал асимметрии? Каковы возможные причины его возникновения? Как его можно устранить?

27. Назовите индикаторные электроды для потенциометрического титрования с использованием реакций: а) кислотно-основных; б) окислительно-восстановительных; в) осадительных.

28. Какими способами можно найти конечную точку титрования?

29. В каких случаях целесообразно использовать метод Грана? В чем его суть?

8.2. Кулонометрические методы

Кулонометрические методы анализа основаны на измерении количества электричества, затраченного либо на электропревращение (окисление или восстановление) определяемого электроактивного вещества, либо на электрогенерацию кулонометрического титранта для титрования определяемого вещества. В первом случае имеет дело с прямой кулонометрией, во втором — с кулонометрическим титрованием.

Связь между количеством затраченного электричества и массой определяемого вещества выражается формулой объединенных законов Фарадея

$$m = \frac{QM}{nF}, \quad (8.4)$$

где m — масса определяемого вещества, г; Q — количество электричества, Кл, равное произведению силы тока I (А) и времени электролиза t (с); M — молярная масса; n — число электронов; F — постоянная Фарадея, 96500 Кл.

По этой формуле, кроме массы определяемого вещества, можно рассчитать и другие величины. Так, если известны n и m , можно рассчитать молярную массу вещества, если число электронов неизвестно, можно рассчитать молярную массу эквивалента (M/n), что часто полезно для характеристики органических соединений.

8.2.1. Прямая кулонометрия

Пример 1. Навеску цинковой руды массой 1,2500 г растворили в кислоте и за 10 мин при силе тока 1000 мА выделили цинк на электроде. Приняв выход по току равным 100%, рассчитайте массу выделенного цинка и массовую долю (%) оксида цинка в руде.

Решение. В процессе электролиза на катоде протекает реакция восстановления ионов цинка



следовательно, $n=2$. Для того чтобы рассчитать количество затраченного на восстановление цинка электричества, необходимо время электролиза (10 мин) выразить в секундах, а силу тока (1000 мА) в амперах, поскольку количество электричества выражается в кулонах (А·с).

Итак, электролиз продолжался $10 \times 60 = 600$ с и за это время при силе тока $1000 \times 10^{-3} = 1$ А на восстановление ионов Zn(II) затрачено

$$Q = 1 \text{ А} \cdot 600 \text{ с} = 600 \text{ Кл.}$$

Находим массу цинка, выделившегося на электроде,

$$m = \frac{Q M}{n F} = \frac{600 \cdot 65,37}{2 \cdot 96500} = 0,2032 \text{ г.}$$

Следовательно,

$$m_{\text{ZnO}} = \frac{0,2032 \cdot 81,38}{65,37} = 0,2530 \text{ г}$$

и руда содержит

$$\omega_{\text{ZnO}} \% = \frac{0,2530}{1,2500} \cdot 100 = 20,24.$$

Пример 2. При электролизе раствора, содержащего ионы M(III) , при силе тока 1,0 А за 35 мин на катоде выделено 0,3772 г металла. Приняв выход по току равным 100%, определите какой это металл.

Решение. В условии задачи есть все данные для определения атомной массы металла (мол. масса), выделенного на электроде в результате реакции $\text{M}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{M}$. Итак,

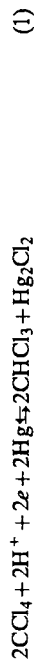
$$\text{Мол. масса} = \frac{m F}{It} = \frac{3 \cdot 0,3772 \cdot 96500}{1,0 \cdot (35 \cdot 60)} = 51,99.$$

Следовательно, это хром.

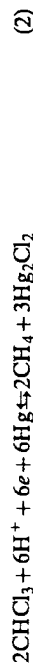
Пример 3. При потенциале $-1,0$ В (относительно НКЭ) на ртутном электроде CCl_4 восстанавливается до CHCl_3 . При $-1,8$ В происходит дальнейшее восстановление CHCl_3 до CH_4 . Навеску 0,8010 г, содержащую CCl_4 , CHCl_3 и электронеактивные органические соединения, растворили в метаноле и провели электролиз при $-1,0$ В до заданного значения остаточного тока, затратив 9,17 Кл. Затем электролиз продолжили при $-1,8$ В, дополнительно израсходовав 59,65 Кл. Рассчитайте массовую долю (%) CCl_4 и CHCl_3 в смеси, предполагая, что выход по току 100%.

Решение. Этот пример иллюстрирует возможность последовательного определения нескольких электроактивных компонентов смеси при условии, что их окислительно-восстановительные свойства заметно различаются.

Запишем уравнения реакций восстановления CCl_4 при $-1,0$ В



и восстановления CHCl_3 при $-1,8$ В



На электролиз при $-1,0$ В израсходовано 9,17 Кл, следовательно в смеси содержится

$$m_{\text{CCl}_4} = \frac{9,17 \cdot 2 \cdot 153,8}{2 \cdot 96500} = 0,0146 \text{ г.}$$

На восстановление CHCl_3 , содержащегося в исходной смеси и образовавшегося в результате восстановления CCl_4 по реакции (1), пошло 59,65 Кл электричества, поэтому в соответствии с реакцией (2) находим общее количество CHCl_3 в анализируемом растворе

$$m_{\text{CHCl}_3} = \frac{59,65 \cdot 2 \cdot 119,35}{6 \cdot 96500} = 0,0246 \text{ г.}$$

По реакции (1) рассчитаем массу CHCl_3 , образовавшегося из 0,0146 г CCl_4 :

$$m_{\text{CHCl}_3} = \frac{119,35 \cdot 0,0146}{153,8} = 0,0113 \text{ г.}$$

Следовательно, в 0,8010 г исходной смеси содержится 0,0146 г CCl_4 и

$$0,0246 - 0,0113 = 0,0133 \text{ г } \text{CHCl}_3.$$

Итак, анализируемая смесь содержит

$$\omega_{\text{CCl}_4} \% = \frac{0,0146}{0,8010} \cdot 100 = 1,82.$$

$$\omega_{\text{CHCl}_3} \% = \frac{0,0133}{0,8010} \cdot 100 = 1,66.$$

Следует обратить внимание на то, что во всех рассмотренных примерах выход по току принимали равным 100%. Но так бывает не всегда из-за протекания побочных процессов (разложение воды, реакции с участием примесей).

Выход по току η — это отношение количества электропревращенного вещества к теоретически вычисленному по закону Фарадея:

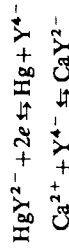
$$\eta = \frac{m F}{It M} \cdot 100\% \quad (8.5)$$

Следовательно, если выход по току меньше 100%, это необходимо учитывать, и тогда

$$m = \frac{IM\eta}{nF100}$$

Пример 4. Ионы Са(II) титруют ЭДТА, электрогенерированной из комплекса ЭДТА с Hg(II). На титрование 40,0 мкг Са(II) затрачено 70 с при силе тока 3 мА. Рассчитайте выход по току.

Решение. Запишем уравнения реакций генерации титранта и титрования



При 100%-ном выходе по току масса Са(II) должна быть $m_{\text{теор}} = 3 \cdot 10^{-3} \times 40,08 / (2 \cdot 96500) = 43,6$ мкг. Но анализируемый раствор содержал 40,0 мкг Са(II), поэтому в условиях опыта выход по току составляет

$$\eta = \frac{40,0}{43,6} \cdot 100 = 91,7\%$$

Пример 5. Навеску 0,1221 г сплава растворили в кислоте и свинец в виде PbO₂ количественно выделили на аноде, затратив на это 3,8 мин при силе тока 0,15 А. Выход по току 90,0%. Рассчитайте массовую долю (%) Pb в сплаве.

Решение. Учитывая, что выход по току менее 100%, находим массу свинца (г) в растворе

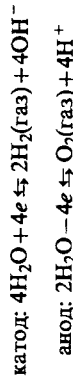
$$m_{\text{Pb}} = \frac{IM\eta}{nF} = \frac{0,15 \cdot (3,8 \cdot 60) \cdot 207,2 \cdot 0,9}{2 \cdot 96500} = 0,0330 \text{ г.}$$

В сплаве содержится

$$\omega_{\text{Pb}}, \% = \frac{0,0330}{0,1221} \cdot 100 = 20,38.$$

Пример 6. При определении содержания Fe₂O₃ в пробе количество затраченного электричества на восстановление Fe(III) до Fe(II) измеряли с помощью водородно-кислородного кулонометра. За время электролиза в кулонометре выделилось 36,50 мл смеси газов (н.у.). Какова массовая доля (%) Fe₂O₃, если навеска равна 1,0000 г?

Решение. Реакция восстановления на платиновом катоде ячейки: Fe³⁺ + 1e ⇌ Fe²⁺. Запишем уравнения реакции на катоде и аноде кулонометра



Следовательно, на выделение 3 моль смеси газов расходуется 4 моль электронов. Рассчитаем теоретический объем, обусловленный прохождением 1 Кл электричества

$$V = \frac{3 \cdot 22400}{4 \cdot 96500} = 0,174 \text{ мл.}$$

В соответствии с условиями на восстановление Fe(III) затрачено

$$Q = \frac{36,50}{0,174} = 209,77 \text{ Кл.}$$

Рассчитаем массу Fe₂O₃, учитывая, что $n = 1 \cdot 2 = 2$

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{209,77 \cdot 159,7}{2 \cdot 96500} = 0,1736 \text{ г,}$$

$$\omega_{\text{Fe}_2\text{O}_3}, \% = \frac{0,1736}{1,0000} \cdot 100 = 17,36.$$

8.2.2. Кулонометрическое титрование

Титрант для кулонометрического титрования получают в результате электрохимической реакции на генераторном электроде при окислении или восстановлении вспомогательного реагента в ячейке для титрования. Для обеспечения 100%-ного выхода по току необходим большой избыток вспомогательного реагента. Иногда титрант генерируют из растворителя или из материала генераторного электрода. Например, при электролизе воды можно получить OH⁻ или H₃O⁺ для кислотно-основного титрования, а из серебряного анода ионы Ag⁺ для осадительного кулонометрического титрования. В таких случаях 100%-ный выход по току обеспечен условиями генерации титранта.

Электрогенерированный титрант сразу вступает в реакцию с определяемым веществом и, если реакция протекает количественно, стехиометрия ее известна и есть возможность зафиксировать конец титрования, то по количеству электричества, заряченного на генерацию титранта, можно рассчитать массу титруемого вещества.

Непрерывное условие получения правильных результатов при расчете — учет стехиометрии реакции получения титранта и стехиометрии химической реакции его взаимодействия с определяемым веществом.

Пример 7. Навеску пробы 6,4000 г растворили, восстановили As(V) до As(III) и после удаления избытка восстановителя оттитровали As(III) электрогенерированным I₂. На титрование затрачено 15 мин 12 с при силе тока 96,3 мА. Рассчитайте массовую долю (%) As₂O₃ в пробе. Мол. масса (As₂O₃) 197,84.

Решение. Запишем уравнение реакции получения I₂ окислением KI на платиновом аноде кулонометрической ячейки



и уравнение реакции титрования As(III):



Поскольку нужно рассчитать содержание As_2O_3 , то

$$n = 2 \cdot 2 = 4.$$

Следовательно, в пробе содержится

$$m_{As_2O_3} = \frac{96,3 \cdot 10^{-3} (15 \cdot 60 + 12) 197,84}{4 \cdot 96500} = 0,0450 \text{ г}$$

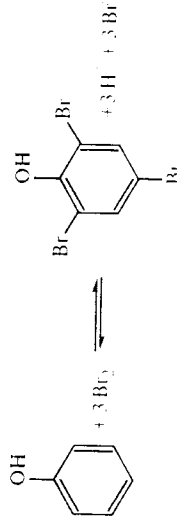
или

$$\omega_{As_2O_3}, \% = \frac{0,0450 \cdot 100}{6,40} = 0,70.$$

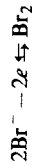
Пример 8. Для определения содержания фенола в очищенных промстоках часто используют кулонометрическое титрование по реакции бромирования. Для выполнения определения 100,0 мл пробы подкислили до pH 4,00, ввели избыток KBr и оттитровали фенол электрогенерированным на платиновом аноде Br_2 . При силе тока 0,0515 А на титрование затрачено 7 мин 35 с.

Рассчитайте содержание (мкг/мл) фенола в сточной воде, полагая ее плотность равной 1,0 г/мл. Мол. масса фенола 94,12.

Решение. При взаимодействии фенола с Br_2 образуется трибромфенол:



Записав уравнение реакции генерации Br_2 из KBr на платиновом аноде



видим, что

$$n = 3 \cdot 2 = 6.$$

Следовательно, в 100,0 мл пробы содержится

$$m_{\text{фенола}} = \frac{0,0515 (7 \cdot 60 + 35) 94,0}{6 \cdot 96500} = 0,0038 \text{ г},$$

т. е. сточная вода содержит 38 мкг/мл фенола.

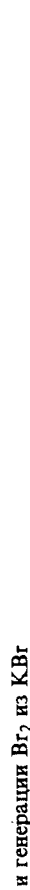
Пример 9. Для определения содержания алюминия 0,5374 г сплава растворили и осадили алюминий в виде 8-оксинолината. Осадок отфильтровали и растворили в 100,0 мл HCl . В ячейку, содержащую 50,0 мл 0,2 М KBr , поместили 50,0 мл полученного раствора и 8-оксинолин оттитровали электрогенерированным Br_2 . Какова массовая доля (%) алюминия в сплаве, если на титрование затрачено 2 мин при силе тока 10,2 мА? Выход по току принять равным 100%.

Решение. Этот пример иллюстрирует возможность косвенного кулонометрического титрования ионов металлов (Mg , Al , In), способных реагировать с 8-оксинолином с образованием устойчивых малорастворимых соединений.

Запишем уравнение реакции осаждения 8-оксинолината $Al(III)$



титрования бромом получившегося при растворении осадка 8-оксинолинина



и генерации Br_2 из KBr

С учетом стехиометрии реакций (1) -- (3) найдем число электронов

$$n = 3 \cdot 2 \cdot 2 = 12.$$

Рассчитаем массу алюминия, содержащегося в 100,0 мл раствора 8-оксинолината алюминия (III):

$$m_{Al} = \frac{IMV_{\text{коды}}}{nFV_{\text{электрол}}} = \frac{10,2 \cdot 10^{-3} (2 \cdot 60) 26,98 \cdot 100}{12 \cdot 96500 \cdot 0,5} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

Следовательно, в анализируемом сплаве содержится

$$\omega_{Al}, \% = 5,7 \cdot 10^{-3} \cdot 100 / 0,5374 = 1,06.$$

Пример 10. Навеску 0,0145 г очищенной органической кислоты растворили в водно-спиртовой смеси и оттитровали электрогенерированными OH^- -ионами. На титрование до pH ~ 8,0 затрачено 250 с при силе тока 32,4 мА. Что можно узнать о кислоте из этих данных?

Решение. Поскольку основность кислоты неизвестна, то можно рассчитать только молярную массу ее эквивалента:

$$\frac{M}{n} = \frac{mF}{It} = \frac{0,0145 \cdot 96500}{0,0324 \cdot 250} = 172,75.$$

Задачи

1. Какая сила тока (мА) необходима для проведения кулонометрических измерений при постоянной силе тока, чтобы время (1 с) было численно равно молярной массе эквивалента электроактивного вещества? *Ответ:* 96,50 мА.

2. Из раствора $CuSO_4$ необходимо выделить 10,0 г меди. Какое количество электричества и сколько времени для этого потребуется, если электролиз проводить при силе тока 10,0 А? *Ответ:* 3,04 $\cdot 10^4$ Кл и 0,84 ч.

3. Для получения амальгамы кадмия через ячейку, содержащую водный раствор соли кадмия и 10,0 г металлической ртути, служившей катодом, пропускают постоянный ток 500 мА. Рассчитайте массовую долю (%) кадмия в амальгаме в зависимости от времени электролиза и время, необходимое для получения точно 10%-ной амальгамы. *Ответ:* 2,9 $\cdot 10^{-3}$ %; 57,2 мин.

4. Навеску пробы массой 0,3150 г растворили в метаноле и на ртутном катоде восстановили нитробензол до фенилгидроксиламина (C_6H_5NHOH), затратив 40,04 Кл электричества. Рассчитайте массовую долю (%) нитробензола в пробе. Мол. масса ($C_6H_5O_2N$) 123,12. *Ответ:* 4,05%.

5. Металлическую медь (мол. масса 63,54, $\rho = 8,96 \text{ г/см}^3$) электролизом выделяют на электроде с площадью поверхности $2,5 \text{ см}^2$ при силе тока 0,5 А. Сколько времени понадобится для получения слоя меди толщиной 0,01 мм? *Ответ:* 136 с.

6. На восстановлении хинона (Q) в 25,0 мл раствора при постоянном потенциале электрода по реакции $Q + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons H_2Q$ затрачено 321 Кл. Какова концентрация хинона (М)? *Ответ:* 0,0829 М.

7. Сколько времени потребуется для полного выделения меди из 25,0 мл 0,0500 М раствора $CuSO_4$ электролизом при силе тока 0,1 А (выход по току 100%)? Как можно сократить время, скажем, до 15 мин? *Ответ:* 40,2 мин; установить силу тока 0,27 А.

8. При каком pH возможно количественное электролитическое выделение никеля из раствора $Ni(NH_3)_6^{2+}$ в присутствии 1 М NH_3 (20 °С, выход по току 100%)? *Ответ:* pH 11,30.

9. Навеску FeS_2 массой 1,2350 г с примесью PbS растворили в 2 М HNO_3 и на количественное окисление Pb(II) на аноде затратили 3 мин 30 с при силе тока 0,400 А. Напишите уравнения реакций, рассчитайте массу свинца и массовую долю (%) PbS в пробе. Мол. масса: (PbS) 239,26; (Pb) 207,19. *Ответ:* 8,43%.

10. Необходимо в течение 1 мин получить 43,4 мл гремучей смеси при 18 °С и давлении 745 мм рт. ст. Какова должна быть сила тока? *Ответ:* 3,82 А.

11. Рассчитайте время, необходимое для выделения 99,9% Cd из 0,0622 М $CdSO_4$ объемом 20,0 мл электролизом при силе тока 0,1 мА. Выход по току 100%. *Ответ:* 2,36 с.

12. Навеску сплава массой 0,7235 г растворили и через полученный раствор в течение 22 мин пропустили ток силой 0,180 А, в результате чего на катоде полностью выделилась медь. Какова массовая доля (%) меди в сплаве, если выход по току 80,0%. Мол. масса (Cu) 63,55. *Ответ:* 8,65%.

13. Рассчитайте количество электричества, необходимое для получения 1,0 г $(NH_4)_2S_2O_8$ по реакции окисления $(NH_4)_2SO_4$. Выход по току 75%. Мол. масса $((NH_4)_2S_2O_8)$ 228,22. *Ответ:* 1128 Кл.

14. На титрование 8,10 мг I^- электрогенерированными MnO_4^- ионами затрачено 5 мин при силе тока 25 мА. Рассчитайте выход по току. *Ответ:* 82,2%.

15. Через последовательно соединенные медный и серебряный кулонометры пропустили 1 Кл электричества. Какого металла выделится больше и во сколько раз? *Ответ:* серебра, в 3,4 раза.

16. При кулонометрическом определении висмута при постоянном потенциале ртутного электрода за время электролиза в водородно-кислородном кулонометре образовалось 24,12 мл газа (н.у.). Рассчитайте теоретический объем газа, выделяющегося при пропускании 1 Кл электричества. Сколько грамм висмута выделено из раствора? *Ответ:* 0,1000 г.

17. На титрование I_2 , выделившегося в течение 2 ч в иодном кулонометре, потребовалось 25,20 мл 0,0800 М $Na_2S_2O_3$. Какова была сила тока при проведении эксперимента? *Ответ:* 0,027 А.

18. Количество электричества, затраченное на полное восстановление пикриновой кислоты $C_6H_2(OH)(NO_2)_3 \rightarrow C_6H_2(OH)(NH_2)_3$, определили, оттитровав I_2 , выделившийся за это время в иодном кулонометре. На титрование потребовалось 21,15 мл 0,0200 М раствора $Na_2S_2O_3$. Сколько миллиграмм пикриновой кислоты было в растворе? *Ответ:* 5,38 мг.

19. Пиридин в растворе пробы оттитровывали электрогенерированными H_3O^+ -ионами, затратив 10 мин при силе тока 50,0 мА до достижения конечной точки. Сколько миллиграмм пиридина в растворе? *Ответ:* 24,5 мг.

20. Для кулонометрического определения SO_2 в воздухе в ячейке генерируют со 100%-ным выходом по току I_2 . После пропускания воздуха в течение 10 мин со скоростью 5 л/мин на титрование затрачено 10 мин при силе тока 1,40 мА. Каково содержание (мкг/мл) SO_2 в воздухе? *Ответ:* $5,6 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

21. На титрование 25,00 мл $K_2Cr_2O_7$ электрогенерированными ионами Fe(II) затрачено 1800 с при силе тока 200 мА. Рассчитайте концентрацию (М) раствора $K_2Cr_2O_7$. *Ответ:* 0,0249 М.

22. В кулонометрическую ячейку с платиновым катодом и серебряным анодом, погруженными в раствор K.Vg с pH 6,0, ввели 20,0 мл раствора сильной кислоты. Для восстановления исходного pH потребовалось 320 с при силе тока 15,0 мА. Какова концентрация (М) кислоты? Какова масса продукта, образовавшегося на аноде? *Ответ:* $2,49 \cdot 10^{-3}$ М; 3,94 мг.

23. Рассчитайте, сколько мкг хрома соответствует 1 микрокулолу электричества при титровании $K_2Cr_2O_7$ электрогенерированными ионами Fe(II). *Ответ:* $1,8 \cdot 10^{-4}$ мкг.

24. Раствор (10,00 мл) сильной кислоты (c_x , М) оттитровывали кулонометрически электрогенерированными OH^- -ионами, затратив на достижение конечной точки 368 с при силе тока 400 мА. Рассчитайте концентрацию кислоты (М). *Ответ:* 0,07625 М.

25. Органическое соединение X титруют электрогенерированными из металлической ртути ионами Hg(II) и в результате образуется HgX_2 . Какова концентрация X в анализируемом растворе, если на титрование 10,00 мл затрачено 100 с при силе тока 10,0 мА? *Ответ:* $1,0 \cdot 10^{-3}$ М.

26. Сколько времени потребуется на кулонометрическое титрование 10,00 мл 0,01033 М раствора Fe(II) электрогенерированными MnO_4^- -ионами при силе тока 10,0 мА? *Ответ:* 994 с.

27. Лаборант приготовил растворы фенола и 8-оксихинолина с концентрацией 100 мг/мл и забыл их подписать. Аликвоту (10,00 мл) одного из растворов поместили в ячейку и кулонометрически оттитровали электрогенерированным бромом. На титрование затрачено 1 мин 17 с при силе тока 34,8 мА. Какой это был раствор? *Ответ:* раствор 8-оксихинолина.

28. Таблетку витамина С растворили в колбе вместимостью 100,0 мл и 10,00 мл полученного раствора поместили в ячейку и оттитровали аскорбиновую кислоту электрогенерированным Vr_2 ($C_6H_8O_6 + Vr_2 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2Vr^- + 2H^+$). Сколько аскорбиновой кислоты содержится в таблетке, если на титрование затрачено 3 мин 21 с при силе тока 70,2 мА? Мол. масса ($C_6H_8O_6$) 176,14. *Ответ:* 0,1290 г.

29. В кулонометрической ячейке, содержащей 25 мл 0,2 М KI, генерировали I_2 в течение 4 мин при силе тока 10,0 мА (выход по току — 100%). Затем через раствор пропустили 2 л газа, содержащего H_2S . Непрореагировавший иод восстановили 10,00 мл 0,0010 М $Na_2S_2O_3$, а избыток последнего оттитровали I_2 , затратив на титрование 2 мин 45 с при силе тока 3,0 мА. Рассчитайте содержание (mg/m^3) H_2S в газе. Мол. масса (H_2S) 34,08, $t = 25^\circ C$. *Ответ:* 170,4 mg/m^3 .

30. Для определения белкового азота по методу Кьельдаля пробу обработали H_2SO_4 для превращения белкового азота в NH_4^+ и раствор разбавили до 100,0 мл. Аликвоту 1,00 мл поместили в ячейку, содержащую 50 мл 0,2 М KBr, установили pH ~ 8,6 и образовавшийся NH_3 оттитровали электрогенерированным из KBr гипобромитом. При силе тока 20,0 мА на титрование затратили 159,2 с. Сколько мг белкового азота содержит проба? *Ответ:* 15,4 мг.

31. Следовые количества анилина можно определить обратным кулонометрическим титрованием Vr_2 , электрогенерируемым на платиновом аноде из KBr. Избыток Vr_2 кулонометрически титруют ионами Cu(I), электрогенерируемыми из $CuSO_4$ на платиновом катоде, для чего приходится изменить полярность электродов в ячейке. К 25,0 мл раствора, содержащего анилин, добавили избыток KBr и $CuSO_4$ и провели титрование. Из приведенных данных рассчитайте, сколько мг $C_6H_5NH_2$ содержится в пробе:

Генераторный электрод	Анод	Катод
Время генерации при силе тока 1,0 мА, мин	3,46	0,41

Ответ: 29,0 мкг.

32. Для определения бромного числа растительного масла (г, Vr_2 , поглощаемого 100 г пробы) 1,0000 г пробы растворили в 100,0 мл $CHCl_3$. Аликвоту 1,00 мл поместили в ячейку, содержащую $CuVr_2$, и 5 мин генерировали Vr_2 при силе тока 50,0 мА. После завершения реакции бромирования избыток Vr_2 оттитровали Cu(I), электрогенерированной из $CuVr_2$, затратив при той же силе тока 100,0 с. Рассчитайте бромное число. *Ответ:* 83.

33. Индий(III) из анализируемого раствора осадил 8-оксихинолином. Осадок $In(Ox_3H_6N_3)_3$ растворили в HCl и разбавили водой в колбе на 50,0 мл. В ячейку, содержащую 50 мл 0,2 М NaVr, поместили 200,0 мкл полученного раствора и 8-оксихинолин оттитровывали электрогенерированным Vr_2 , затратив 3 мин 7 с при силе тока 212,53 мА. Сколько мг индия содержится в растворе? *Ответ:* 58,1 мг.

34. Хром, отложенный на одной стороне пластинки (10 cm^2), растворили в кислоте, окислили до Cr(VI). Избыток окислителя удалили, а $K_2Cr_2O_7$ оттитровывали кулонометрически ионами Cu(I), электрогенерированными из $CuSO_4$. Напишите уравнения реакций. Рассчитайте массу хрома, отложенного на 1 cm^2 пластинки, если на титрование затрачено 6 мин 35 с при силе тока 35,4 мА. Мол. масса (Cr) 52,0. *Ответ:* 0,25 mg/cm^2 .

Вопросы

1. Сформулируйте законы Фарадея. Каковы размерности величин, входящих в формулу объединенных законов Фарадея? Что можно найти, используя эту формулу?
2. В каких единицах измеряют количество электричества?
3. Как можно измерить количество электричества: а) в прямой потенциостатической кулонометрии; б) в кулонометрическом титровании?
4. Что такое кулонометр? Какие типы кулонометров известны?
5. Приведите примеры а) гравиметрических; б) газовых; в) титрационных кулонометров.
6. Какие реакции протекают на катоде и аноде водородно-кислородного кулонометра? Как вычисляют количество электричества при использовании такого кулонометра?
7. Какой из кулонометров — медный или серебряный — даст более точные результаты определения количества электричества?
8. Что такое выход по току (эффективность тока)? Что означает 100%-ный выход по току?
9. Как можно обеспечить 100%-ный выход по току: а) в прямой кулонометрии; б) в кулонометрическом титровании?

10. Какие вещества можно определять методом прямой кулонометрии?

11. Почему прямую потенциостатическую кулонометрию используют чаще, чем прямую гальваностатическую кулонометрию?

12. Как определяют конец электрохимической реакции в прямой потенциостатической кулонометрии?

13. Как можно ускорить достижение заданной величины остаточного тока в прямой потенциостатической кулонометрии?

14. Как устроена ячейка для кулонометрического титрования? Каковы ее отличия от ячеек, используемых в: а) потенциометрии; б) полярографии?

15. Какие типы химических реакций можно использовать в кулонометрическом титровании?

16. Из чего можно получить электрогенерированный титрант? Приведите примеры. Какие проблемы, характерные для классической титриметрии, устраняются при использовании электрогенерированных титрантов?

17. Для кулонометрического титрования дайте определения следующих понятий в титриметрии: титрант, концентрация титранта, объем титранта.

18. Что такое внутренняя и внешняя генерация титранта? Какой способ используют чаще? Почему? В каких случаях необходимо прибегать к внешней генерации титранта?

19. Как можно установить конец кулонометрического титрования? Приведите примеры.

20. С какой целью проводят предварительный электролиз в методе кулонометрического титрования?

21. Для кулонометрического титрования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CH_3COOH напишите: а) реакцию предэлектролиза; б) реакции на катоде и аноде при генерации титранта; в) реакцию титрования. Как установить конец титрования в каждом случае.

22. Можно ли проводить кулонометрические определения нескольких веществ в смеси?

23. Каковы преимущества кулонометрического титрования перед классической титриметрией?

8.3. Вольтамперметрические методы

Вольтамперметрические методы анализа основаны на расшифровке вольтамперограмм — зависимости силы тока от внешнего наложенного напряжения в ячейке с поляризуемым микроэлектродом (индикаторный электрод) и неполяризуемым электродом с большой поверхностью (электрод сравнения). В зависимости от

типа индикаторного электрода различают полярографию (капающий ртутный микроэлектрод) и вольтамперометрию (любой микроэлектрод, кроме ртутного каплющего); в свою очередь вольтамперометрию подразделяют на прямую, косвенную (амперометрическое титрование) и инверсионную.

8.3.1. Классическая полярография

Если для поляризации индикаторного каплющего ртутного электрода (РКЭ) используют линейную развертку (скорость развертки $2 - 5 \text{ мВ/с}$) постоянного напряжения, то получают так называемую классическую полярограмму. Она имеет S-образную форму и характеризуется следующими параметрами: потенциал полувысоты ($E_{1/2}$), предельный ток (I , мкА) или высота волны (H , мм). Наклон полярограммы зависит от числа электронов, участвующих в электродном процессе, и степени его обратимости.

В случае быстрого переноса электронов (обратимый электродный процесс) зависимость силы тока от потенциала в любой точке волны выражается уравнением

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg I_d - I, \quad (8.6)$$

где E — потенциал в данной точке восходящей части полярограммы; $E_{1/2}$ — потенциал в точке при $I = 1/2 I_d$; I_d — предельный диффузионный ток.

Графическое решение этого уравнения выражается прямой в координатах $\lg I / (I_d - I) - E$ и позволяет получить следующие сведения об электродном процессе:

1) более точно, чем по S-образной полярограмме, найти значение $E_{1/2}$ по отрезку, отсекаемому прямой на оси E ;

2) найти число электронов (n), участвующих в электродном процессе по величине котангенса угла наклона прямой, если известно, что электродный процесс обратим;

3) оценить обратимость электродного процесса в случае известного числа электронов сравнением экспериментальной величины котангенса с теоретической ($59/n \text{ мВ}$ при 25°C) при данном числе электронов.

Графическое решение уравнения обратимой полярографической волны дано на рис. 8.1.

На основании уравнения (8.6) выведено уравнение, описывающее величину сдвига $E_{1/2}$ к более отрицательным потенциалам при обратимом восстановлении металла из комплекса

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,059}{n} \lg \beta_m - 0,059 \frac{m}{n} \lg [L], \quad (8.7)$$

где $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}$ (комплекс) — $E_{1/2}$ (в отсутствие L); $\lg \beta_m$ — константа устойчивости комплекса ML_m ; $[L]$ — равновесная концентрация свободного лиганда (при расчетах будем приравнивать ее общей исходной концентрации L, так как обычно $c_L \gg c_M$).

Это уравнение справедливо для случаев, когда: а) все ионы M присутствуют в виде комплексов одного типа, например, ML_m ; б) комплексы ML_m достаточно устойчивы; в) имеется достаточно большой избыток свободного лиганда.

Графическое решение уравнения (8.7), данное в общем виде на рис. 8.2, позволяет найти: 1) число координированных лигандов (m) по угловому коэффициенту ($-0,059m/n$) прямой в координатах $E_{1/2} - \lg [L]$ если, конечно, известно число n ; 2) значение общей константы устойчивости комплекса β_m по величине $\Delta E_{1/2}$ при $[L]=1$. Значение β_m можно получить и алгебраическим решением уравнения (8.7).

Зависимость величины предельного диффузионного тока (I_d) от концентрации деполаризатора описывается уравнением Ильковича

$$I_d = 605nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c, \quad (8.8)$$

где n — число электронов; D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; m — скорость вытекания ртути из капилляра, мг/с; t — время жизни капли, с.

Скорость вытекания ртути из капилляра и время жизни капли зависят от высоты столба ртути (H , мм) над капилляром, а именно, $m = kH$, $t = k''/H$.

Величину $m^{2/3} t^{1/6}$ называют характеристикой капилляра. Ее можно использовать для пересчета величины I_d в случае вынужденной замены одного капилляра другим.

Здесь же уместно заметить, что существует критерий, позволяющий отличить диффузионный ток от других полярографических токов (кинетического, каталитического, адсорбционного). Только диффузионный ток линейно зависит от корня квадратного из высоты ртутного столба над капилляром

$$I_d = kH^{1/2}.$$

Из уравнения Ильковича также следует, что

$$I_d / (m^{2/3} t^{1/6} c) = K_d = 605nD^{1/2}. \quad (8.9)$$

Величину K_d называют константой диффузионного тока. Ее можно рассчитать из экспериментальных данных, входящих в левую часть уравнения (8.9), а также из теоретических данных в правой части того же уравнения и использовать для проверки работы прибора и ряда полезных расчетов.

В уравнении (8.8) ток выражается в мкА, концентрация деполаризатора в миллимоль/л (мМ). В отличие от уравнений (8.6) и (8.7)

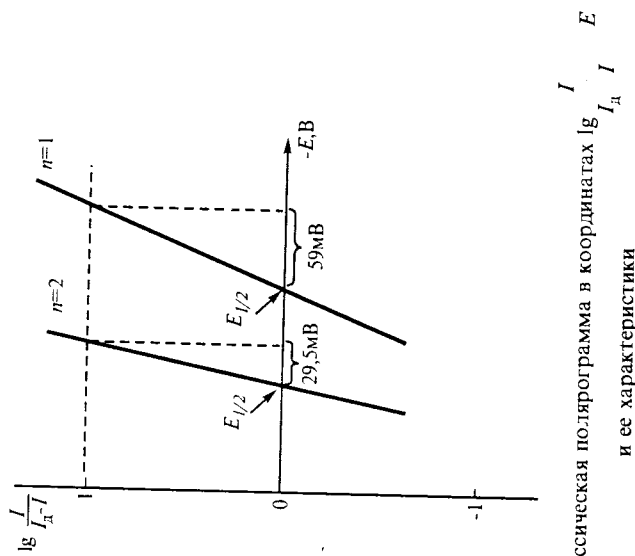


Рис. 8.1. Классическая полярограмма в координатах $\lg E_{1/2}$ и ее характеристики

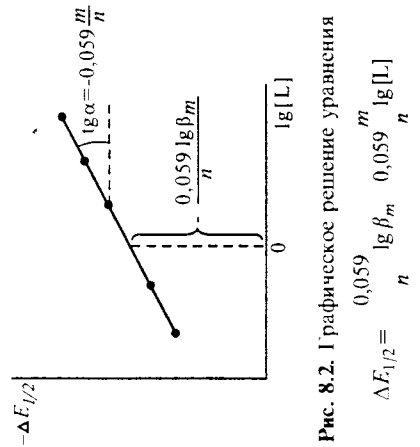


Рис. 8.2. Графическое решение уравнения

$$\Delta E_{1/2} = \frac{0,059}{n} \lg \beta_m + \frac{0,059 m}{n} \lg [L]$$

это уравнение справедливо и для обратимых, и для необратимых электродных процессов и его можно использовать:

1) для расчета ожидаемой величины I_d для данной концентрации деполаризатора (при известных n и D) при работе с капилляром с известной характеристикой;

2) для нахождения n при прочих известных величинах по измененному значению I_d ;

3) для оценки величины D деполаризатора в данных условиях (состав и концентрация фона, температура);

4) для расчета искомой концентрации деполаризатора по измененному значению I_d при известных n и D .

Использовать классическую полярографию как безэталонный метод (расчет концентрации по уравнению Ильковича) практически не удается, так как обычно величины D неизвестны. Поэтому для расчета концентрации по измеренному значению I_d используют метод градуировочного графика, метод стандартов или метод до-бавок. Формулы, используемые для расчета концентрации в двух последних случаях, практически те же, что и в других физико-химических методах.

8.3.2. Другие разновидности полярографии

Для повышения чувствительности и селективности определения используют более совершенные разновидности полярографии: осциллографическую, переменного-токовую и дифференциальную импульсную полярографию. Эти методы обладают лучшими, чем классическая полярография, метрологическими характеристиками — разрешающей способностью (ΔE , мВ) и пределом обнаружения (c_{\min}):

Полярография	ΔE , мВ	c_{\min} , М
Классическая	100	$n \cdot 10^{-5}$
Осциллографическая	50	$n \cdot 10^{-6}$
Переменно-токовая	50	$n \cdot 10^{-7}$
Дифференциальная импульсная	50	$n \cdot 10^{-8}$

Полярограмма имеет вид кривой с максимумом в случае осциллографической полярографии и пика (по сути дела это первая производная от классической полярограммы) в случае переменного-токовой и дифференциальной импульсной полярографии. Ее характеризуют потенциал пика (E , В), величина тока максимума (I_{\max}) или пика (I_n) и ширина пика на половине высоты (σ). Эту характеристику, равную $\sigma = 90/n$, мВ, используют в переменного-токовой и диф-

ференциальной импульсной полярографии в качестве критерия об- ратимости электродного процесса, подобно величине котангенса угла наклона полярограммы в классической полярографии.

Следует обратить внимание на иную, чем в классической поля- рографии, форму зависимости I_{\max} и I_n от числа электронов, участву- ющих в электродном процессе,

$$I_{\max} = kn^2 D^{1/2} c \quad (8.10)$$

в осциллографической полярографии и

$$I_n = kn^2 D^{1/2} c \quad (8.11)$$

в синусоидальной переменного-токовой и дифференциальной им- пульсной полярографии.

Это полезно знать для расшифровки полярограмм и сопоставле- ния различного вида полярограмм.

8.3.3. Амперометрическое титрование

Метод основан на измерении объема титранта, израсходован- ного на достижение конечной точки титрования, фиксируемой по изменению тока восстановления (окисления) титруемого вещества, титранта или продукта их взаимодействия в процессе титрования при постоянном потенциале индикаторного электрода.

Расчет концентрации определяемого вещества после нахождения объема в конечной точке титрования ничем не отличается от обы- чных расчетов в титриметрии. Наибольший интерес для нас пред- ставляет графическая интерпретация процесса титрования, т.е. по- строение кривой амперометрического титрования в заданных усло- виях.

На рис. 8.3 приведены основные виды кривых амперометричес- кого титрования. Это линейные кривые в координатах аналитичес- кий сигнал (ток анодный I_a , или катодный I_c) — объем титранта. Конечную точку титрования находят как точку пересечения линей- ных участков.

Форма кривых титрования на рис. 8.3 объясняется тем, что в различных условиях титрования (фон, электрод, потенциал) элек- троактивным является: a — титруемый компонент; b — титрант; β — продукт реакции; z — и титруемый компонент, и титрант (при этом оба либо восстанавливаются, либо окисляются); d — и тит- руемое вещество, и титрант, но в отличие от предыдущего случая

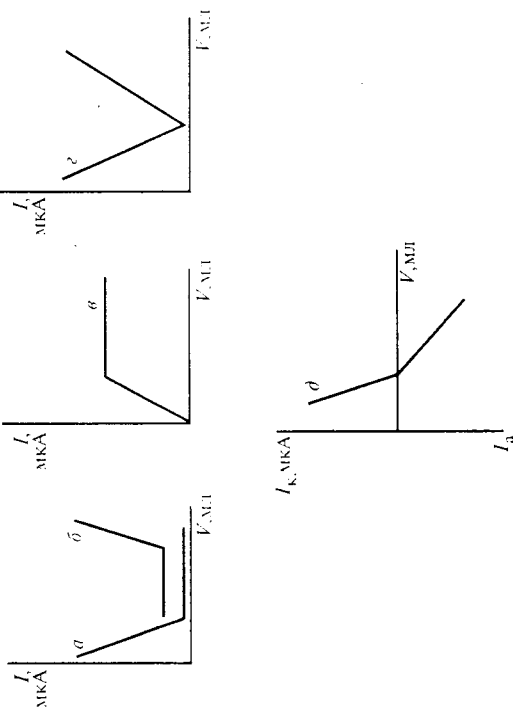


Рис. 8.3. Виды кривых амперометрического титрования (здесь титруемый компонент восстанавливается, титрант окисляется).

Пример 1. Для восходящей части полярограммы обратимого восстановления $Ox + ne + Red$ при 25 °C получены следующие экспериментальные данные:

$E, В$	-0,406	-0,415	-0,431	-0,445
$I, мкА$	0,97	4,46	2,43	2,92

Предельный диффузионный ток (I_d) равен 3,24 мкА. Что можно найти из этих данных?

Решение. Поскольку известно, что электродный процесс протекает обратимо, по уравнению (8.6) можно найти $E_{1/2}$ и n . Для построения графика в координатах $\lg I/(I_d - I) - E$ обработаем экспериментальные данные и составим таблицу

$E, В$	$I/(I_d - I)$	$\lg I/(I_d - I)$
-0,406	$0,97/(3,24 - 0,97)$	-0,458
-0,415	$1,46/(3,24 - 1,46)$	-0,086
-0,431	$2,43/(3,24 - 2,43)$	0,447
-0,445	$2,92/(3,24 - 2,92)$	0,960

Графическое решение уравнения (8.6) по данным таблицы представлено на рис. 8.4. По отрезку, отсекаемому прямой на оси E , находим, что $E_{1/2} = -0,418 В$ (обратите внимание на симметричность данных: \lg равны -0,458 и 0,477 — относительно точки -0,415 В). Котангенс угла наклона равен 28 мВ, что при обратимости

мом восстановления соответствует $n=2$ (теоретический котангенс при $n=2$ равен 29 мВ).

Число электронов можно найти непосредственно из уравнения (8.6), используя экспериментальные данные для крайних точек восходящей части полярограммы (обозначим их E_1 и E_2):

$$E_1 = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_1}{I_d - I_1} \quad \text{и} \quad E_2 = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I_2}{I_d - I_2}$$

Отсюда

$$n = \frac{0,059}{E_2 - E_1} \lg \frac{I_1(I_d - I_2)}{I_2(I_d - I_1)}$$

поэтому

$$n = \frac{0,059}{-0,445 - (-0,406)} \lg \frac{0,97(3,24 - 2,92)}{2,92(3,24 - 0,97)} = 2,13 \approx 2.$$

Поскольку в обоих случаях использовали одно и то же уравнение, результаты совпадают и это совпадение говорит лишь о правильности вычислений.

Пример 2. Ион А восстанавливается на РКЭ на фоне 0,1 М $(CH_3)_4NBr$. В $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе волна А имеет $E_{1/2} = 1,90 В$ (НКЭ), стг угла наклона 60,5 мВ, предельный диффузионный ток (I_d) 2,15 мкА при 25 °C. После добавления краун-эфира получены следующие данные:

с краун-эфиром, М	$E_{1/2}, В$	стг угла наклона, мВ	I_d , мкА
$1,0 \cdot 10^{-3}$	-2,15	60,3	2,03
$1,0 \cdot 10^{-2}$	-2,21	59,8	2,02
$1,0 \cdot 10^{-1}$	-2,27	59,8	2,04

Как можно интерпретировать полученные данные? Можно ли что-то сказать о природе иона А?

Решение. Внимательно рассмотрим экспериментальные данные и сравним характеристики полярограммы А до и после прибавления краун-эфира. Сдвиг $E_{1/2}$ к более

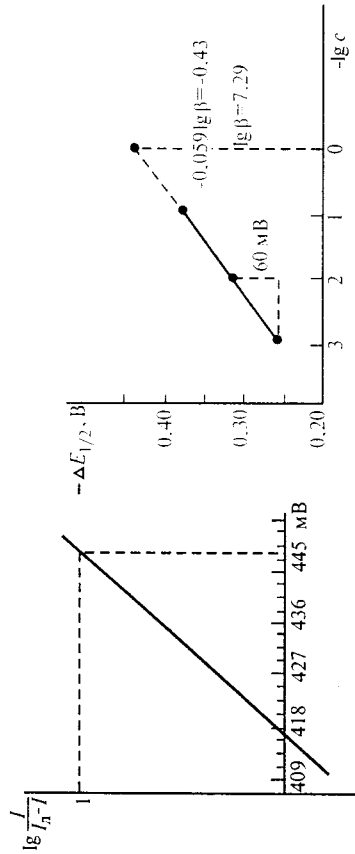


Рис. 8.4. Графическое нахождение $E_{1/2}$ и стг α

Рис. 8.5. Зависимость $\Delta E_{1/2}$ от $\lg c$ краун-эфира

отрицательным потенциалам при добавлении краун-эфира указывает на то, что А образует с ним комплекс. Вследствие увеличения размера диффундирующей к электроду частицы уменьшается D и поэтому I_d снижается от 2,15 до 2,03 мкА. Восстановление иона из комплекса протекает более обратимо, на это указывает уменьшение величины сfg угла наклона полярограммы (от 60,5 до 59,8 мВ) и приближение ее к теоретической для $n=1$ (59 мВ). На основании этого можно сделать вывод, что А — это ион целочного металла ($n=1$, образует комплекс с краун-эфиром и восстанавливается при очень отрицательных потенциалах).

Построим график зависимости $\Delta E_{1/2}$ от $\lg c$ краун-эфира (рис. 8.5) и по наклону прямой найдем число координированных лигандов, используя найденное ранее число электронов, участвующих в восстановлении иона А из комплекса с краун-эфиром. Из графика видно, что число координированных лигандов $m=1$.

Теперь по уравнению (8.7) можно рассчитать $\lg \beta$:

$$\Delta E_{1/2} = -0,591 \lg \beta - 0,0591 \lg c_{\text{краун-эфир}}.$$

Для усреднения искомой величины проведем расчет для всех изученных концен-траций краун-эфира:

$$\begin{aligned} \text{при } c=0,001 \text{ М} & \quad -0,25 = -0,059 \lg \beta - 0,059 \lg 0,001; & \lg \beta = 7,24 \\ \text{при } c=0,010 \text{ М} & \quad -0,310 = -0,059 \lg \beta - 0,059 \lg 0,010; & \lg \beta = 7,25 \\ \text{при } c=0,100 \text{ М} & \quad -0,370 = -0,059 \lg \beta - 0,059 \lg 0,100; & \lg \beta = 7,27 \end{aligned}$$

Среднее значение $\lg \beta = 7,25$ и $\beta = 1,78 \cdot 10^7$.

Пример 3. Каков будет предельный диффузионный ток при восстановлении иона M^{2+} , если его концентрация $2,0 \cdot 10^{-4}$ М, коэффициент диффузии $6,0 \cdot 10^{-6}$ см² с⁻¹, используют капилляр с $m=2$ мг/с и $t=5$ с?

Решение. Для расчета I_d используем уравнение (8.8) (концентрация должна быть выражена в миллимоляр/л). Итак, $c=2,0 \cdot 10^{-4}$ М = 0,2 мМ и поэтому

$$\begin{aligned} I_d &= 605nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c = 605 \cdot 2(6,0 \cdot 10^{-6})^{1/2} \cdot 2^{2/3} \cdot 5^{1/6} \cdot 0,2 = \\ &= 605 \cdot 2 \cdot 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot 1,59 \cdot 1,31 \cdot 0,2 = 1,23 \text{ мкА.} \end{aligned}$$

Пример 4. В 1,0 мМ растворе органического соединения (I), восстанавливающегося с присоединением одного электрона, предельный диффузионный ток на полярограмме равен 8,0 мкА. Для подобного ему органического соединения (II) в 0,2 мМ растворе ток равен 3,2 мкА. Что можно сказать о процессе восстановления соединения (II)?

Решение. Экспериментальные данные позволяют рассчитать и сравнить константы диффузионного тока (K_d) соединений I и II по уравнению (8.9)

$$K_d = I_d / (m^{2/3} t^{1/6} c).$$

Поскольку полярограммы записывали с одним и тем же капилляром, исключаем сомножитель $m^{2/3} t^{1/6}$ и получаем

$$\begin{aligned} K_d(I) &\approx 8,0 / (1,0 \sim 8 \text{ мкА} \cdot \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}) \text{ и} \\ K_d(II) &\approx 3,2 / (0,2 \sim 16 \text{ мкА} \cdot \text{л} \cdot \text{ммоль}^{-1}), \end{aligned}$$

следовательно, $K_d(I) : K_d(II) = 1 : 2$.

Из уравнения (8.9) следует, что $K_d = 605nD^{1/2}$, а поскольку подобные соединения имеют близкие величины D , то на основании экспериментальных данных можно утверждать, что в восстановлении соединения (II) участвуют два электрона.

240

Пример 5. Предельный диффузионный ток на полярограмме $2,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора Cd(II) равен 8,10 мкА. Из капилляра в течение 1 мин вытекает 15 капель, а масса 25 капель ртути 100 мг. Каков коэффициент диффузии иона Cd^{2+} в условиях эксперимента (0,1 М KNO_3 , 25°C)?

Решение. Для того чтобы воспользоваться уравнением Ильковича (8.8) из данных задачи, рассчитаем

$$m = (100 : 25)(15 : 60) = 1 \text{ мг/с} \text{ и } t = 60 : 15 = 4 \text{ с.}$$

По уравнению (8.8) находим

$$D = [I_d / (605n m^{2/3} t^{1/6} c)]^2 = [8,10 / (605 \cdot 2 \cdot 1^{2/3} \cdot 4^{1/6} \cdot 2)]^2 = 7,0 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Если в результате расчета D получена величина, выходящая за пределы интервала значений 10^{-6} до 10^{-5} см² с⁻¹ — ищите ошибки в расчетах!

Пример 6. Для определения обменной емкости катионита полярографическим методом приготовили раствор Co(II) . На классической полярограмме 10,00 мл этого раствора предельный диффузионный ток (I_d) равен 63,0 мкА, а после добавки 1,00 мл 0,0010 М стандартного раствора Co(II) он вырос до 67,2 мкА. В эксперименте к 2,5 г катионита прибавили 100,0 мл приготовленного раствора Co(II) и после встряхивания до установления равновесия 10,00 мл раствора поместили в ячейку и записали полярограмму в тех же условиях, что и в первом случае. Величина I_d составила 6,3 мкА, а после добавки 1,00 мл 0,0010 М Co(II) возросла до 34,6 мкА. Рассчитайте обменную емкость катионита (моль Co^{2+} /г катионита).

Решение. Рассчитаем концентрацию (c_x) приготовленного для эксперимента раствора Co(II) . Для этого воспользуемся величинами I_d до добавки (63,0 мкА) и после добавки стандартного раствора Co(II) — 67,2 мкА. Поскольку $I_d = kC$ и полярограммы записаны в идентичных условиях, то

$$63,0 = kC_x \text{ и } 76,2 = k(c_x + 0,0010 \text{ М}).$$

с учетом разбавления раствора в ячейке после добавки 1,0 мл стандартного раствора Co(II) .

Отсюда находим:

$$c_x = 5,77 \cdot 10^{-4} \text{ М Co(II)}.$$

Аналогично рассчитываем концентрацию Co(II) в растворе после установления равновесия с катионитом (c_y):

$$6,3 = kC_y,$$

$$34,6 = k(c_y + 0,001 \cdot 1,00) / 11,00,$$

$$c_y = 1,98 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Следовательно, навеской катионита поглощено

$$(5,77 \cdot 10^{-4} - 1,98 \cdot 10^{-5}) \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 5,57 \cdot 10^{-5} \text{ моль Co}^{2+},$$

а обменная емкость катионита равна

$$5,57 \cdot 10^{-5} \cdot 2,5 = 2,23 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г Co}^{2+}.$$

Пример 7. Волна восстановления Fe(III) до Fe(II) имеет $E_{1/2} + 0,40$ В (НКЭ), в тех же условиях $E_{1/2}$ волны восстановления Fe(II) до Fe(0) равен $-1,40$ В. Для испытуемого раствора записали полярограмму и нашли, что на ней наблюдаются две волны

16 3648

241

с I_d 12,5 мкА при 0,0 В и 30,0 мкА при -1,70 В. Что содержится в растворе и в каком соотношении?

Решение. Из экспериментальных данных ясно, что раствор содержит и Fe(II), и Fe(III), иначе I_d при -1,70 В был бы вдвое больше I_d при 0,0 В. Внимательный читатель уже понимает, что содержание Fe(II) много ниже, чем Fe(III). Убедимся в этом. Итак,

$$\begin{aligned} \text{Fe}^{3+} + e &\rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} & I_d(1) &= k n_1 c_{\text{Fe(III)}} \\ \text{Fe}^{2+} + 2e &\rightleftharpoons \text{Fe} & I_d(2) &= k n_2 c_{\text{Fe(II)}} \end{aligned}$$

По условию: $I_d(1) = 12,5$ мкА, $I_d(2) = 30,0$ мкА. Концентрация $c_{\text{Fe(II)}}$ включает первоначально присутствующее в растворе Fe(II) и Fe(III), образующееся при восстановлении Fe(III) при 0,0 В. Следовательно,

$$c_{\text{Fe(II)}} = c_{\text{Fe(II)}} + c_{\text{Fe(III)}}$$

Понятно, что

$$\begin{aligned} \frac{c_{\text{Fe(III)}}}{c_{\text{Fe(II)}}} &= \frac{I_d(1) n_2}{I_d(2) n_1}, \\ \frac{c_{\text{Fe(III)}} + c_{\text{Fe(II)}}}{c_{\text{Fe(II)}}} &= \frac{12,5 \cdot 2}{30,0 \cdot 1} = \frac{25}{30} = \frac{5}{6}, \\ 6c_{\text{Fe(III)}} &= 5c_{\text{Fe(II)}} + 5c_{\text{Fe(II)}}, \end{aligned}$$

поэтому

следовательно, в анализируемом растворе $c_{\text{Fe(III)}}/c_{\text{Fe(II)}} = 5:1$.

Пример 8. Какую информацию о депольяризаторах А, В и С можно получить, сопоставив на рис. 8.6 классическую (а) и переменнотокую (б) полярграммы раствора, содержащего А, В и С в равных концентрациях?

Решение. Все рассуждения будем вести в предположении, что коэффициенты диффузии А, В и С близки. В этом случае в соответствии с уравнением Ильковича из соотношения высот волн на классической полярграмме ($H_A = 1/2 n_V = 1/2 n_C$, $H_B = n_C$) можно заключить, что в процессе восстановления А участвует вдвое меньше электронов, чем при восстановлении В и С.

К тому же выводу можно прийти, сравнивая высоты пиков А и В на переменноточковой полярграмме. В соответствии с уравнением (8.11)

$$n^2 \nu / n^2 A = H_B / H_A = 40 : 10 = 4 : 1, \text{ т. е. } n_B = 2 n_A.$$

Это подтверждается и тем, что ширина пика В на половине его высоты (σ_B) на переменноточковой полярграмме вдвое меньше σ_A .

Из классической полярграммы следует, что $n_B = n_C$, поэтому anomalно малую высоту пика С на переменноточковой полярграмме по сравнению с пиком В можно объяснить тем, что в отличие от А и В восстановление С протекает необратимо. На это указывает и то, что этот пик шире пика А (хотя $n_C = 2 n_A$), и то, что волна С на классической полярграмме более пологая, чем волна В (хотя $n_B = n_C$).

Пример 9. На фоне 0,1 М HNO_3 $E_{1/2}$ Ti(II) и Pb(II) равны -0,46 В и -0,49 В. Можно ли проанализировать раствор, содержащий эти ионы в примерно равных концентрациях, если в лаборатории есть приборы для регистрации классических и осциллографических полярграмм? Если нельзя, то как можно увеличить $\Delta E_{1/2}$?

Решение. $\Delta E_{1/2}$ на фоне 0,1 М HNO_3 составляет 30 мВ, поэтому волны Ti(II) и Pb(II) на классической полярграмме сольются ($\Delta E_{1/2, \text{min}} \approx 100$ мВ при равных

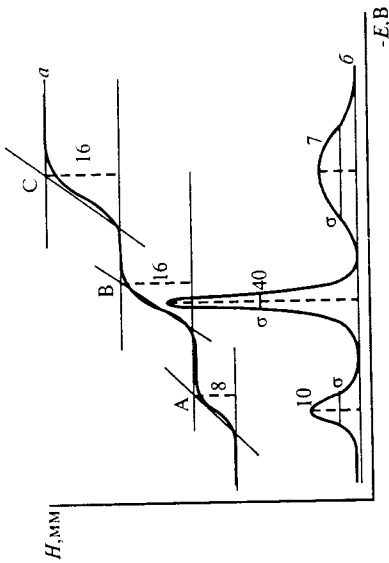


Рис. 8.6. Классическая и переменноточковая полярграммы смеси А, В и С

концентрациях). Этого будет недостаточно для четкого разрешения пиков Ti(II) и Pb(II) на осциллографической полярграмме ($\Delta E_{1/2, \text{min}} = 50$ мВ), хотя на осциллограмме пики будут видны.

В отличие от Ti(II) ионы Pb(II) образуют устойчивые гидроксокомплексы и в результате комплексобразования $E_{1/2}$ смещается к более отрицательным потенциалам. Добавим в раствор твердый NaOH до конечной концентрации 1 М. За счет образования Pb(OH)_3^- ($\lg \beta_3 = 11,3$) $E_{1/2}$ восстановления иона Pb(II) из комплекса будет равен (см. уравнение (8.7))

$$E_{1/2} \text{Pb(OH)}_3^- = -0,49 - \frac{0,059}{2} \cdot 11,3 = -0,82 \text{ В.}$$

$\Delta E_{1/2}$ составляет более 0,3 В и этого достаточно для одновременного определения Ti(II) и Pb(II) не только с помощью осциллографической полярграфии (рис. 8.7, кривые а), но и классической полярграфии (рис. 8.7, кривые б).

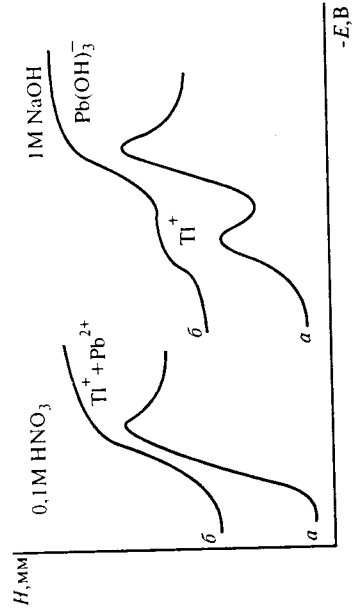


Рис. 8.7. Осциллографические (а) и классические (б) полярграммы смеси Ti(II) и Pb(II) на фоне 0,1 М HNO_3 и 1 М NaOH

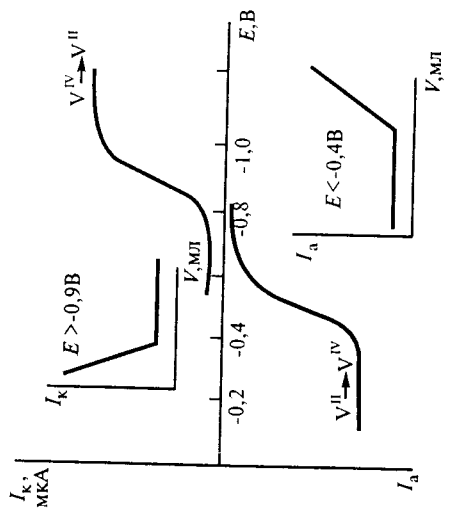


Рис. 8.8. Вольтамперограммы $V(II)$ и $V(IV)$ и вид кривых амперометрического титрования в зависимости от потенциала титрования

Пример 10. В среде H_2SO_4 реакция $V(IV) + V(II) \rightarrow 2V(III)$ протекает количественно и ее можно использовать для амперометрического титрования. В этих условиях $E_{1/2} = -0,85$ В. Выберите потенциал для амперометрического титрования $10,00$ мл $0,0010$ М $V(IV)$, $0,0020$ М $V(II)$ и изобразите кривую титрования.

Решение. Для решения задачи изобразим полиграммы индивидуальных растворов $V(II)$ и $V(IV)$ на фоне H_2SO_4 с одинаковыми концентрациями в предположении, что коэффициенты диффузии ионов одинаковы (рис. 8.8).

Титровать можно либо при потенциале предельного тока окисления $V(II)$, либо при потенциалах предельного тока восстановления $V(IV)$, т. е. при $E < -0,40$ В или $E > -0,90$ В соответственно (см. рис. 8.8). Формы кривых титрования для первого и второго случаев показаны на рис. 8.8.

Пример 11. По вольтамперограммам на рис. 8.9 выберите оптимальный (E_1 , E_2 или E_3) потенциал индикаторного электрода для амперометрического титрования иона V^{2+} раствором A^{3+} по реакции

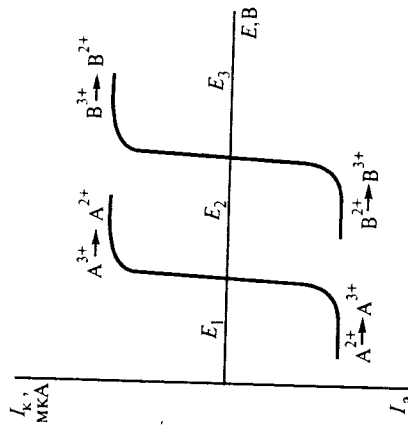


Рис. 8.9. Вольтамперограммы

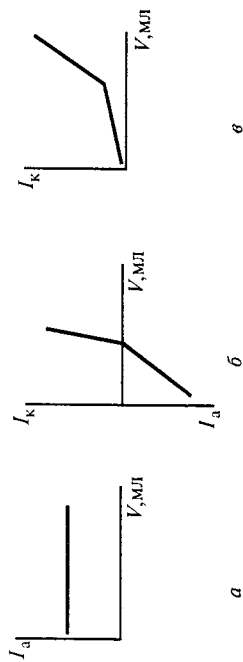
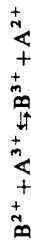


Рис. 8.10. Вид кривых амперометрического титрования $B(II)$ раствором $A(III)$ в зависимости от потенциала титрования (E_1 , E_2 и E_3 на рис. 8.9)



При потенциале E_1 окисляются титруемый ион B^{2+} и продукт его взаимодействия с титрантом A^{3+} . По мере добавления титранта снижается ток окисления иона B^{2+} , но одновременно растет ток окисления продукта A^{2+} и в результате ток практически не изменяется (рис. 8.10, а). При потенциале E_1 нельзя зафиксировать конец титрования.

При потенциале E_2 восстанавливается титрант A^{3+} и окисляется титруемый ион B^{2+} , поэтому до точки эквивалентности уменьшается анодный ток (I_a) B^{2+} , а после добавления избытка титранта A^{3+} появляется и растет катодный ток (I_k) A^{3+} (рис. 8.10, б).

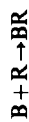
При потенциале E_3 восстанавливаются продукт реакции B^{3+} и титрант A^{3+} . До точки эквивалентности растет I_k , обусловленный накоплением продукта реакции, затем I_k начинает расти за счет появления избытка титранта (рис. 8.10, в). Титровать можно при E_2 , а E_3 можно использовать, если величины $D A^{3+}$ и B^{2+} сильно различаются.

Пример 12. Выберите потенциал для амперометрического титрования веществ A и B в смеси, если известно, что A и B образуют с титрантом R малорастворимые соединения AR и BR ($K_{sp}^0 = 1,0 \cdot 10^{-15}$ и $1,0 \cdot 10^{-10}$) и A и B окисляются на графитовом электроде ($E_{1/2}$ равен $0,30$ В и $0,80$ В соответственно), а R восстанавливается ($E_{1/2} = -0,50$ В). Нарисуйте кривую титрования.

Решение. Последовательное амперометрическое титрование компонентов смеси возможно, если, во-первых, выполняется общее для титриметрии требование — титрант образует с компонентами A и B соединения с заметно различающейся устойчивостью или растворимостью. В таком случае сначала будет протекать реакция титрования одного компонента, в данном случае, A



и только после того, как компонент A полностью прореагирует с титрантом, начнется реакция титрования B



Во-вторых, титрование возможно в том случае, если удастся подобрать потенциал, при котором можно следить за изменением силы тока двух участников приведенных выше реакций, чтобы на кривой титрования можно было зафиксировать две конечные точки. Оптимальным является случай, когда электроактивны титрант и компонент, титруемый первым (в нашем случае A). Компонент B должен быть либо неэлектроактивным, либо $\Delta E_{1/2}$ для A и B должна быть достаточно велика.

В нашем случае последовательное титрование A и B возможно, так как по условию $\Delta \lg K_{sp}^0 > 4$. Для выбора потенциала индикаторного электрода нарисуем по данным условия задачи вольтамперограммы A , B и R на графитовом электроде. Из рис. 8.11 видно, что есть интервал потенциалов (на рисунке заштрихован),

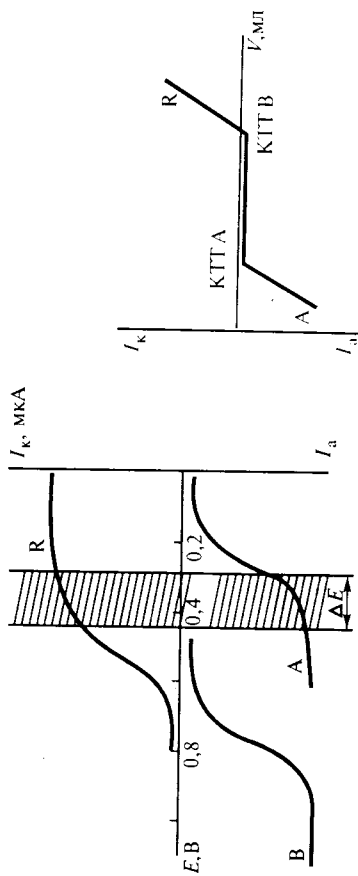


Рис. 8.11. Выбор потенциала для амперометрического титрования А и В в смеси титрантом R

в котором электроактивны только А (окисляется) и титрант R (восстанавливается). Следовательно, если на электроде установить потенциал, скажем, 0,4 В, то можно будет последовательно оттитровать компоненты А и В. Кривая титрования будет иметь вид, показанный на рис. 8.12.

До первой КТТ индикаторный электрод фиксирует уменьшение тока окисления (I_A) А. Затем ток остается практически постоянным до тех пор, пока не будет оттитрован компонент В (вторая КТТ) и не появится избыток титранта R. За второй КТТ начинает расти ток восстановления (I_B) титранта R.

Рис. 8.12. Кривая амперометрического титрования А и В в смеси титрантом R при $E=0,4$ В (см. рис. 8.11)

Задачи

1. Для восходящей части обратимой полярографической волны ($c=1,0 \cdot 10^{-3}$ М) при 25°C получены следующие данные

$E, \text{ В}$	-0,395	-0,406	-0,422	-0,445
$I, \text{ мкА}$	0,56	1,13	2,20	3,40

Предельный диффузионный ток 3,78 мкА, $m=1$ мг/с, $t=1$ с. Какую информацию можно получить из этих данных? Ответ: $n=2$, $E_{1/2}=-0,418$ В, $D=6,1 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹.

2. На фоне 0,1 М КNO₃ Рb(II) образует на РКЭ волну с $E_{1/2}=-0,405$ В (НКЭ). В присутствии органического лиганда А⁻ получены следующие данные

$c_A, \text{ М}$	0,020	0,060	0,1000	0,300
$E_{1/2}, \text{ В}$	-0,473	-0,507	-0,516	-0,547

Каково соотношение металл : лиганд в комплексе, какова константа его устойчивости? Ответ: 1:2; $\beta=5,8 \cdot 10^5$.

3. Диффузионный ток, измеренный при $t=5$ с, равен 6,0 мкА. Какова будет его величина при $t=3$ с? Ответ: 5,51 мкА.

4. Диффузионный ток в $1,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе М(II) равен 6,20 мкА. Характеристики капилляра: $m=2$ мг/с, $t=5$ с. Рассчитайте коэффициент диффузии М(II). Ответ: $6,0 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹.

5. На фоне 1 М HCl Cd(II) образует волну с $E_{1/2}=-0,64$ В (НКЭ). В $5,0 \cdot 10^{-3}$ М растворе предельный диффузионный ток равен 3,96 мкА ($m=2,5$ мг/с, $t=3,02$ с). Рассчитайте константу диффузионного тока (K_D) и коэффициент диффузии. Ответ: 3,58; $8,7 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹.

6. Полярограммы 50,00 мл $5,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора Cd(II) снимали одну за другой в течение 30 мин. Предельный диффузионный ток равен 4,0 мкА. Рассчитайте долю Cd(II), восстановившегося за это время до Cd(0). Ответ: 0,15%.

7. Ожидается, что в процессе восстановления кетона может участвовать один или два электрона. Для $1,0 \cdot 10^{-3}$ М раствора кетона предельный диффузионный ток равен 6,80 мкА ($D=5 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹, $m=2$ мг/с, $t=5$ с). Рассчитайте число электронов. Ответ: $n=2$.

8. Каково соотношение высот: а) волн на классической полярограмме; б) пиков на переменноточковой полярограмме восстановления А(III)→А(0) и В(II)→В(0) в смеси при равных концентрациях и $D_A \approx D_B$. Ответ: а) 1,5:1; б) 2,25:1.

9. Изобразите классические и переменноточковые полярограммы (концентрации деполаризаторов и их коэффициенты диффузии равны):

а) смеси М(I) и М(III); $E_{1/2}=-0,4$ В и $-0,8$ В;

б) смеси М(III) и М(II); $E_{1/2}=-0,18$ В и $-0,4$ В.

10. На фоне 0,1 М NaClO₄ деполаризаторы А(III) и В(II) образуют обратимые волны с $E_{1/2}=-0,05$ В и $-0,30$ В. При добавлении HCl до конечной концентрации 1 М образуются хлоридные комплексы А ($\lg\beta_1=3,05$; $\lg\beta_2=5,8$; $\lg\beta_3=7,85$; $\lg\beta_4=9,05$). Какой из этих фонов пригоден для определения А и В в смеси 1:1: а) методом классической полярографии, б) методом переменноточковой полярографии? Ответ: а) NaClO₄, б) NaClO₄ и HCl.

11. На фоне 0,1 М KNO₃ с рН 5,00 $E_{1/2}$ для Tl(I) и Рb(II) равны $-0,50$ В и $-0,46$ В. Возможно ли их одновременное определение методом классической полярографии: а) в этом фоне, б) после прибавления ЭДТА до концентрации 0,05 М (рН 5,00)? $\lg\beta_{\text{PbY}^{2-}}=18,0$; $\alpha_{\text{Y}^{4-}}=3,5 \cdot 10^{-7}$ при рН 5,00. Ответ: а) нет, $\Delta E_{1/2}=0,04$ В; б) да, $\Delta E_{1/2}=0,27$ В.

12. Полярографически необходимо определять: а) содержание СН₂О и СН₃СНО в вине (50 проб ежедневно); б) содержание 2,4,4-тринитротолуола в образцах цемента (3—5 проб в месяц); в) содержание токсичного кетона в антибиотике (анализ проводят в лаборатории контроля качества на производственной линии).

В каких случаях (и почему?) нужно использовать метод добавок, а в каких приложен метод градуировочного графика?

13. Волна восстановления CrO_4^{2-} до Cr(III) имеет $E_{1/2} = -0,30$ В, а волна восстановления Cr(III) до Cr(0) — 1,40 В. На полярограмме сточной воды предельный ток при —0,70 В равен 10,5 мкА, а при —1,80 В, 42,0 мкА. Рассчитайте соотношение концентраций CrO_4^{2-} и Cr(III) в анализируемой воде, приняв коэффициенты диффузии равными. Нарисуйте полярограмму. *Ответ:* $c_{\text{CrO}_4^{2-}} : c_{\text{Cr(III)}} = 1 : 3$.

14. На фоне 0,1 М KNO_3 , Pb(II) обратимо восстанавливается на РКЭ, образуя волну с $E_{1/2} = -0,405$ В. При добавлении аниона A^- до концентрации $1,0 \cdot 10^{-2}$ М образуется комплекс PbA_2 , дающий волну с $E_{1/2} = -0,456$ В. Рассчитайте константу устойчивости комплекса. *Ответ:* $\beta_2 = 5,37 \cdot 10^5$.

15. Предельный диффузионный ток восстановления $4,0 \cdot 10^{-3}$ М TeO_3^{2-} на РКЭ равен 61,9 мкА. Масса 20 капель Hg , вытекающих за 63 с, равна 0,0945 г. Коэффициент диффузии TeO_3^{2-} $7,5 \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Используя эти данные, напишите уравнение электродной реакции. *Ответ:* $\text{TeO}_3^{2-} + 6e + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$

16. При определении свинца в сточной воде на переменноточковой полярограмме наблюдали пик Pb(II) высотой 75 мм. После добавления 0,50 мл стандартного $2,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора Pb(II) высота пика выросла до 163 мм. Объем анализируемого раствора в ячейке 10,00 мл. На полярограмме фона (0,1 М HNO_3) наблюдается пик высотой 11 мм. Рассчитайте содержание свинца (мг/л) в сточной воде. Мол. масса (Pb) 207,19. *Ответ:* 1,50 мг/л.

17. Навеску сплава массой 0,8325 г, содержащего примесь сурьмы, растворили в азотной кислоте, затем нейтрализовали аммиаком. Выпавший осадок отделили и растворили в 25,0 мл 5 М H_2SO_4 . Аликвоту 10,00 мл поместили в ячейку и зарегистрировали переменноточковую полярограмму. Высота пика Sb(III) 28 мм. На полярограмме стандартного $1,0 \cdot 10^{-5}$ М раствора Sb(III) в аналогичных условиях получили пик высотой 75 мм. Рассчитайте массовую долю (%) сурьмы в сплаве. Мол. масса (Sb) 121,75. *Ответ:* 1,36 · 10⁻³%.

18. Изобразите кривые амперометрического титрования: а) As(V) раствором KI по току восстановления I_2 на Pt-электроде; б) Cd(II) раствором $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ по току окисления титранта при 1,0 В на графитовом электроде; в) Ni(II) раствором диметилглиоксима на фоне аммиачного буфера ($E_{1/2} = -0,8$ В для Ni(II) и —1,4 В для диметилглиоксима) при —1,0 В и —1,8 В на РКЭ.

19. Титруют Sn(II) раствором CuSO_4 . При потенциале титрования Sn(II) окисляется, а Cu(II) восстанавливается. Нарисуйте кри-

вную титрования и объясните ее форму. Напишите реакцию титрования.

20. Амперометрически титруют цирконий раствором NaF в присутствии электрохимического индикатора Fe(III) , восстанавливающегося при потенциале титрования. Нарисуйте и объясните вид кривой титрования ($\beta_{\text{FeF}_2} = 1,26 \cdot 10^{16}$; $\beta_{\text{ZrF}_4} = 2,82 \cdot 10^{23}$). Зачем нужен индикатор?

Вопросы

1. Каковы особенности ячейки для вольтамперометрических измерений по сравнению с ячейками, применяемыми в потенциометрии и кулонометрии?

2. Зачем перед регистрацией полярограммы нужно удалить растворенный кислород? Какими способами это можно сделать?

3. Зачем перед регистрацией полярограммы в раствор вводят желатин? Всегда ли это необходимо делать?

4. Назовите реакции на индикаторном электроде, ограничивающие интервал поляризации ртутного электрода: а) в щелочной среде; б) в кислой среде; в) в нейтральной среде.

5. Чем обусловлена высокая воспроизводимость измерений с помощью ртутного капаящего электрода?

6. Назовите характеристики полярограмм: а) классической; б) осциллографической; в) переменноточковой.

7. На чем основан качественный полярографический анализ?

8. Что такое $E_{1/2}$? Какие факторы влияют на его величину?

9. Что лежит в основе количественного полярографического анализа? Назовите основные способы нахождения концентрации и объясните мотивы выбора того или иного способа.

10. В каких (и почему редких?) случаях классическая полярография может быть безэталонным методом анализа?

11. Каковы условия применимости уравнения полярографической волны? Какую информацию оно позволяет получить? Ответ поясните графически.

12. Назовите способы определения числа электронов, участвующих в электродном процессе.

13. Как можно установить, является ли электродный процесс обратимым: а) в классической, б) осциллографической, в) переменноточковой полярографии?

14. Докажите, что для обратимого электродного процесса в классической полярографии $E_{3/4} - E_{1/4} = 56,4$ мВ.

15. Чем будут отличаться классические полярограммы двух департизаторов (равны их концентрации и число электронов, участ-

вующих при их восстановлении), один из которых восстанавливается обратно, другой необратимо? А в чем они идентичны?

16. Какие факторы влияют на величину предельного диффузионного тока?

17. Каковы размерности величин, входящих в уравнение Ильковича? Почему это уравнение применимо и к обратимым, и к необратимым электродным процессам? Какую информацию о деполаризаторе можно получить с его помощью?

18. Что такое константа диффузионного тока? Как ее можно найти из экспериментальных и теоретических данных? Какую информацию о соединениях со сходной структурой она может дать?

19. Каков смысл коэффициента диффузии, какова его размерность? Укажите интервал численных значений коэффициента диффузии в обычных условиях регистрации полярограмм ($20 - 25^\circ\text{C}$, концентрация фона $0,1 - 1 \text{ M}$).

20. Почему из одного и того же раствора можно зарегистрировать большее число идентичных полярограмм? Почему убывает деполаризатора при этом будет мала?

21. Назовите метрологические характеристики (разрешающая способность, предел обнаружения) для классической, осциллографической, дифференциальной, импульсной и переменного-токовой полярографии?

22. Как можно повысить разрешающую способность полярографии? Что можно использовать для разделения волн с близкими потенциалами полувольт?

23. Каким образом из полярографических данных можно определить число координированных лигандов и константу устойчивости комплекса?

24. Почему классическая полярография непригодна для определения концентрации деполаризатора ниже $n \cdot 10^{-5} \text{ M}$?

25. Какими способами можно улучшить соотношение фарадеевского и емкостного токов?

26. В чем суть временной селекции токов? В какой разновидности полярографии и для чего ее используют?

27. Почему в импульсной полярографии измерение тока проводят в конце подачи импульса?

28. Почему возможность дифференциальной импульсной полярографии полностью реализуются лишь при обратимом восстановлении деполаризатора?

29. В чем суть фазовой селекции токов? В какой разновидности полярографии и для чего ее используют?

30. Почему чувствительность определения с помощью переменного-токовой полярографии в случае обратимого восстановления деполаризатора значительно выше, чем в случае необратимого восстановления?

31. В чем суть метода инверсионной вольтамперометрии? Назовите основные стадии проведения анализа.

32. Какие индикаторные электроды используют в методе инверсионной вольтамперометрии?

33. Для анализа каких объектов перспективна инверсионная вольтамперометрия? Что ограничивает круг определяемых элементов?

34. Назовите основные причины, ограничивающие возможность использования инверсионной вольтамперометрии (и других высокочувствительных методов) при определении следовых количеств веществ.

35. Каковы преимущества полярографии перед другими физико-химическими методами? Назовите ее недостатки и ограничения.

36. Приведите примеры функциональных групп органических соединений, способных восстанавливаться на ртутном электроде и окисляться на платиновом или графитовом.

37. Сформулируйте суть метода амперометрического титрования.

38. Какие типы химических реакций используют в амперометрическом титровании?

39. Какие индикаторные электроды можно применять в амперометрическом титровании?

40. Как определяют конечную точку амперометрического титрования? В каком случае возможно последовательно оттитровать несколько компонентов?

41. От чего зависит форма кривой амперометрического титрования? Изобразите (и объясните) основные виды кривых титрования.

42. Для обратимого восстановления в координатах $\lg(I/I_{\text{пр}} - I) - E$ и укажите их характеристики.

43. Для смеси $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M Ti(II)}$ и $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M Cd(II)}$ нарисуйте классическую и переменного-токовую полярограммы. $E_{1/2} = -0,46 \text{ В}$ и $-0,64 \text{ В}$; восстановление протекает обратимо, $D_{\text{Ti}} \approx D_{\text{Cd}}$. Рисунки поясните.

9.1.2. Основные характеристики спектров

Переход частицы вещества (атома, молекулы) из одного энергетического состояния в другое сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения. Каждому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия. Частота ν_{ij} и длина волны λ_{ij} спектральной линии определяется выражением:

$$\nu_{ij} = c/\lambda_{ij} = |E_i - E_j|/h, \quad (9.5)$$

где E_i и E_j — энергии исходного и конечного состояний частицы; h — постоянная Планка; c — скорость света.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее спектр. Если спектр обусловлен переходами, при которых $E_i > E_j$, то его называют спектром испускания. Спектр поглощения или абсорбционный спектр возникает в случае переходов, у которых $E_i < E_j$.

Для представления спектра частицы в виде разности энергий двух состояний используют понятие термина. Терм — внутренняя энергия частицы, выраженная в см^{-1} :

$$T_i = E_i/(hc). \quad (9.6)$$

Представляя систему энергетических состояний частицы посредством термов, волновое число любой спектральной линии можно получить вычитанием термов:

$$\tilde{\nu}_{ij} = |T_i - T_j|. \quad (9.7)$$

Интенсивность линии в спектре испускания определяется энергией, излучаемой возбужденными частицами в единице объема в единицу времени:

$$I_c(\nu_{ij}) = h\nu_{ij}A_{ij}N_i, \quad (9.8)$$

где ν_{ij} — частота спектральной линии, отвечающей переходу $i \rightarrow j$; A_{ij} — коэффициент Эйнштейна, определяющий вероятность перехода с испусканием фотона; N_i — число частиц в состоянии i .

Согласно статистике Максвелла — Больцмана отношение числа частиц, находящихся в состоянии j — N_j , к числу частиц, находящихся в состоянии i — N_i , определяется формулой:

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{E_i - E_j}{kT}\right), \quad (9.9)$$

Глава 9. Спектроскопические методы анализа

9.1. Основы спектроскопии

9.1.1. Электромагнитное излучение

Частота ν (см^{-1}) и длина волны λ (нм, мкм, м) электромагнитного излучения связаны соотношением:

$$\nu = c/\lambda, \quad (9.1)$$

где c — скорость света.

В спектроскопии принято называть частотой также и волновое число $\tilde{\nu}$ (см^{-1}):

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda. \quad (9.2)$$

Электромагнитное излучение состоит из отдельных квантов — фотонов. Вследствие этого его энергия всегда равна энергии целого числа квантов. Энергия отдельного кванта излучения определяется его частотой (длиной волны):

$$E = h\nu = hc/\lambda. \quad (9.3)$$

Поток (или мощность) излучения Φ (Вт) равен энергии dE , переносимой излучением через некоторую поверхность S за единицу времени dt :

$$\Phi = dE/dt. \quad (9.4)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; g_i и g_j — статистические веса; E_j и E_i — энергии состояний i и j .
Число частиц, находящихся в данном энергетическом состоянии, называется заселенностью этого состояния.

Для интенсивности линии в спектре поглощения справедливо выражение:

$$I_a(\nu_{ij}) = h\nu_{ij} B_{ij} N_i \rho(\nu_{ij}), \quad (9.10)$$

где ν_{ij} — частота спектральной линии, отвечающей абсорбционному переходу $i \rightarrow j$; B_{ij} — коэффициент Эйнштейна для вынужденного перехода с поглощением; N_i — число частиц в состоянии i ; $\rho(\nu_{ij})$ — плотность мощности поглощаемого излучения, т. е. энергия фотонов с частотой ν_{ij} в единице объема $\rho(\nu_{ij}) = n(\nu_{ij}) h\nu_{ij}$, [$n(\nu_{ij})$ — число поглощаемых фотонов в единице объема в единицу времени].

В такой записи интенсивность абсорбционной спектральной линии соответствует энергии, поглощаемой частицами в единице объема в единицу времени. Произведение $B_{ij} \rho(\nu_{ij})$ характеризует вероятность перехода с поглощением.

На практике спектры поглощения регистрируют, сравнивая мощность падающих на слой вещества и выходящих из него монохроматических лучистых потоков. Ослабление мощности монохроматического потока, вызванное поглощением частицами вещества лучистой энергии, описывается основным законом светопоглощения:

$$\Phi(\nu) = \Phi_0(\nu) \cdot 10^{-k(\nu)l}, \quad (9.11)$$

где $\Phi(\nu)$ — мощность монохроматического потока излучения, вышедшего из слоя вещества; $\Phi_0(\nu)$ — мощность монохроматического потока излучения с частотой ν , падающего на слой вещества толщиной l ; $k(\nu)$ — коэффициент поглощения (мера поглощательной способности вещества); c — концентрация поглощающего вещества.

Если концентрация вещества выражена в моль $\cdot \text{л}^{-1}$, а толщина поглощающего слоя в см, то коэффициент поглощения называют молярным коэффициентом поглощения (ϵ , л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$).

Концентрации веществ с неизвестными молярными массами обычно выражают в массовых долях. Если массу долю измеряют в процентах, а толщину поглощающего слоя в см, то в этом случае коэффициент поглощения называют удельным коэффициентом поглощения ($E_1^{1\%}$).

При регистрации спектров поглощения обычно измеряют не $k(\nu)$, а оптическую плотность A :

$$A = \lg[\Phi_0(\nu)/\Phi(\nu)] \quad (9.12)$$

или пропускание T :

$$T = \Phi(\nu)/\Phi_0(\nu). \quad (9.13)$$

Величины A и T наряду с коэффициентом $k(\nu)$ служат мерой интенсивности линии в спектре поглощения.

Естественная ширина спектральной линии $\Delta\nu_{ij}$ для перехода $i \rightarrow j$ определяется соотношением:

$$\Delta\nu_{ij} \geq \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j} \right), \quad (9.14)$$

где τ_i и τ_j — время жизни i -го и j -го состояний.

Если один из уровней является основным, например, j -й уровень, то тогда формула (9.14) принимает вид:

$$\Delta\nu_{j0} \geq 1/2\pi\tau_j. \quad (9.15)$$

Уширение спектральных линий возникает вследствие: теплового движения частиц (доплеровское уширение); столкновения частиц (лоренцевское уширение).

Доплеровское уширение преобладает в случае достаточно разреженных газов. Доплеровскую ширину спектральной линии рассчитывают по формуле:

$$\Delta\nu_D = 0,7 \cdot 10^{-6} \nu_0 \sqrt{T/M}, \quad (9.16)$$

где T — абсолютная температура; M — молярная масса частицы; ν_0 — частота, отвечающая максимуму интенсивности спектральной линии.

При атмосферном давлении на уширение спектральных линий значительное влияние оказывают столкновения частиц (эффект Лоренца).

Поскольку время между столкновениями частиц может быть весьма мало, то уширение линий может быть весьма значительным. Например, при времени между столкновениями $\sim 10^{-11}$ с получим:

$$\Delta\nu \geq 1/2\pi\tau \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}.$$

В этом случае ширина линий, расположенных в видимой области спектра, достигает сотых долей нанометра.

9.1.3. Спектроскопия атомов

Положение линий в спектре атома водорода описывается формулой Бальмера — Ридберга:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (9.17)$$

где R — постоянная Ридберга; n_1 и n_2 — главные квантовые числа, причем $n_2 = n_1 + 1, n_1 + 2$ и т. д.

Группа линий с одинаковым главным квантовым числом n_1 называется серией. Серии линий спектра атома водорода: $n_1 = 1$ — серия Лаймана; $n_1 = 2$ — серия Бальмера; $n_1 = 3$ — серия Пашена; $n_1 = 4$ — серия Брекета; $n_1 = 5$ — серия Ифунда; $n_1 = 6$ — серия Хемффри.

Водородоподобными ионами являются ионы $\text{He}^+, \text{Li}^{2+}, \text{Be}^{3+}$ и т. д., имеющие один электрон и ядро с зарядом Ze . Для водородоподобных ионов формула (9.17) примет вид:

$$\nu = RZ^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (9.18)$$

где Z — порядковый номер элемента в периодической системе элементов Менделеева.

Постоянная Ридберга определяется соотношением:

$$R = \frac{2\pi^2 m_e^4}{h^3}, \quad c^{-1} = \frac{2\pi^2 m_e^4}{ch^3} \text{ см}^{-1}, \quad (9.19)$$

где $m = \frac{m_n m_c}{m_n + m_c}$ — приведенная масса ядра (m_n) и электрона (m_e); c — скорость света.

Если обозначить постоянную Ридберга для одноэлектронного атома с бесконечно большой массой ядра R_∞ , то постоянная Ридберга для одноэлектронного атома с массой ядра m_n будет равна:

$$R = R_\infty \frac{1}{1 + (m_e/m_n)}. \quad (9.20)$$

При сообщении атому достаточно большой энергии возможен отрыв электрона. Электрон приобретает дополнительную кинетическую энергию, которая не квантуется. В результате этого спектр становится сплошным. Для водорода и водородоподобных ионов энергию ионизации можно рассчитать по формулам

$$E_{\text{ион}} = hR, \quad (9.21)$$

$$E_{\text{ион}} = hRZ^2. \quad (9.22)$$

Энергетические уровни или термы атомов, между которыми осуществляются электронные переходы, принято обозначать $n^{2S+1}L_J$, где n — главное квантовое число; L — орбитальное квантовое число (состояния с $L=0, 1, 2, 3$ принято обозначать буквами S, P, D, F); J — квантовое число полного момента количества движения атома; S — квантовое число, определяющее суммарный спин атома. Величина $2S+1$ называется мультиплетностью или расщеплением термов. Для электронных переходов в атоме существуют следующие правила отбора:

$$\Delta l = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots; \Delta L = \pm 1; \Delta J = 0, \pm 1.$$

Атомы щелочных металлов имеют один внешний (или оптический) s -электрон. Их спектры испускания являются типичными одноэлектронными спектрами и подобно спектру водорода состоят из нескольких серий линий: главная, диффузная (или первая побочная), резкая (или вторая побочная), Бергмана (или основная).

Главная серия названа так потому, что наблюдается и при поглощении. Следовательно, она соответствует переходу атома в основное состояние, т. е. является резонансной. Резкая и диффузная серии состоят, соответственно, из резких и размытых (диффузных) линий. Серия Бергмана часто называется основной за сходство с сериями водорода. Упрощенно линии в сериях атома натрия можно представить как электронные переходы между термами (рис. 9.1). Если обозначить термы символами nS, nP, nD, nF , то для атома натрия спектральные серии могут быть представлены в виде:

Главная серия	$nP \rightarrow 3S$	$n = 3, 4, \dots$
Диффузная серия	$nD \rightarrow 3P$	$n = 3, 4, \dots$
Резкая серия	$nS \rightarrow 3P$	$n = 4, 5, \dots$
Основная серия	$nF \rightarrow 3D$	$n = 4, 5, \dots$

Термы атомов щелочных металлов отвечают эмпирической формуле:

$$T(n) = R/(n+a)^2, \quad (9.23)$$

где R — постоянная Ридберга; n — главное квантовое число; a — ридберговская поправка. Последняя имеет постоянное значение для данного ряда термов и обозначается той же буквой, что и соответствующий ряд термов: s для S -терма, p для P -терма и т. д. Значения

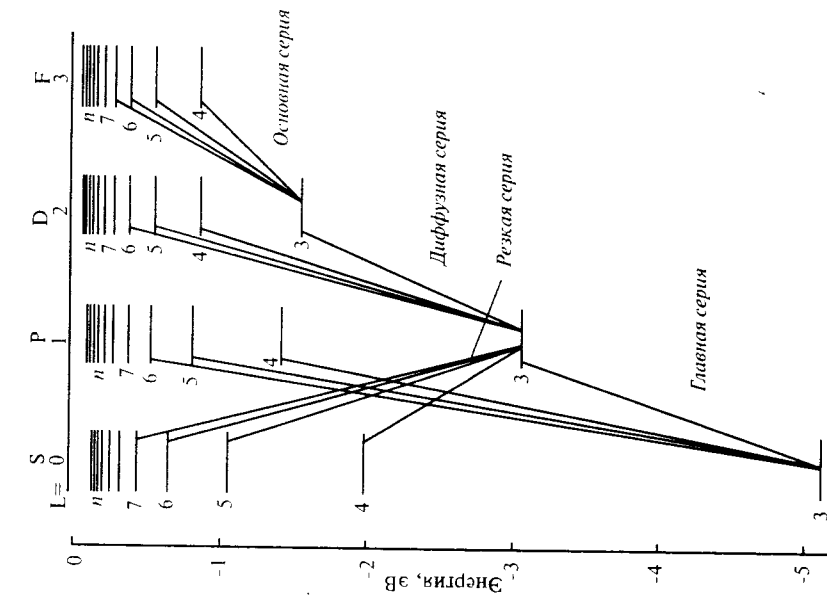


Рис. 9.1. Упрощенная схема энергетических уровней (термов) атома натрия и переходов между ними

поправок определяются эмпирически. Для атома натрия эти значения равны: $s = -1,35$; $p = -0,87$; $d = -0,01$; $f = 0,00$.

Используя эти поправки, получаем следующие выражения частот спектральных серий атома натрия:

главная серия
$$\nu = R \left(\frac{1}{(3+s)^2} - \frac{1}{(n+p)^2} \right), \text{ где } n = 3, 4, \dots$$

диффузная серия
$$\nu = R \left(\frac{1}{(3+p)^2} - \frac{1}{(n+d)^2} \right), \text{ где } n = 3, 4, \dots \quad (9.24)$$

резкая серия
$$\nu = R \left(\frac{1}{(3+p)^2} - \frac{1}{(n+s)^2} \right), \text{ где } n = 4, 5, \dots$$

основная серия

$$\nu = R \left(\frac{1}{(3+d)^2} - \frac{1}{(n+f)^2} \right), \text{ где } n = 4, 5, \dots$$

Наличие спина у электрона приводит к тому, что у атома водорода и атомов щелочных металлов каждый ряд термов, кроме S-термов, распадается на два ряда, т. е. их структура оказывается дублетной. Термы принято обозначать символами:

$${}^2S_{1/2}, {}^2P_{3/2}, {}^2P_{1/2}, {}^2D_{3/2}, {}^2D_{5/2}, {}^2F_{7/2}, {}^2F_{5/2}, \dots$$

Хотя S-термы являются простыми и не расщепляются, в верхнем левом углу символа также ставится цифра 2, чтобы показать, что этот ряд принадлежит к дублетной системе термов. Расщепление энергетических уровней обуславливает расщепление спектральных линий на компоненты. Структура спектра, отражающая расщепление линий на компоненты, называется тонкой структурой.

Теория предсказывает быстрый рост дублетного расщепления атомов с ростом атомного номера. Ниже приведены значения расщепления нижних 2P -термов ($\Delta T = {}^2P_{3/2} - {}^2P_{1/2}$) щелочных металлов:

Элемент	Li	Na	K	Rb	Cs
$\Delta T, \text{ см}^{-1}$...	0,31	17,20	57,72	237,6	554,0

При повышении температуры интенсивность линий в спектре испускания атомов увеличивается вследствие быстрого роста населенности возбужденного энергетического уровня, а затем, достигнув определенного предельного значения, начинает уменьшаться в результате ионизации атомов. При наличии ионизации формула (9.8) принимает вид:

$$I_e(\nu_{ij}) = h\nu_{ij} A_{ij} N_i (1 - x), \quad (9.25)$$

где x — степень ионизации.

Из формул (9.8) и (9.9) следует, что с повышением энергии возбуждения уровня интенсивность линий в спектрах испускания атомов уменьшается. Кроме того, с ростом энергии возбуждения уменьшается и вероятность излучения. Именно поэтому наиболее яркими в спектре испускания являются резонансные линии, отвечающие переходу из первого низшего по энергии возбужденного состояния в основное.

9.1.4. Электронные спектры поглощения молекул

В общем случае молекула характеризуется совокупностью молекулярных и атомных орбиталей, некоторые из которых заселены электронами, а остальные являются вакантными. Орбитали, обладающие одинаковой энергией, называются вырожденными.

Электронное состояние молекулы характеризуют мультиплетностью и орбитальным моментом. Если в молекуле все электроны спарены и спины их антипараллельны, то такое состояние называют синглетным, а если электроны в молекуле не спарены и спины их параллельны, то такое состояние называют триплетным, квартетным и т. д.

По симметрии молекулярные орбитали делятся на два типа: σ - и π -орбитали. Первые симметричны, а вторые антисимметричны относительно оси, связывающей ядра. Атомными орбиталями являются ns , np , nd - и nf -орбитали. Их обычно называют n -орбиталями. Электронные переходы осуществляются между заселенными и вакантными молекулярными и атомными орбиталями. В результате молекула переходит в возбужденное состояние. Исходя из рассмотренных типов молекулярных и атомных орбиталей, можно выделить следующие электронные переходы: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ (рис. 9.2).

Для электронных переходов в молекуле существуют следующие правила отбора:

- 1) запрещены электронные переходы, при которых происходит возбуждение более чем одного электрона;
- 2) запрещены электронные переходы между состояниями различной мультиплетности, например, синглет-триплетный переход;
- 3) при наличии у молекулы центра симметрии запрещены переходы между термами с одной и той же электронной конфигурацией, например, переходы с одной d -орбитали на другие.

Интенсивность полосы поглощения характеризуется величиной коэффициента молярного поглощения в точке максимума (ϵ_{\max}).

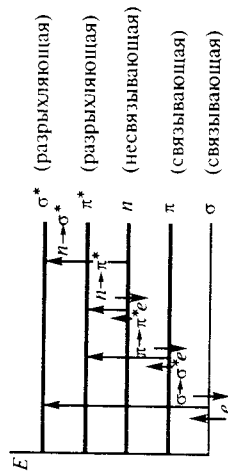


Рис. 9.2. Электронные состояния молекулы и переходы между ними

Полосы поглощения разрешенных электронных переходов характеризуются значениями $\epsilon_{\max} = 10^3 - 10^5$.

Интенсивность полосы поглощения тем выше, чем сильнее изменяется полярность связей при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное.

Области поглощения структурных элементов (хромофоров) органических молекул, отвечающие электронным переходам различных типов, приведены на рис. 9.3.

Наибольшая энергия требуется для возбуждения $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходов, поскольку σ -связи являются наиболее прочными. Указанные переходы характерны для насыщенных соединений и проявляются преимущественно в вакуумной УФ-области.

Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ наблюдаются у насыщенных молекул, содержащих гетероатомы со свободными электронными парами. Поскольку энергия n -орбитали выше энергии σ -орбитали, полоса поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -перехода располагается в более длинноволновой области, чем полоса поглощения $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехода.

У полос $\sigma \rightarrow \sigma^*$ - и $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов величина ϵ_{\max} достигает значений от сотни до нескольких тысяч.

В молекулах веществ с π -электронной системой связей могут быть возбуждены $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы. У сопряженных π -электронных систем положение и интенсивность соответствующих полос зависит от длины цепи сопряжения. По мере ее удлинения возрастает и длина волны, и интенсивность полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов.

В ненасыщенных молекулах, содержащих гетероатомы, кроме $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов возможны также и $n \rightarrow \pi^*$ -переходы. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ -переходов являются наиболее длинноволновыми в спектре поглощения. Удлинение цепи сопряжения ненасыщенных молекул,

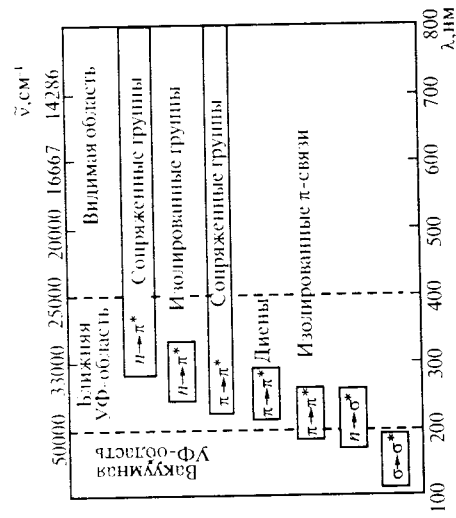


Рис. 9.3. Области поглощения, вызванного электронными переходами различных типов

содержащих гетероатомы, по-разному сказывается на $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходах. Полоса $n \rightarrow \pi^*$ -перехода сдвигается в длинноволновую область существенно меньше, чем полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода. При достаточной большой длине цепи сопряжения последняя пере- крывает полосу $n \rightarrow \pi^*$ -перехода.

Полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов существенно различаются по интенсивности. Для полос поглощения разрешенных $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехо- дов ϵ_{\max} достигает значений 10^4 и выше, а запрещенных — от 100 до нескольких тысяч.

Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ -переходов характеризуются значи- ями ϵ_{\max} от нескольких единиц до нескольких сотен. Низкая интен- сивность этих полос объясняется тем, что $n \rightarrow \pi^*$ -переходы запреще- ны по симметрии.

Переход молекулы вещества из газовой фазы в раствор со- провождается изменением всех параметров спектров поглощения: положения, формы и интенсивности.

Разность энергий стабилизации основного и возбужденного состояний молекулы вещества в растворе определяет величину и на- правление сдвига полосы поглощения (рис. 9.4). Если энергия ста- билизации основного состояния выше, чем возбужденного, то на- блюдается высокочастотный сдвиг полосы поглощения. В тех слу- чаях, когда энергия стабилизации возбужденного состояния выше энергии стабилизации основного состояния, происходит низкоча- стотный сдвиг полосы поглощения.

Колебательная структура электронных полос поглощения в рас- творе, как правило, сглаживается или исчезает.

Важным критерием отнесения полос к $n \rightarrow \pi^*$ -переходам является смещение их в коротковолновую область при переходе от неполяр- ных растворителей к полярным. Причиной этого является уменьше- ние дипольного момента молекулы при $n \rightarrow \pi^*$ -возбуждении. Второй причиной коротковолнового сдвига может быть образование водо- родных связей при взаимодействии протона гидроксилсодержащего растворителя с электронами неподеленной пары гетероатома. Энер- гия поглощения молекулой кванта лучистой энергии в этом случае

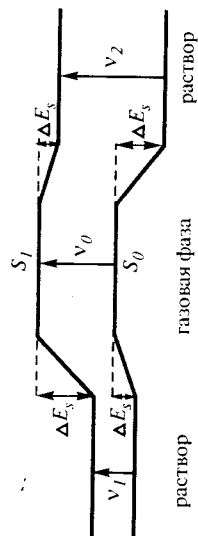


Рис. 9.4 Смещение электронных уровней молекулы под влиянием растворителя (колебательные и вращательные уровни для простоты не рассматриваются): S_0 — основное синглетное состояние; S_1 — возбужденное синглетное состояние; ΔE_5 — энергия стабилизации растворителем

расходится как на электронное возбуждение, так и на разрыв водородных связей.

Самым надежным критерием отнесения полосы к $n \rightarrow \pi^*$ -перехо- ду является ее исчезновение в кислых средах вследствие протониро- вания молекул вещества.

Окраска комплексов переходных металлов обусловлена $d \rightarrow d$ -переходами.

d -Оболочка атома переходного металла пятикратно вырождена, т.е. в ней имеются пять энергетически эквивалентных орбиталей. Электрон может перейти с одной орбитали на другую без излучения или поглощения энергии.

В комплексах под воздействием поля лигандов пятикратно вы- рожденные d -орбитали расщепляются на группы с разными энерги- ями. Электронные переходы с одной группы орбиталей на другую могут осуществляться только с поглощением энергии. Величина энергии расщепления определяет окраску комплекса.

Энергия расщепления d -орбиталей Δ зависит от природы лиган- да и симметрии комплекса. В тетраэдрических комплексах орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (их принято обозначать e_g) имеют более низкую энергию, а орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} (их принято обозначать t_{2g}) — более высокую (рис. 9.5, а). В октаэдрических комплексах орбитали d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} наоборот, обладают меньшей энергией, а орбитали d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ — большей (рис. 9.5, б).

У комплексов одного и того же переходного металла величина Δ тем больше, чем сильнее поле лигандов. Сила поля лигандов убывает в ряду:

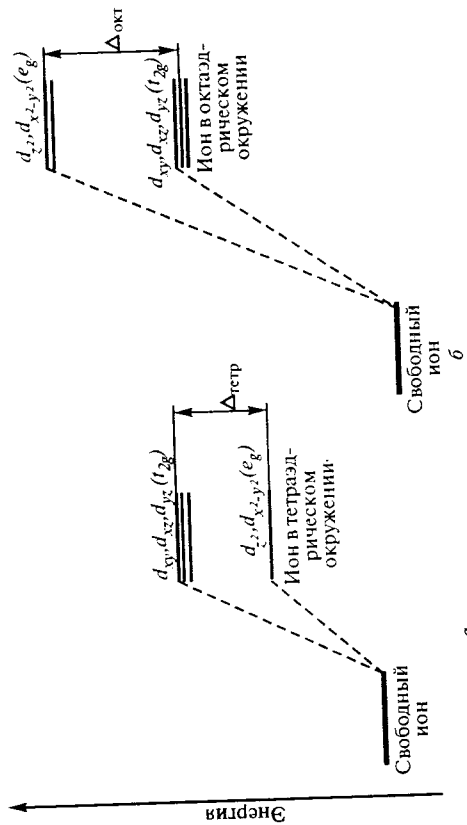


Рис. 9.5 Расщепление энергетических уровней d -электронов в тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) комплексах



Этот ряд называют спектроскопическим рядом.

$d \rightarrow d$ -Переходы запрещены правилами отбора. Причину их проявления в спектрах поглощения объясняют частичным смешиванием d - и p -орбиталей. В результате переход электрона осуществляется не просто с одной d -орбитали на другую, а со смешанной d, p -орбитали на d -орбиталь. Переходы же типа $d \rightarrow p$, напротив, разрешены.

Интенсивность полос, отвечающих $d \rightarrow d$ -переходам, характеризуется значениями $\epsilon_{\text{max}} = 1 - 10^2$.

Кроме $d \rightarrow d$ -переходов в комплексах переходных металлов наблюдаются переходы электронов с d -орбиталей, локализованных преимущественно на атоме металла, на орбитали, локализованные преимущественно на лигандах, или, наоборот, — с орбиталей лиганда на орбитали металла. Такие электронные переходы вызывают появление в спектрах поглощения широких, интенсивных полос с $\epsilon_{\text{max}} = 10^3 - 10^4$, называемых полосами переноса заряда. В частности, интенсивные полосы в спектрах поглощения ионов MnO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} и др. объясняют переходом электрона с общей молекулярной орбитали лигандов на орбиталь, локализованную на атоме металла.

Полоса, наблюдаемая в спектре поглощения 1,10-фенантролина-та Fe(II) в видимой области, связана с переносом электрона с орбитали железа на одну из вакантных разрыхляющих π^* -орбиталей 1,2-фенантролина.

Большинство лигандов обладают собственным поглощением и до образования комплексов. Они характеризуются наличием определенных электронных переходов и связанных с ними полос поглощения. При образовании комплексов лиганды образуют новые химические связи, а на их электронную систему воздействует поле центрального атома. Под воздействием этих факторов происходит смещение полос лигандов и изменяется их интенсивность. Полосы такого типа называют интралигандными.

9.1.5. Молекулярная люминесценция

Под люминесценцией понимают излучение света частицами вещества при температуре T , избыточной над тепловым излучением этих частиц при той же температуре.

Люминесцентное излучение является неравновесным процессом и вызывается сравнительно небольшим числом частиц вещества, переходящих в возбужденное состояние под действием источника возбуждения люминесценции. Возвращение возбужденных частиц в основное состояние сопровождается люминесцентным излучением. Длительность этого излучения определяется длительностью (средним временем жизни) возбужденного состояния, зависящей от свойств излучающих частиц и окружающей их среды.

Люминесцирующие вещества называют люминофорами.

По длительности возбужденного состояния и спектральному составу молекулярную люминесценцию подразделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция — излучательный переход между двумя электронными состояниями одинаковой мультиплетности: $S_1 \rightarrow S_0$ (S_1 — первое возбужденное синглетное состояние, S_0 — основное синглетное состояние). Длительность флуоресценции $\tau \approx 10^{-8} - 10^{-7}$ с.

Фосфоресценция — излучательный переход между электронными состояниями разной мультиплетности: $T_1 \rightarrow S_0$ (T_1 — первое возбужденное триплетное состояние). Длительность фосфоресценции $\tau \approx 10^{-4} - 10^2$ с. Спектр фосфоресценции сминут в низкочастотную (длинноволновую) область относительно спектра флуоресценции на величину, равную разности энергий состояний S_1 и T_1 .

Эффективность преобразования энергии возбуждения в энергию люминесценции характеризуют выходом люминесценции. Энергетический выход люминесценции φ_E определяется отношением излучаемой люминофором энергии E_e к поглощенной им энергии возбуждения E_a :

$$\varphi_E = E_e / E_a \quad (9.26)$$

Для фотолюминесценции, возбуждаемой электромагнитным излучением УФ и видимого спектральных диапазонов, вводится понятие квантового выхода φ_k , представляющего собой отношение числа квантов люминесценции N_e к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения N_a :

$$\varphi_k = N_e / N_a \quad (9.27)$$

Энергетический и квантовый выходы связаны соотношениями:

$$\varphi_k = \varphi_E (v_e / v_e) \quad \text{или} \quad \varphi_k = \varphi_E (\lambda_e / \lambda_a), \quad (9.28)$$

где v_e , λ_e — частота и длина волны испускаемого кванта, а v_a , λ_a — частота и длина волны поглощенного кванта.

Основные законы молекулярной фотолюминесценции.

Правило Каша. Спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждающего света.

Закон Стокса — Ломмеля. Спектр люминесценции в целом и его максимум сдвинут относительно спектра поглощения и его максимума в длинноволновую область. Причина этого заключается в превращении энергии поглощенных квантов в тепловую энергию:

$$h\nu_a = h\nu_e + Q, \quad (9.29)$$

где $h\nu_a$ — энергия поглощенного фотона; $h\nu_e$ — энергия фотона люминесценции; Q — энергия теплового движения молекулы.

Антистоксово люминесцентное излучение наблюдается в тех случаях, когда к энергии фотона возбуждающего света $h\nu_e$ добавляется энергия теплового движения молекул люминофора:

$$h\nu_e = h\nu_a + bkT, \quad (9.30)$$

где b — коэффициент, определяемый природой люминофора; k — постоянная Больцмана; T — температура.

Закон Вавилова. Флуоресценция сохраняет постоянный квантовый выход, если возбуждающая волна преобразуется в среднем в более длинную, чем она сама.

Закон затухания. После прекращения возбуждения интенсивность флуоресценции спадает со временем по экспоненциальному закону:

$$I_t = I_0 e^{-t/\tau}, \quad (9.31)$$

где I_0 — интенсивность свечения в момент прекращения возбуждения люминесценции; I_t — интенсивность свечения в момент времени t ; τ — длительность люминесценции, называемая также средним временем жизни или средней длительностью возбужденного состояния.

Правило Левинна. Спектры поглощения и флуоресценции, представленные в виде графиков $\epsilon = f(\nu)$ и $I/\nu = f(\nu)$, зеркально симметричны относительно прямой, перпендикулярной к оси частот и проходящей через точку пересечения спектров ν_0 , причем для ν_0 справедливо выражение:

$$\nu_a + \nu_f = 2\nu_0, \quad (9.32)$$

где ν_a и ν_f — симметричные частоты поглощения и флуоресценции.

Пример 1. По официальному определению 11 Генеральной конференции по мерам и весам 1 метр равен 1650763,73 длин волн излучения, соответствующего

переходу между уровнями $2p_{10}$ и $5d_{5}$ изотопа ^{86}Kr в вакууме. Рассчитайте для этого перехода: а) λ (А, нм, мкм); б) ν (Гц); в) $\tilde{\nu}$ (см^{-1}).

Решение. а) $\lambda = (1/1650763,73) \text{ м} = 605,80211 \text{ нм} = 0,605780211 \text{ мкм}$;
б) $\nu = c/\lambda = 299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} / (1/1650763,73) \text{ м} = 4,94886516 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$;
в) $\tilde{\nu} = 1,65076373 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} = 1,65076373 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Пример 2. В спектре аквакомплекса $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ при 565 нм наблюдается полоса $d \rightarrow d$ -перехода. Рассчитайте энергию расщепления d -орбиталей иона V^{3+} в октаэдрическом поле лигандов: а) в Дж и эВ; б) в Дж·моль $^{-1}$ и кал·моль $^{-1}$.

Решение. а) $E = hc/\lambda = 6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,99792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} / (565 \cdot 10^{-9} \text{ м}) = 3,52 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; $E = 3,52 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} (1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot \text{эВ}^{-1}) = 2,19 \text{ эВ}$;
б) $E = (hc/\lambda) \cdot N_A = 3,52 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} \cdot 6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 2,12 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $E = 2,12 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} / 4,1868 \text{ Дж} \cdot \text{кал}^{-1} = 5,06 \cdot 10^4 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 3. Рассчитайте естественную ширину D -линий атома натрия (589,0 и 589,6 нм), соответствующих переходам $3^2P_{1/2} - 3^2S_{1/2}$ и $3^2P_{3/2} - 3^2S_{1/2}$ с временем жизни в возбужденном состоянии $\tau = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Рассчитайте доплеровское уширение тех же линий при 2500 °С. Рассчитайте величины выразить в Гц и нм.

Решение. а) Естественная ширина спектральных линий $\Delta\nu_N = 1/2\pi\tau = 1/(2 \cdot 3,14 \times 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ с}) = 1,0 \cdot 10^7 \text{ Гц}$ ($\Delta\nu_N(589,0) \approx \Delta\nu_N(589,6)$); $\Delta\lambda_N(589,0) = \Delta\nu_N \lambda^2/c = \lambda^2/2\pi c\tau = (589,0 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 / (2 \cdot 3,14 \cdot 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ с} \cdot 2,99792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}) = 1,2 \cdot 10^{-14} \text{ м} (1,2 \cdot 10^{-5} \text{ нм})$; $\Delta\lambda_N(589,6) \approx \Delta\lambda_N(589,0)$;

б) доплеровское уширение спектральных линий

$$\Delta\nu_D, \text{ с}^{-1} = 7,1 \cdot 10^{-7} \nu_0 (T/M)^{1/2} = 2,1 \cdot 10^{11} (T/M)^{1/2} / \lambda_0$$

(M — молярная масса частицы, г·моль $^{-1}$; ν_0 , λ_0 — положение максимума линии в спектре в с $^{-1}$ и нм, соответственно);

$$\Delta\nu_D(589,0) = 2,1 \cdot 10^{11} (2773,15/22,98977)^{1/2} / 589,0 = 3,9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1};$$

$$\Delta\nu_D(589,6) \approx \Delta\nu_D(589,0);$$

$$\Delta\lambda_D = \Delta\nu_D \cdot \lambda^2/c,$$

$$\Delta\lambda_D(589,0) = 3,9 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} (589,0 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2 / 2,99792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} =$$

$$= 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ м} (4,5 \cdot 10^{-3} \text{ нм}); \Delta\lambda_D(589,0) \approx \Delta\lambda_D(589,0).$$

Пример 4. Рассчитайте отношение заселенностей 3^2S и 3^2P термов атома натрия при 2500 °С, если длины волн дублета, обусловленного электронными переходами между этими термами, равны 589,0 и 589,6 нм.

Решение. Линия натрия 589,0 нм отвечает переходу $3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2}$, а линия 589,6 нм — переходу $3^2S_{1/2} - 3^2P_{3/2}$. Статистический вес терма выражается формулой $g = 2J+1$, а соотношение весов 3^2P и 3^2S термов равно

$$\frac{g_{3^2P}}{g_{3^2S}} = \frac{(2 \cdot 3/2) + 1 + (2 \cdot 1/2) + 1}{(2 \cdot 1/2) + 1} = 3.$$

Примем для упрощения расчетов, что энергии переходов примерно одинаковы и соответствуют некоторой усредненной длине волны $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2 = 589,3 \text{ нм}$.

Тогда для отношения заселенностей получим

$$\frac{N_{3^2P}}{N_{3^2S}} = 3 \exp\left(-\frac{hc}{kT}\right) = 3 \exp\left(-\frac{6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 299792458 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{589,3 \cdot 10^{-9} \text{ м} \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot 2773,15 \text{ К}}\right) = 4,50 \cdot 10^{-4}$$

Задачи

1. Согласно определению 13 Генеральной конференции по мерам и весам, 1 секунда равна 9192631770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя сверхтонкими уровнями изотопа ^{133}Cs . Рассчитайте частоту (Гц), волновое число (см^{-1}) и длину волны (Å, нм, мкм) этого перехода.
Ответ: 9,1926 · 10⁹ Гц; 0,30644 см⁻¹; 3,2612 · 10⁸ Å, 3,2612 · 10⁷ нм, 3,2612 · 10⁴ мкм.

2. Рассчитайте частоту ν (Гц) и волновое число $\tilde{\nu}$ (см⁻¹), соответствующие каждой из перечисленных ниже длин волн λ электромагнитного излучения: а) 400 нм; б) 17 Å; в) 0,030 см; г) 1,3 · 10⁻⁷ см; д) 6,1 мкм. *Ответ:* а) 7,49 · 10¹⁴ Гц, 2,50 · 10⁴ см⁻¹; б) 1,8 · 10¹⁷ Гц, 5,9 · 10⁶ см⁻¹; в) 1,0 · 10¹² Гц, 3,3 · 10¹ см⁻¹; г) 2,3 · 10¹⁷ Гц, 7,7 · 10⁶ см⁻¹; д) 4,9 · 10¹³ Гц, 1,6 · 10³ см⁻¹.

3. Рассчитайте длину волны λ (нм) и волновое число $\tilde{\nu}$ (см⁻¹) для каждой из перечисленных ниже частот электромагнитного излучения (Гц): а) 1,97 · 10⁹; б) 4,75 · 10¹³; в) 6,23 · 10¹⁵; г) 9,56 · 10¹⁹. *Ответ:* а) 1,52 · 10⁸ нм, 6,57 · 10⁻² см⁻¹; б) 6,31 · 10³ нм, 1,58 · 10³ см⁻¹; в) 48,1 нм, 2,05 · 10⁵ см⁻¹; г) 3,14 · 10⁻³ нм, 3,19 · 10⁹ см⁻¹.

4. Оцените энергию фотонов (эВ, Дж, кал · моль⁻¹) следующих спектральных диапазонов: а) рентгеновского ($\lambda < 10$ нм); б) ультрафиолетового (10 — 400 нм); в) видимого (400 — 750 нм); г) инфракрасного (750 нм — 1 мм); д) микроволнового (1 мм — 10 см); е) радиочастотного (> 10 см). *Ответ:* а) $> 1,2 \cdot 10^2$ эВ, $> 2 \cdot 10^{-17}$ Дж, $> 3 \cdot 10^6$ кал/моль; б) 3 — 1,2 · 10² эВ, 5 · 10⁻¹⁹ — 2 · 10⁻¹⁷ Дж, 7 · 10⁴ — 3 · 10⁶ кал/моль; в) 1,7 — 3 эВ, 2,6 · 10⁻¹⁹ — 5 · 10⁻¹⁹ Дж, 4 · 10⁴ — 7 · 10⁴ кал/моль; г) 1,2 · 10⁻³ — 1,7 эВ, 2 · 10⁻²² — 2,6 · 10⁻¹⁹ Дж, 3 · 10¹ — 4 · 10⁴ кал/моль; д) 1,2 · 10⁻⁵ — 1,2 · 10⁻³ эВ, 2 · 10⁻²⁴ — 2 · 10⁻²² Дж, 3 · 10⁻¹ — 3 · 10¹ кал/моль; е) $< 1,2 \cdot 10^{-5}$ эВ, $< 2 \cdot 10^{-24}$ Дж, $< 3 \cdot 10^{-1}$ кал/моль.

5. Найдите волновые числа, отвечающие энергиям переходов: а) 100 Дж · моль⁻¹; б) 1 эВ; в) 1 ккал · моль⁻¹. *Ответ:* а) 8,36 см⁻¹; б) 8,1 · 10³ см⁻¹; в) 3,5 · 10² см⁻¹.

6. Вычислите длину волны излучения, поглощаемого молекулой, если энергия соответствующего перехода в расчете на 1 моль равна: а) 0,001 ккал; б) 1 ккал; в) 30 ккал; г) 100 ккал. Каким спектральным диапазоном отвечают эти длины волн? *Ответ:* а) 2,9 · 10⁻² м, микроволновая; б) 2,9 · 10⁻⁵ м, ИК; в) 953 нм, ИК; г) 286 нм, УФ.

7. В каких областях спектра будут находиться спектральные линии, отвечающие энергиям (кДж · моль⁻¹): а) 200 — 800; б) 10 — 20; в) 0,01 — 1? *Ответ:* а) УФ, видимая; б) ИК; в) микроволновая.

8. В таблице даны некоторые из энергетических уровней гипотетического одноэлектронного атома:

n	1	2	3	4	5	∞
$E, \text{эВ}$	-15,60	-5,30	-3,08	-1,45	-0,80	0

Нарисуйте диаграмму энергетических уровней и определите: а) энергию ионизации; б) коротковолновую границу спектральной серии, заканчивающейся на $n=2$; в) энергию возбуждения в состоянии с $n=3$; г) волновое число фотона, излучаемого при переходе из состояния с $n=3$ в основное состояние; д) какую энергию будет иметь после взаимодействия с этим атомом электрон, если его начальная кинетическая энергия равна 6 эВ; *Ответ:* а) 15 — 60 эВ; б) 234 нм; в) 12,52 эВ; г) 1,01 · 10⁵ см⁻¹; д) 6 эВ; 0,7 эВ.

9. В эмиссионном спектре одноэлектронного атома наблюдаются две линии: при 120 и 100 нм, отвечающие переходам $2^2P \rightarrow 1^2S$ и $3^2P \rightarrow 1^2S$. Пучок электронов с энергией 11 эВ падает на газ, состоящий из этих атомов. а) С какой энергией электроны будут вылетать из газа? б) Как изменится ответ на этот вопрос, если энергия электронов возрастет до 13 эВ? *Ответ:* а) 0,67 эВ; б) 2,67 эВ и 0,60 эВ.

10. На сколько изменилась энергия электрона в атоме водорода в результате излучения фотона с $\lambda = 4,86 \cdot 10^{-7}$ нм? *Ответ:* на 2,55 эВ.

11. При облучении паров ртути электронами энергия атома ртути увеличилась на 4,88 эВ. Какова длина волны излучения атома ртути при переходе в невозбужденное состояние? *Ответ:* 254 нм.

12. При излучении фотона полная энергия атома водорода изменилась на 2,56 эВ. Какова длина волны излучаемого света? *Ответ:* 434 нм.

13. Энергии электронных состояний атома лития составляют (эВ): $2^2P - 1,85$, $3^2P - 3,83$, $4^2D - 4,55$. Энергия основного состояния 2^2S принята за нуль. Найдите длины волн переходов $3^2P \rightarrow 2^2S$ и $4^2D \rightarrow 2^2P$. *Ответ:* 324 нм и 1722 нм.

14. Потенциал ионизации атома рубидия составляет 4,18 эВ. Наблюдаются ли в его эмиссионном спектре линии с $\lambda < 255$ нм? Ответ подтвердите расчетами. *Ответ:* Нет, коротковолновая граница составляет 299 нм.

15. Потенциал ионизации атома водорода равен 13,6 эВ. Какова наибольшая длина волны излучения, которое может ионизировать атомы водорода? *Ответ:* 91,2 нм.

16. Найдите расщепление ΔE (эВ) уровня $4p$ атома калия, если длины волн компонент дублета равны 769,898 и 766,491 нм. *Ответ:* $7,16 \cdot 10^{-3}$ эВ.

17. Первый потенциал ионизации атома гелия равен 24,6 В. Какая энергия (эВ) требуется для ионизации атома гелия? До какой температуры следует нагреть гелиевый газ, чтобы его атомы могли ионизировать друг друга при столкновениях?

Указание. Учтите, что средняя кинетическая энергия частиц определяется температурой T : $E = 3/2kT$, где k — константа Больцмана. *Ответ:* $1,90 \cdot 10^5$ К.

18. Рассчитайте величину смещения линий (см^{-1} , Å) в спектре изотопов водорода, отвечающих переходам:

I. С $n_j = 4$ на $n_i = 1$ для изотопов: а) Н и D, б) Н и Т, в) D и Т;

II. С $n_j = 4$ на $n_i = 2$ для изотопов: а) Н и D, б) Н и Т.

Ответ: I. а) $30,84 \text{ см}^{-1}$ (0,29 Å); б) $35,99 \text{ см}^{-1}$ (0,34 Å); в) $5,15 \text{ см}^{-1}$ (0,05 Å). II. а) $6,17 \text{ см}^{-1}$ (1,46 Å); б) $7,20 \text{ см}^{-1}$ (1,70 Å).

19. В эмиссионном спектре изотопа водорода линия серии Пашена располагается при $\lambda = 1875,11$ нм. Какова длина волны этой же линии в эмиссионном спектре изотопа Т? *Ответ:* 1874,45 нм.

20. Рассчитайте естественную ширину (Å) линии, наблюдаемой в эмиссионном спектре при $\lambda = 500,0$ нм, если время жизни возбужденного состояния, отвечающего этой линии, составляет 10^{-9} с. *Ответ:* $1,3 \cdot 10^{-4}$ нм.

21. Оцените величину доплеровского уширения (Å) D-линии атома натрия (589,3 нм) при $T = 2000$ К. *Ответ:* $3,8 \cdot 10^{-3}$ нм.

22. Энергия возбуждения атома лития равна 1,85 эВ, а время жизни возбужденного состояния составляет $6,5 \cdot 10^{-8}$ с. Сопоставьте естественную ширину линии в эмиссионном спектре атома лития с величиной ее доплеровского уширения при а) 2000 К и б) 3000 К (в Å и см^{-1}). *Ответ:* естественное уширение $3,7 \cdot 10^{-5}$ Å ($8,2 \cdot 10^{-5}$ см^{-1}); доплеровское уширение: а) $5,5 \cdot 10^{-2}$ Å (0,12 см^{-1}); б) $6,8 \cdot 10^{-2}$ Å (0,15 см^{-1}).

23. Какова естественная ширина спектральной линии (эВ), если время жизни возбужденного состояния 10^{-8} с? *Ответ:* $6,2 \cdot 10^{-6}$ эВ.

24. Атомы натрия в высокотемпературных источниках излучают дублет: 1140,4 нм ($4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{3/2}$); 1138,3 нм ($4^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2}$). Рассчитайте отношение заселенностей 3^2P - и 4^2S -уровней: а) в пламени ацетилен — кислород (3100 °С); б) в наиболее горячей части индуктивно-связанной плазмы (8000 °С). Отношение статистических весов возбужденного и основного состояний принять равным 3. *Ответ:* а) 0,07; б) 0,65.

25. Для ионов Mg^+ сравните отношение числа частиц в возбужденном состоянии 3^2P к числу частиц в основном состоянии 3^2S в пламенах: а) природный газ — воздух (1800 °С); б) водород — кислород (2600 °С); в) ацетилен — кислород (3100 °С) и в индуктивно-связанной плазме (5700 °С). Энергия возбуждения 3^2P -уровней составляет 4,43 эВ. Отношение статистических весов возбужденного и основного состояний примите равным 3. Результаты расчета представьте в виде графика зависимости отношения заселенностей возбужденного и основного уровней от температуры. *Ответ:* а) $5,1 \cdot 10^{-11}$; б) $5,1 \cdot 10^{-8}$; в) $7,2 \cdot 10^{-7}$; г) $5,4 \cdot 10^{-4}$.

26. Определите отношение числа атомов газообразного лития в состоянии 2^2P к числу атомов в основном состоянии 2^2S в пламенах: а) природный газ — воздух (1800 °С); б) водород — воздух (2200 °С); в) водород — кислород (2600 °С); г) ацетилен — кислород (3100 °С). Длина волны резонансной линии $2^2P \rightarrow 2^2S$ атома лития $\lambda = 670,78$ нм. Отношение статистических весов возбужденного и основного состояний принять равным 3. Используя результаты расчетов, постройте график зависимости от температуры истощения в возбужденном и основном состояниях от температуры истощения при возбуждении. *Ответ:* а) $9,6 \cdot 10^{-5}$; б) $5,4 \cdot 10^{-4}$; в) $1,8 \cdot 10^{-3}$; г) $5,1 \cdot 10^{-3}$.

27. Константа ионизации атомов щелочного металла в пламени ($M = M^+ + e$) зависит от температуры пламени следующим образом:

$$\lg K = -5041E/T + 5/2 \lg T - 6,49,$$

где E — потенциал ионизации атома в эВ.

а) Рассчитайте значения константы ионизации атомов калия ($E = 4,34$ эВ) для 2000 К, 2500 К, 3000 К.

б) Выразите константу ионизации щелочного металла через парциальное давление p атомов металла и долю ионизированных атомов α .

в) Для парциального давления $p = 1 \cdot 10^{-6}$ атм рассчитайте доли ионизированных атомов калия при указанных выше температурах и укажите, какая температура подходит для пламенного эмиссионного определения калия.

г) Будет ли влиять на результаты расчетов ионизация газов пламени? *Ответ:* а) $6,67 \cdot 10^{-10}$; б) $1,79 \cdot 10^{-7}$; в) $8,13 \cdot 10^{-6}$; г) $0,025$; д) $0,34$; е) $0,90$.

28. В какой области спектра будут наблюдаться линии атома натрия, отвечающие переходам: а) $4S \rightarrow 3P$ (резкая серия); б) $4F \rightarrow 3D$ (серия Бергмана); в) $3D \rightarrow 3P$ (диффузная серия)? *Ответ:* а) $1168,3$ нм; б) $1846,2$ нм; в) $839,5$ нм.

29. Вычислите разность энергий между нулевым и первым возбужденным колебательным уровнями молекулы H^35Cl в эВ, если волновое число колебательного перехода равно 2890 см^{-1} . *Ответ:* $0,35$ эВ.

30. Определите длину волны света, поглощаемого ионом $Ti(H_2O)_6^{3+}$, если величина расщепления в поле лигандов $\Delta = 239$ кДж·моль $^{-1}$. Какова окраска акваона $Ti(H_2O)_6^{3+}$? *Ответ:* 500 нм.

31. В какую область спектра будет смещаться полоса поглощения, наблюдаемая в электронном спектре паробразного вещества при $\lambda = 473$ нм при его растворении, если в растворе энергия основного электронного состояния уменьшается на $4,20$ кДж·моль $^{-1}$, а энергия низшего возбужденного состояния уменьшается на $12,55$ кДж·моль $^{-1}$? Какова величина этого смещения $\Delta\lambda$, нм? *Ответ:* в длинноволновую, $\Delta\lambda = 16$ нм.

32. Пользуясь законом распределения Больцмана, рассчитайте отношение числа молекул в колебательном состоянии с $v = 1$ к числу молекул в основном состоянии ($v = 0$) при $25^\circ C$: а) для молекул H^35Cl (волновое число соответствующего перехода $\tilde{\nu} = 2890 \text{ см}^{-1}$); б) для молекул $^{127}I_2$ ($\tilde{\nu} = 213 \text{ см}^{-1}$).

Отношение статистических весов $g(v=1)/g(v=0)$ принять равным 1. *Ответ:* а) $8,8 \cdot 10^{-7}$; б) $0,36$.

33. Люминесцирующее вещество поглощает ультрафиолетовое излучение с длиной волны 280 нм и светится зеленым светом с длиной волны 508 нм. Какую энергию каждый фотон передает люминесцирующему веществу? *Ответ:* $2,00$ эВ.

Вопросы

1. Поясните следующие термины: стационарные состояния, энергетические уровни, основное (нормальное) состояние, возбужденное состояние, поглощение, испускание, фотон, длина волны, частота, волновое число, спектральная линия, интенсивность спектральной линии, заселенность энергетических уровней, спектр поглощения, спектр испускания.

2. Объясните происхождение спектров испускания (эмиссионных) и спектров поглощения (абсорбционных) атомов и молекул с позиций квантовой теории.

3. Какими величинами характеризуются линии и полосы, наблюдаемые в спектрах испускания и поглощения?

4. Какие энергетические уровни и переходы изучают в: а) атомной спектроскопии; б) в молекулярной спектроскопии?

5. Для каких систем характерно появление: а) линейчатых; б) полосатых спектров?

6. Какие из указанных частиц K , Na , CO , Ag , N_2 , $CaOH$, MnO_4^- , CH_4 имеют в электронных спектрах линии, а какие — полосы?

7. Какой интервал длин волн отвечает оптическому диапазону?

8. Какой области спектра соответствует излучение с длиной волны: а) 703 нм; б) $11,5$ см; в) $3,62$ мкм; г) $9,25$ Å? Каким энергетическим переходам оно отвечает? Какие методы анализа основаны на этих переходах?

9. Спектр газообразного цезия прост и напоминает спектр газообразного лития, а спектр газообразного железа чрезвычайно сложен. Дайте качественное объяснение этого различия.

10. Какие электронные переходы называются резонансными? Почему при определении элементов пламенно-эмиссионным методом используют резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного уровня?

11. В какую область спектра будут смещаться резонансные линии в спектрах атомов в ряду $Na \rightarrow Mg \rightarrow P$?

12. Какой процент атомов определяемого элемента формирует аналитический сигнал в методе: а) пламенной эмиссионной спектроскопии; б) атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени?

13. Какие факторы определяют интенсивность эмиссионной линии?

14. Сформулируйте правила отбора электронных переходов в атомах. Укажите разрешенные переходы для термов: 2S , 2P , 2D .

15. На рис. 9.6 приведены зависимости интенсивности спектральных линий кальция и бора от температуры. Чем объяснить наличие максимумов на кривых?

16. На рис. 9.7 показано изменение доли свободных атомов Ti , Zr , Hf в зависимости от температуры. Чем объяснить кололообразный характер приведенных зависимостей?

17. Как меняется величина дублетного расщепления низших 2P -термов атомов щелочных металлов с ростом атомного номера?

18. Какие типы переходов в молекуле вызываются поглощением а) ультрафиолетового; б) видимого, в) инфракрасного излучения?

19. Изобразите схематически расположение энергетических уровней, соответствующих σ -, π - и ν -молекулярным орбиталлям, и укажите возможные типы электронных переходов между ними.

20. Почему теплота, выделяющаяся при возвращении молекулы из возбужденного электронного состояния в основное, практически не оказывает влияния на состояние фотометрируемой системы?

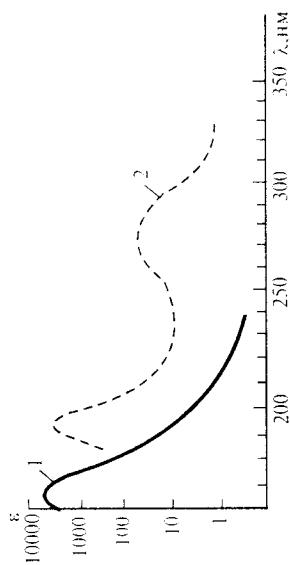


Рис. 9.9. Спектры поглощения бутена-1 и бутанола

зеленый свет ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) и окрашен в пурпурный цвет. Как объяснить изменение окраски в ряду $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} - \text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} - \text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$?

26. Какие типы электронных переходов возможны для молекулы формальдегида $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$? Какому переходу отвечает длинноволновая полоса при 310 nm ($\epsilon \sim 5$)? Чем объяснить ее низкую интенсивность?

27. Идентифицируйте спектры поглощения (рис. 9.9) бутена-1 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) и бутанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$).

28. Почему ионы $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Hg}(\text{II})$ бесцветны, а ионы $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Co}(\text{II})$ окрашены?

29. Почему полоса поглощения в спектре иона $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ находится в более коротковолновой области по сравнению с полосой поглощения иона $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$?

30. Ионы $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и MnO_4^- поглощают излучение в видимой области спектра:

λ_{max} , нм	ϵ_{max}	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	MnO_4^-
475	~5	475	528
		~5	$2,9 \cdot 10^3$

Переходы какого типа обуславливают поглощение излучения видимого спектрального диапазона? Чем объяснить весьма низкую интенсивность полосы акваиона $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$?

31. Какие из перечисленных ниже веществ обладают поглощением в ближней УФ-области спектра:

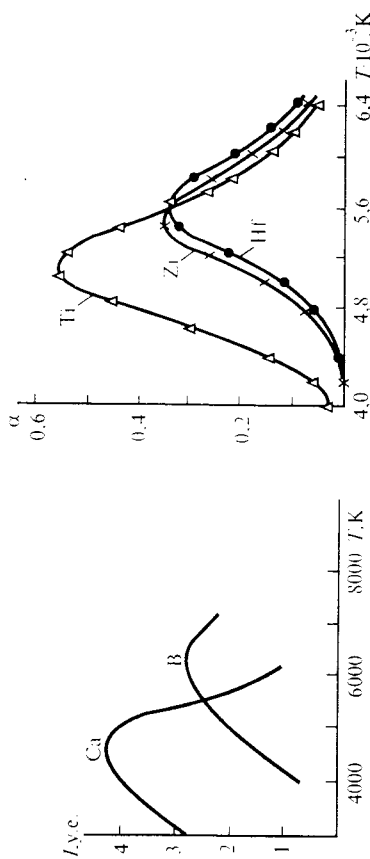
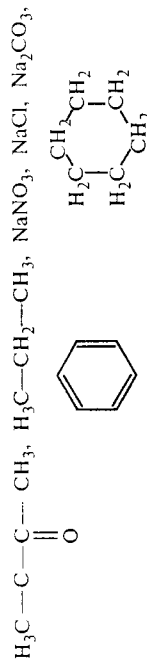


Рис. 9.6. Зависимость интенсивности спектральных линий атомов Ca и B от температуры

Рис. 9.7. Изменение доли свободных атомов Ti, Zr, Hf в зависимости от температуры

21. α, β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны характеризуются интенсивной ($\epsilon \sim 10^4$) полосой в области $200 - 240 \text{ nm}$ и низкоинтенсивной ($\epsilon \sim 10^2$) полосой в области $300 - 320 \text{ nm}$. Используя схему n - и π -энергетических уровней группировки $\text{C}=\text{C}=\text{O}$, укажите, какому типу электронных переходов отвечают указанные полосы (рис. 9.8).

22. Как связаны величины пропускания (T , %) и оптической плотности (A)?

23. В каких единицах измеряются величины A , T , ϵ и k ? Каков физический смысл коэффициентов ϵ и k ?

24. Укажите способы графического представления электронных спектров поглощения. Оцените целесообразность того или иного способа представления.

25. Аквакомплекс $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ поглощает пурпурную компоненту видимого света ($\lambda_{\text{max}} = 740 \text{ nm}$) и имеет зеленую окраску. Ион $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ поглощает желто-зеленую компоненту света ($\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$), его окраска фиолетовая. Комплекс никеля с этилендиамином $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (en) состава $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ поглощает

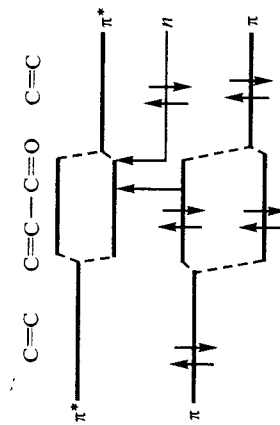
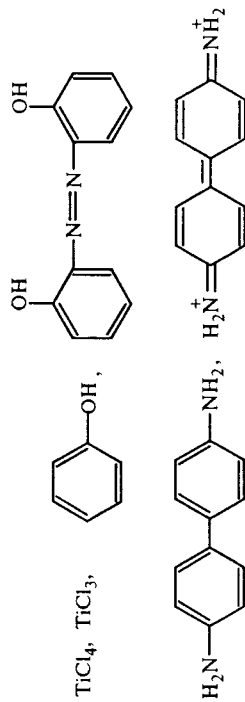


Рис. 9.8. Схема n - и π -энергетических уровней группировки $\text{C}=\text{C}$ $\text{C}=\text{O}$

32. Какие из перечисленных ниже веществ обладают поглощением в видимой области спектра:



33. Какая из двух молекул — $H_2C=CH_2$ или C_6H_6 будет поглощать электромагнитное излучение с большей длиной волны? Почему?

34. На рис. 9.10 приведены спектры поглощения четырех полиеновых кислот $CH_3(CH=CH)_nCOOH$ с $n = 1, 2, 3, 4$. Укажите, какая спектральная кривая какой кислоте соответствует. Ответ мотивируйте.

35. В УФ-спектре $(C_6H_5)_3As$ наблюдаются две полосы поглощения при 230 и 270 нм. Одна из полос обусловлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в бензольном кольце, а другая отвечает переходу с переносом заряда от неподеленной пары электронов мышьяка к кольцу. Полоса при 230 нм чувствительна к замене растворителя, а полоса при 270 нм не изменится при замене растворителя. Какую из полос следует отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу?

36. Как влияет замена неполярного растворителя полярным на положение полосы поглощения в электронном спектре, если: а) основное и возбужденное состояния — нейтральные (т. е. разделенные заряды не наблюдается); б) основное состояние — нейтральное, а возбужденное — полярное; в) основное — состояние полярное, а возбужденное — нейтральное?

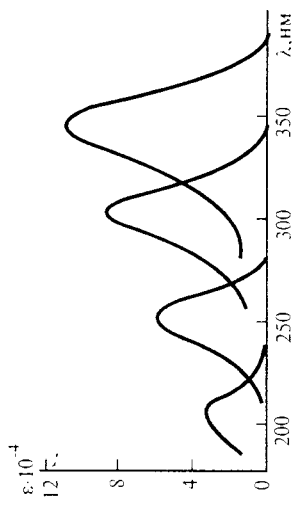


Рис. 9.10. Спектры поглощения полиеновых кислот $CH_3(CH=CH)_nCOOH$ с $n = 1, 2, 3, 4$

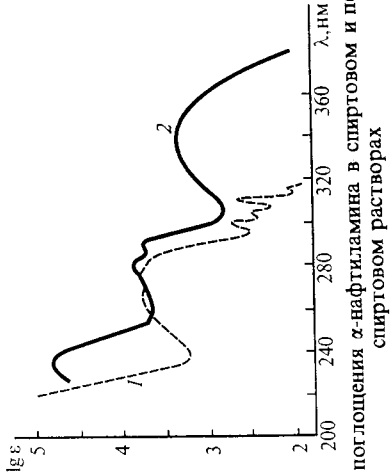


Рис. 9.11. Спектры поглощения α -нафтиламина в спиртовом и подкисленном водно-спиртовом растворах

37. На рис. 9.11 приведены спектры поглощения α -нафтиламина в спиртовом и подкисленном водно-спиртовом растворах. Какому растворителю соответствует каждая спектральная кривая?

38. В каком случае проявление тонкой колебательной структуры электронного перехода наиболее вероятно — в CCl_4 или CH_3CN ? Почему?

39. На рис. 9.12 приведены спектры поглощения бензоилацетона $C_6H_5-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_3$ при различных значениях pH: 1 — 2,03 ÷ 6,58; 2 — 7,80; 3 — 8,40; 4 — 8,90; 5 — 10,02 ÷ 11,08. Какие выводы можно сделать на основании этих данных?

40. На рис. 9.13 приведены спектры поглощения фенола в гетане (C_7H_{16}) и этаноле. Какой спектр какому растворителю соответствует? Ответ мотивируйте.

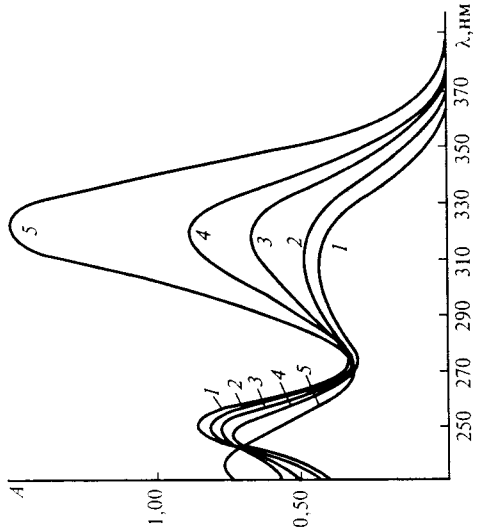


Рис. 9.12. Спектры поглощения бензоилацетона при различных значениях pH

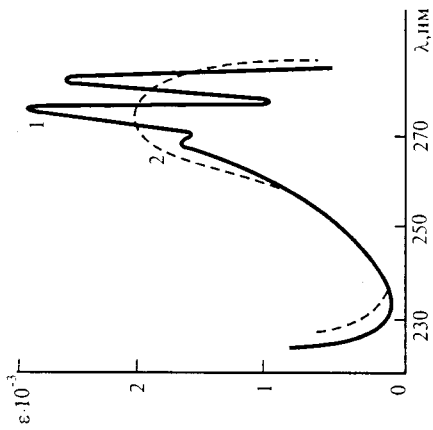


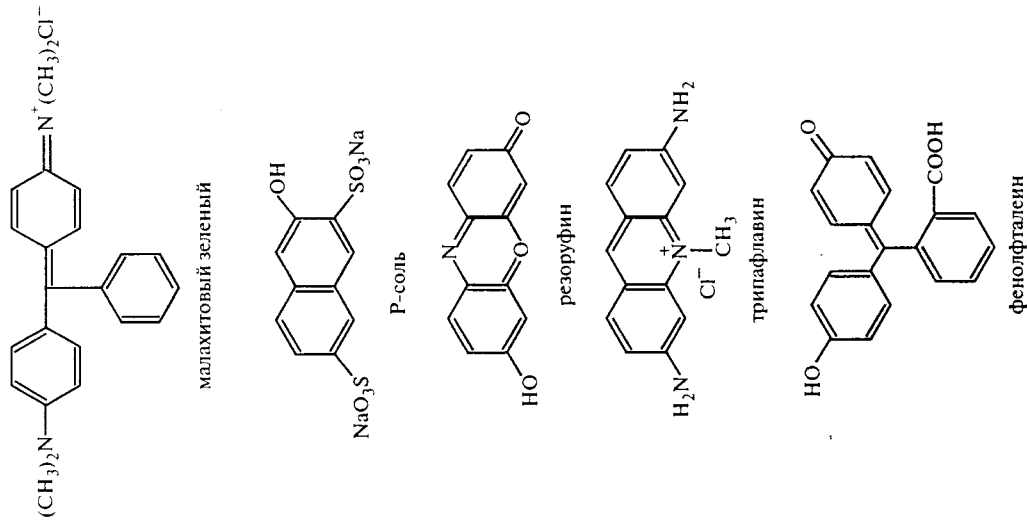
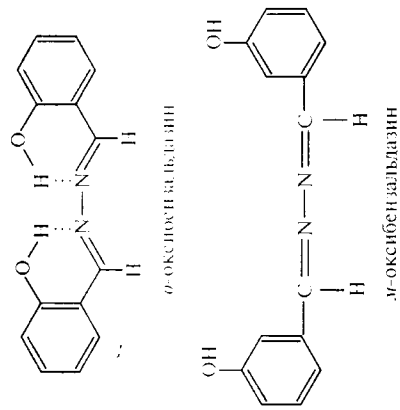
Рис. 9.13. Спектры поглощения фенола в гептане и этаноле

41. Что такое люминесценция? Является ли люминесценция равновесным процессом?

42. Дайте определение следующих терминов: флуоресценция, фосфоресценция, внутренняя конверсия, интеркомбинационная конверсия, колебательная релаксация, синглетное и триплетное состояние, квантовый и энергетический выход.

43. Как можно классифицировать виды люминесценции: а) по способу (источнику) возбуждения, б) по механизму возникновения свечения?

44. Какие из перечисленных ниже соединений обладают способностью флуоресцировать в водных растворах?



45. Чем объяснить, что спектр флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего света?

46. Изобразите на графике спектры поглощения и флуоресценции одного и того же вещества. Объясните их взаимное расположение.

47. Что представляет собой: а) спектр люминесценции, б) спектр возбуждения люминесценции?

48. Поясните, почему спектр возбуждения люминесценции молекулы подобен ее спектру поглощения.

9.2. Аналитические методы атомной спектроскопии

9.2.1. Атомно-эмиссионный анализ

Интенсивность линий в атомно-эмиссионном спектре связана с концентрацией определяемого элемента в образце соотношением (формула Ломаякина):

$$I = ac^b \text{ или } \lg I = \lg a + b \lg c, \quad (9.33)$$

где a, b — константы.

При малых концентрациях $b=1$ и I пропорциональна c . При больших концентрациях $b \approx 0,5$, т. е. I пропорциональна \sqrt{c} .

Формула (9.33) является математическим основанием количественного атомно-эмиссионного анализа.

При фотографической регистрации эмиссионных спектров непосредственно измеряемой величиной является почернение фотозумльсии S :

$$S = \lg(\Phi_0/\Phi), \quad (9.34)$$

где Φ_0 и Φ — мощности световых потоков одного и того же источника света, прошедших через незасвеченные и засвеченные участки фотозумльсии.

Величину почернения измеряют с помощью микрофотометра — прибора, позволяющего просвечивать пучком света участки фотозумльсии размером $0,01 \times 0,01$ мм.

В определенном интервале почернений фотозумльсии величина S линейно зависит от логарифма интенсивности спектральной линии. Это позволяет использовать для аналитических целей линейную функцию, связывающую почернение фотозумльсии и логарифм концентрации определяемого элемента в образце (уравнение Шварцшильда):

$$S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a - \gamma \lg j, \quad (9.35)$$

где γ и j — постоянные для данной фотозумльсии.

В атомно-эмиссионном анализе как правило измеряют не интенсивность отдельной спектральной линии, а отношение интенсивностей двух спектральных линий, принадлежащих разным элементам. Это позволяет снизить требования к постоянству условий возбуждения и регистрации эмиссионных спектров. Линию опреде-

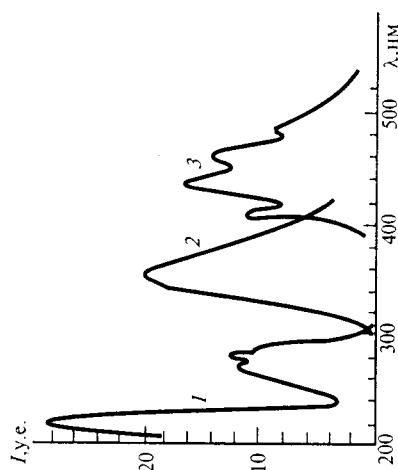


Рис. 9.14. Спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции триптофана.

49. Как зависит от длины волны возбуждающего света: а) квантовый выход люминесценции, б) энергетический выход люминесценции? Ответ иллюстрируйте графически.

50. Что больше: энергетический или квантовый выход люминесценции? Почему?

51. В каких случаях правило зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции молекул не выполняется?

52. Какое влияние оказывает температура на люминесцентные свойства веществ?

53. На рис. 9.14 приведены спектры флуоресценции, фосфоресценции и возбуждения флуоресценции триптофана. Какая кривая какому спектру соответствует?

54. Сравните свойства молекулярной люминесценции со свойствами свечения кристаллофосфоров.

55. Чем определяется длительность свечения кристаллофосфоров?

56. Напишите математическое выражение для правила зеркальной симметрии спектров флуоресценции и поглощения Левина.

ляемого элемента называют аналитической, а линию второго элемента — линией сравнения. При анализе образцов, содержащих большие количества какого-либо элемента, в качестве линии сравнения обычно выступает линия основы.

При выборе пары линий руководствуются рядом требований.

1. Энергии возбуждения E и потенциалы ионизации V линий должны быть близки:

$$|\Delta E| \leq 1 \text{ эВ},$$

$$|\Delta V| \leq 1 \text{ В}.$$

2. Обе линии должны находиться вблизи друг от друга:

$$|\Delta \lambda| \leq 10 \text{ нм}.$$

3. Отношение интенсивностей линии определяемого элемента I и линии сравнения $I_{\text{осн}}$ должно находиться в пределах

$$0,1 \leq I/I_{\text{осн}} \leq 10.$$

Пару линий, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям, называют гомологической.

Для относительной интенсивности гомологической пары линий имеем:

$$I/I_{\text{осн}} = ac^b/I_{\text{осн}} \quad (9.36)$$

Считая концентрацию элемента основы постоянной, после логарифмирования уравнения (9.36) получаем выражение:

$$\lg I/I_{\text{осн}} = b \lg c + \lg a'. \quad (9.37)$$

При фотографической регистрации эмиссионных спектров относительно интенсивность гомологической пары определяется разностью почернений:

$$\Delta S = S - S_{\text{осн}} = \gamma \lg (I/I_{\text{осн}}). \quad (9.38)$$

Из формул (9.37) и (9.38) получим основное уравнение для количественного спектрографического анализа:

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a'. \quad (9.39)$$

9.2.2. Атомно-абсорбционный анализ

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на селективном поглощении излучения свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар анализируемого образца. Поглощая излучение на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного состояния в возбужденное, а интенсивность проходящего через слой атомов излучения на этой частоте ослабляется. Поглощение света свободными атомами описывается основным законом светопоглощения:

$$A = k(v)lc_x, \quad (9.40)$$

где A — оптическая плотность (иногда называемая атомным поглощением); $k(v)$ — коэффициент атомного поглощения на частоте резонансного перехода v ; l — толщина поглощающего слоя атомного пара; c_x — концентрация определяемого элемента в атомном паре.

Поскольку концентрация атомов определяемого элемента в атомном паре при фиксированных условиях атомизации пропорциональна концентрации определяемого элемента c в растворе анализируемой пробы, а формируемый атомизатором поглощающий слой атомного пара имеет практически одинаковую толщину, т. е. $l = \text{const}$, уравнение (9.40) можно представить в более простом виде:

$$A = Kc, \quad (9.41)$$

где K — коэффициент пропорциональности.

Коэффициент K определяется условиями анализа и включает в себя коэффициент атомного поглощения, коэффициент перехода от c_x к c , толщину поглощающего слоя атомов l и другие параметры. При изменении условий анализа коэффициент K может меняться в широких пределах.

Пример 1. При определении марганца в стали спектрографическим методом измерили почернение гомологической пары линий: $\lambda_{\text{Mn}} = 293,306 \text{ нм}$ и $\lambda_{\text{Fe}} = 293,690 \text{ нм}$. Определите массовую долю Mn (w , %) в стали по следующим данным:

$w(\text{Mn}), \%$	0,16	0,33	0,89	1,90	3,03	?
S_{Mn}	0,66	0,95	1,06	1,30	1,25	1,00
S_{Fe}	1,20	1,33	1,24	1,33	1,17	1,10

Как изменится разброс экспериментальных точек градуировочного графика при переходе от абсолютных почернений к относительным?

Решение. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \omega$ и $\Delta S = S_{Mn} - S_{Fe}$:

$\omega(Mn)$, %	0,16	0,33	0,89	1,90	3,03	?
$\lg \omega$	-0,80	-0,48	-0,05	0,28	0,48	?
ΔS	-0,54	-0,38	-0,18	-0,03	0,08	-0,10

и построим градуировочные графики $S_{Mn} - \lg \omega$ и $\Delta S - \lg \omega$ (рис. 9.15). Из рис. 9.15, а находим: $\lg \omega = -0,17$, ω , % = 0,68; из рис. 9.15, б: $\lg \omega = 0,12$, ω , % = 1,32. Первый результат скорее всего менее точен, поскольку он получен из градуировочного графика, характеризующегося значительным разбросом экспериментальных данных. Второй результат, вероятно, более достоверен.

Подтвердим эти предположения статистическим анализом. Степень разброса экспериментальных данных относительно линии регрессии $y = a_0 + a_1 x$ ($x = \lg \omega$, $y = S$, ΔS) оценим с помощью дисперсии

$$s_0^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - Y_i)^2}{n-2},$$

где y_i — измеренное значение функции; Y_i — теоретическое значение функции, вычисленное по уравнению регрессии для заданного значения x_i ; n — число пар значений (x_i, y_i) , использованных для построения градуировочного графика.

Рассчитаем параметры линейной регрессии a_0 , a_1 , их дисперсии $s^2(a_0)$, $s^2(a_1)$ и доверительные интервалы Δa_0 , Δa_1 по формулам

$$a_0 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2},$$

$$a_1 = \frac{\sum y_i - a_0 \sum x_i}{n},$$

$$s^2(a_0) = s_0^2 \frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2},$$

$$s^2(a_1) = \frac{\sum x_i^2}{n} s_0^2,$$

$$\Delta a_0 = t(P=0,95; f=n-2) s(a_0) = 3,18 s(a_0),$$

$$\Delta a_1 = t(P=0,95; f=n-2) s(a_1) = 3,18 s(a_1).$$

Результаты расчетов сведены в таблицу:

	a_0	a_1	s_0^2	$s^2(a_0)$	$s^2(a_1)$	Δa_0	Δa_1
$S - \lg \omega$	1,097	0,468	$6,81 \cdot 10^{-3}$	$3,80 \cdot 10^{-2}$	$7,81 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,25
$\Delta S - \lg \omega$	-0,156	0,478	$4,51 \cdot 10^{-3}$	$3,09 \cdot 10^{-3}$	$6,36 \cdot 10^{-3}$	0,01	0,02

Сопоставляя значения s_0 , видим, что разброс экспериментальных данных в случае измерения абсолютных погрешностей в 12 раз выше, чем при измерении относительных погрешностей.

Используя уравнения линейной регрессии, по формуле $x = (y - a_0)/a_1$ определим содержание Mn в пробе.

Для оценки результатов рассчитаем их стандартные отклонения по формуле

$$s(x) = s_0 \sqrt{\frac{1}{a_1^2} + \frac{(y - \bar{y})^2}{n a_1^2 \sum (x_i - \bar{x})^2}},$$

где $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$; $\bar{y} = \frac{\sum y_i}{n}$; y_x — величина сигнала пробы.

Из полученных величин $s(x)$ найдем доверительные интервалы значений $x = \lg \omega$

$$\Delta x = t(P=0,95; f=n-2) s(x) = 3,18 s(x),$$

а также относительные погрешности определения концентрации

$$\frac{\Delta \omega}{\omega}, \% = 2,3 \Delta x \cdot 100.$$

Результаты расчетов сведены в таблицу:

	$x = \lg \omega$	ω	$s(x)$	Δx	$\Delta \omega/\omega$, %
$S - \lg \omega$	-0,207	0,62	0,194	0,62	143
$\Delta S - \lg \omega$	0,116	1,31	0,0157	0,050	11

Рис. 9.15. Градуировочный график для определения Mn в стали по результатам измерения абсолютных (а) и относительных (б) погрешностей

Данные таблицы подтверждают высказанное выше предположение о том, что результаты, полученные из относительных погрешностей, более точны, чем из абсолютных.

Пример 2. Рассчитайте концентрацию элемента В в растворе при определении его методом атомной эмиссии в пламени с использованием внутреннего стандарта А по следующим данным:

	I	II	III
S_B , мкг/мл	x	$x + 0,05$	$x + 0,10$
I_B/I_A	1,00	1,62	2,22

При расчетах величину сигнала сигнала контрольного опыта принять равной ≈ 0 .

Решение. а) Рассчитанный вриант. Так как относительная интенсивность пропорциональна концентрации определяемого элемента, то для трех пар значений $S_B - I_B/I_A$ находим:

$$\begin{aligned}
 (I - II) & \quad (x+0,05)/x = 1,62 & x = 0,081 \text{ мкг/мл} \\
 (I - III) & \quad (x+0,10)/x = 2,22; & x = 0,082 \text{ мкг/мл} \\
 (II - III) & \quad (x+0,05)/(x+0,10) = 1,62/2,22; & x = 0,085 \text{ мкг/мл}
 \end{aligned}$$

$x = 0,083$ мкг/мл.
 б) Графический вариант. Построив зависимость относительной интенсивности от концентрации добавки и экстраполируя ее на нулевое значение относительной интенсивности (рис. 9.16), находим, что $x = 0,082$ мкг/мл.

Пример 3. При определении углерода в стали измерили почернения линий углерода ($\lambda = 229,686$ нм) и железа ($\lambda = 227,992$ нм) стандартных проб в искровом разряде на воздухе и в защитной атмосфере водорода. Были получены следующие результаты:

$\omega(C)$, %	0,071	0,10	0,14	0,23	0,38	0,50	0,71	1,00
Возбуждение на воздухе								
$S(C)$	0,07	0,08	0,09	0,22	0,27	0,30	0,40	0,45
$S(Fe)$	0,77	0,76	0,73	0,77	0,74	0,72	0,76	0,75
Возбуждение в атмосфере водорода								
$S(C)$	0,27	0,35	0,52	0,70	0,95	1,08	1,22	1,31
$S(Fe)$	0,97	0,90	0,93	0,90	0,95	0,97	0,97	0,91

Какие выводы можно сделать из полученных результатов?
 Решение. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \omega$ и $\Delta S = S(C) - S(Fe)$:

$\omega(C)$, %	0,071	0,10	0,14	0,23	0,38	0,50	0,71	1,00
$\lg \omega$	-1,15	-1,00	-0,85	-0,63	-0,42	-0,30	-0,15	0,00
Возбуждение на воздухе								
ΔS	-0,70	-0,68	-0,64	-0,55	-0,47	-0,42	-0,36	-0,30
Возбуждение в атмосфере водорода								
ΔS	-0,70	-0,55	-0,41	-0,20	0,00	0,11	0,25	0,40

и построим градуировочные графики $\Delta S - \lg \omega$ для случаев возбуждения проб на воздухе и в защитной атмосфере водорода (рис. 9.17).

Из рис. 9.17 следует, что в данном диапазоне концентраций углерода в стали градуировочный график, полученный при возбуждении на воздухе, нелинеен. Его тангенс угла наклона изменяется от 0,20 (на начальном участке) до 0,40 (на конечном участке). В защитной атмосфере водорода график линеен, а чувствительность определения углерода заметно выше (тангенс угла наклона равен 0,95). Относительно низко чувствительность определения углерода на воздухе связывают с образованием трудно диссоциируемых молекул CO и C₂N₂ и радикалов CN. В защитной атмосфере водорода указанные соединения не образуются.

Пример 4. Для определения никеля в сточной воде используют атомно-абсорбционный метод. При измерении оптической плотности контрольного опыта и стандартного раствора никеля по известной методике получены следующие результаты:

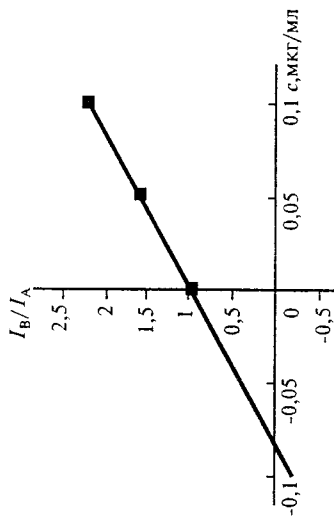


Рис. 9.16. Определение элемента В методом добавок (графический вариант)

$c(Ni)$, мкг/мл	A
0	0,018; 0,013; 0,021; 0,012; 0,015
0,10	0,315; 0,310; 0,330; 0,324; 0,308

Какую информацию можно извлечь из полученных результатов?

Решение. Полученные результаты позволяют оценить важнейшие метрологические характеристики — чувствительность и воспроизводимость определения, предел обнаружения.

Для оценки чувствительности рассчитаем коэффициент чувствительности (S) и предел обнаружения (c_{min}). Для этого найдем:

$$\bar{A}_0 = \frac{\sum A_{0,i}}{n} = 0,0158; \quad \bar{A} = \frac{\sum A_i}{n} = 0,3174;$$

$$S = \frac{\bar{A} - \bar{A}_0}{c} = \frac{0,3174 - 0,0158}{0,10} = 3,0 \text{ мл/мкг};$$

$$s(A_0) = \sqrt{\frac{\sum (A_{0,i} - \bar{A}_0)^2}{n-1}} = 3,70 \cdot 10^{-3};$$

$$c_{min} = 3s(A_0)/S = \frac{3 \cdot 3,70 \cdot 10^{-3}}{3,0} \approx 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/мл}.$$

Для оценки воспроизводимости считаем относительное стандартное отклонение результатов измерения

$$s_r = s(A)/\bar{A}; \quad s(A) = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} =$$

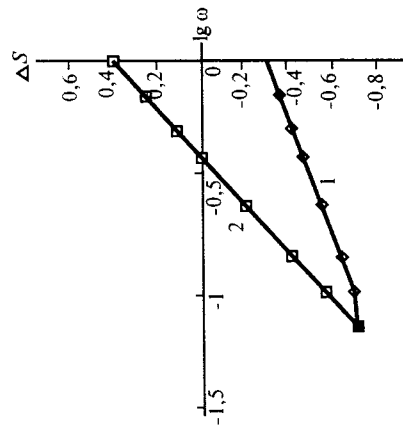


Рис. 9.17. Градуировочные графики для определения углерода в стали при возбуждении в искровом разряде на воздухе (1) и в защитной атмосфере водорода (2)

$$= 9,37 \cdot 10^{-3},$$

$$s_r = 9,37 \cdot 10^{-3} / 0,3174 \approx 0,03.$$

Следует иметь в виду, что полученная величина s_r зависит от концентрации определяемого элемента. Поэтому для более корректной оценки воспроизводимости следовало бы провести ряд вычислений s_r и при других концентрациях никеля.

Задачи

1. Для определения содержания сурьмы в свинце измерили по чернению линий сурьмы (252,85 нм) и свинца (265,8 нм) в спектрах стандартных образцов:

$\omega(\text{Sb}), \%$	S_{Sb}	S_{Pb}	$\omega(\text{Sb}), \%$	S_{Sb}	S_{Pb}
0,063	0,51	1,66	0,90	1,49	1,55
0,12	0,85	1,63	1,26	1,71	1,65
0,23	1,01	1,59	1,79	1,63	1,49
0,42	1,20	1,56	2,82	1,83	1,58
0,66	1,42	1,61			

Исходя из полученных результатов: а) определите область линейности градуировочного графика; б) рассчитайте коэффициент чувствительности определения сурьмы для линейного участка градуировочного графика. *Ответ:* 0,12 — 0,66; $S = 0,91$.

2. При измерении эмиссии в пламени стандартных растворов, содержащих ионы калия, получены следующие результаты:

$c, \text{ мкг/мл}$	$I, \text{ у.е.}$	$c, \text{ мкг/мл}$	$I, \text{ у.е.}$
5,00	7,5	40,0	61,5
10,0	15,5	50,0	63,0
15,0	23,0	60,0	69,0
20,0	31,0	70,0	74,0
25,0	38,5	80,0	79,0
30,0	46,0	90,0	84,0
35,0	54,0	100	89,0

Определите, в каком диапазоне концентраций интенсивность излучения пропорциональна c , а в каком — пропорциональна $c^{1/2}$. *Ответ:* 5 — 40 мкг/мл; 50 — 100 мкг/мл.

3. При пламенном эмиссионном определении натрия и калия в их смеси литий используется для подавления ионизации и как внутренний стандарт. При построении градуировочных графиков

для определения натрия и калия измеряли эмиссионные сигналы стандартных растворов, содержащих переменные концентрации натрия и калия и постоянную концентрацию лития (1,0 мг/мл). Результаты измерений приведены ниже:

Стандартный раствор	мкг/мл			у.е.		
	c_{Na}	c_{K}	I_{Na}	I_{K}	I_{Li}	
1	0,1	0,1	0,11	0,15	86	
2	0,5	0,5	0,52	0,68	80	
3	1,0	1,0	1,2	1,6	92	
4	2,5	2,5	2,6	3,5	80	
5	5,0	5,0	5,9	7,9	91	
6	7,5	7,5	8,7	11,5	89	
7	10,0	10,0	10,5	14,0	81	

Постройте градуировочные графики для определения натрия и калия по абсолютным ($I_{\text{Na}}, I_{\text{K}}$) и относительным ($I_{\text{Na}}/I_{\text{Li}}, I_{\text{K}}/I_{\text{Li}}$) значениям интенсивностей. Как изменяется разброс экспериментальных точек относительно градуировочного графика при переходе от абсолютных значений интенсивностей к относительным? *Ответ:* $s_0(I_{\text{Na}}) = 0,63, s_0(I_{\text{Na}}/I_{\text{Li}}) = 2,0 \cdot 10^{-4}, s_0(I_{\text{K}}) = 0,45, s_0(I_{\text{K}}/I_{\text{Li}}) = 1,9 \cdot 10^{-4}$.

4. При определении меди в алюминии в диапазоне $\omega(\text{Cu}) \leq 4\%$ атомно-эмиссионным методом измерены почернения гомологической пары линий Cu (327,396 нм) и Al (305,72 нм) анализируемого и стандартных образцов:

$\omega(\text{Cu}), \%$	0,20	0,44	0,80	1,60	3,50
S_{Cu}	0,20	0,45	0,58	0,70	1,01
S_{Al}	0,37	0,47	0,42	0,36	0,45
					?

Постройте градуировочные графики для определения меди на основании измерения абсолютных и относительных почернений аналитической линии меди. Оцените изменение степени разброса экспериментальных точек относительно градуировочной прямой при переходе от абсолютных почернений к относительным. Определите содержание меди в анализируемом образце и оцените погрешность определения при использовании абсолютных и относительных почернений. *Ответ:* при использовании абсолютных почернений: $s_0 = 0,047; \omega, \% = 0,62; \Delta\omega/\omega = 60\%$; при использовании относительных почернений: $s_0 = 0,023; \omega, \% = 0,67; \Delta\omega/\omega = 32\%$.

5. Для определения меди в алюминиевых сплавах в эмиссионных спектрах стандартных образцов измерили почернения двух гомологических пар линий:

- I $\lambda_{Cu} = 224,7$ нм; $\lambda_{Al} = 232,1$ нм;
 II $\lambda_{Cu} = 324,7$ нм; $\lambda_{Al} = 305,0$ нм.

Результаты измерений приведены в таблице.

$\omega(Cu)$, %	0,050	0,10	0,18	0,32	0,49	1,0
$\lambda_{Cu} = 224,7$ нм; $\lambda_{Al} = 232,1$ нм						
S_{Cu}	—	0,08	0,35	0,56	0,78	1,06
S_{Al}	—	0,38	0,40	0,36	0,39	0,36
$\lambda_{Cu} = 324,7$ нм; $\lambda_{Al} = 305,0$ нм						
S_{Cu}	0,25	0,53	0,72	0,81	0,88	0,90
S_{Al}	0,45	0,48	0,49	0,46	0,48	0,46

Какие выводы можно сделать из полученных результатов? Какую гомологическую пару линий следует использовать для определения меди в алюминиевых сплавах, если ее содержание находится в пределах 0,1 — 1,0% *Ответ:* 224,7 и 232,1 нм.

6. При анализе бинарной смеси водород — дейтерий измеряли отношение интенсивностей наиболее ярких линий Бальмеровской серии D_{β} и H_{β} . Были получены следующие результаты:

Параметр	Стандартные смеси						Анализируемый образец
	1	2	3	4	5	6	
Мольная доля D_2 , %	0,015	0,045	0,126	0,250	0,420	1,05	x
I_D/I_H	0,038	0,075	0,152	0,320	0,710	1,76	0,201

Определите содержание дейтерия в анализируемом образце. *Ответ:* ω , % = $0,51 \pm 0,09$.

7. Рассчитайте массовую долю марганца в стали по измерениям почернений аналитических линий марганца (293,911 нм) и железа (294,440 нм) в спектрах анализируемой и трех стандартных проб:

$\omega(Mn)$, %	0,59	0,74	1,43	x
S_{Mn}	0,89	1,07	1,31	1,09
S_{Fe}	0,76	0,80	0,72	0,75

Ответ: ω , % = $0,87$; $\frac{\Delta\omega}{\omega}$, % = 50 .

8. Определение кальция в природной воде проводили методом фотометрии пламени по излучению радикалов CaOH при 622 нм.

Для анализируемого раствора измерено $I = 31,0$ у.е., для раствора полученного смешением 50,0 мл анализируемого и 25,0 мл стандартного ($c_{Ca} = 50,0$ мкг/мл) — 80,2 у.е., а для раствора контрольного опыта — 3,5 у.е. Рассчитайте содержание кальция в анализируемом растворе. *Ответ:* 7,9 мкг/мл.

9. К двум пробам анализируемой воды добавили равные объемы стандартных растворов калия ($c = 50,0$ и $100,0$ мкг/мл, соответственно) и измерили интенсивность излучения дублета калия (766,5 и 769,9 нм) в пламени. Соответствующие значения интенсивностей (у.е.) равны 46,5 и 76,5, а интенсивность излучения контрольного опыта — 5,5. Рассчитайте содержание калия в анализируемом образце. *Ответ:* 18,3 мкг/мл.

10. Навеску удобрения 2,0000 г прокипятили с насыщенным раствором оксалата аммония, охладили, отфильтровали и разбавили водой до 500 мл. Аликвоту этого раствора (5,00 мл) разбавили до 250,0 мл и фотометрировали в пламени в тех же условиях, что и два стандартных раствора KCl. Получили следующие результаты:

c_K , мкг/мл	5,00	10,0	x
I , у.е.	16,0	29,5	24,2

Рассчитайте массовую долю калия (%) в удобрении. *Ответ:* 10,0%.
 11. Для определения натрия в стекле три его навески по 0,1000 г работили в смеси H_2SO_4 и HF, растворы упарили, остатки обработали разбавленной HCl и перенесли в мерные колбы объемом 250,0 мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 10,00 и 20,00 мл стандартного раствора натрия ($c = 250,0$ мкг/мл). Растворы разбавили водой до метки и фотометрировали в пламени светильный газ — воздух. Получены следующие результаты:

Раствор	1	2	3
I , у.е.	17,0	26,0	35,0

Определите массовую долю (%) натрия в стекле. *Ответ:* 4,72%.

12. Навеску стекла массой 0,1500 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF, упарили, остатки обработали разбавленной HCl, перенесли в мерную колбу объемом 250,0 мл и разбавили до метки. В полученном растворе определили натрий методом добавок. В три мерные колбы объемом 50,0 мл поместили аликвоты объемом 15,00 мл. Во вторую и третью колбы добавили, соответственно, 5,00 и 10,00 мл стандартного раствора NaCl (50,0 мкг/мл). Все три раствора разбавили до метки и измерили интенсивность излучения натрия в пламени пропан — воздух.

Раствор	1	2	3
I , у.е.	36,0	56,5	78,0

Интенсивность излучения раствора контрольного опыта составляет 3,5 у.е. Рассчитайте массовую долю (%) натрия в стекле. *Ответ:* 4,28%.

13. Для определения содержания меди в морских донных отложениях измерили эмиссию их кислотных вытяжек в ИСП при $\lambda(\text{Cu}) = 324,754$ нм, а для внесения поправок на фоновый сигнал измерили также эмиссию при 324,719 и 324,789 нм, где испускание меди не наблюдается. Чтобы избежать искажения результатов, вызванных с присутствием железа в пробе, измерили также эмиссию линии железа при $\lambda(\text{Fe}) = 324,739$ нм. Результаты измерений приведены в таблице:

Проба	I , мкА, при λ (нм)	
	324,719	324,739
Стандартная проба меди, 50 мкг/г	324,754	324,789
Стандартная проба железа	23,1	63,71
Анализируемая проба, $m = 1$ г	8,75 · 10 ⁵	10,5
	27,5	27,49
		9,2

Рассчитайте количество меди в пробе. *Ответ:* 8,3 мкг.

14. Результаты измерения эмиссии кальция в стандартном растворе и растворе контрольного опыта приведены ниже:

c_{Ca} , мкг/мл	I , у.е.
0	16,0; 20,0; 12,5; 15,0
25,0	99,0; 91,5; 97,0; 96,0

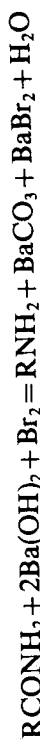
Какую информацию можно извлечь из полученных результатов, предполагая линейный характер зависимости $I = f(c)$? *Ответ:* $S = 3,2 \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1}$, $c_{\text{min}} = 2,6 \text{ мкг/мл}$.

15. Коэффициент чувствительности при пламенно-эмиссионном определении таллия равен $85,5 \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1}$. При измерении эмиссии контрольного опыта получены следующие результаты (I , у.е.): 7,5; 9,5; 10,0; 11,5; 9,0. Какую информацию можно извлечь из этих результатов? *Ответ:* $c_{\text{min}} = 0,05 \text{ мкг/мл}$.

16. Какую максимальную массовую долю (ω , %) таллия можно определить в образце массой 1,0000 г пламенно-эмиссионным методом, если объем раствора, в который переводится навеска образца, составляет 50,0 мл, измерительная шкала фотометра оцифрована в условных единицах 0 — 100, а уравнение градуировочного графика имеет вид $I = 5,5 + 85,5c$ (c — концентрация таллия, мкг/мл)? *Ответ:* 0,028%.

17. При косвенном атомно-эмиссионном определении первичных амидов анализируемую пробу массой 2,0000 г обрабатывают

смесью Br_2 и $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Осадок BaCO_3 , выделившийся в результате реакции



отфильтровывают, растворяют в 100,0 мл разбавленной азотной кислоты и впрыскивают в пламя горелки атомно-эмиссионного спектрометра. Рассчитайте содержание (мкг/г) ацетамида (мол. масса 59,07) в пробе по следующим данным:

c_{Ba} , мкмоль/мл	0	5,0	10,0	15,0	x
I , у.е.	0,3	17,8	34,3	51,3	24,0

Ответ: (20 ± 2) мкг/г.

18. Ниже приведены результаты фотометрирования стандартных растворов кремния на атомно-абсорбционном спектрометре при двух длинах волн — 250,7 и 251,6 нм.

c_{Si} , мкг/мл	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
A , $\lambda = 250,7$ нм	0,030	0,061	0,092	0,122	0,149	0,180	0,215	0,235	0,270	0,301
A , $\lambda = 251,6$ нм	0,074	0,135	0,210	0,270	0,340	0,400	0,463	0,521	0,575	0,602

Оцените область линейности градуировочных графиков. Сравните коэффициент чувствительности определения кремния при указанных длинах волн. *Ответ:* 250,7 нм — область линейности 20 — 200 мкг/мл, $S = 1,49 \cdot 10^{-3}$ (мкг/мл)⁻¹; 251,6 нм — область линейности 20 — 140 мкг/мл, $S = 3,26 \cdot 10^{-3}$ (мкг/мл)⁻¹.

19. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности стандартных растворов рубидия на атомно-абсорбционном спектрофотометре с использованием в качестве источников излучения лампы с полным катодом (I) и безэлектродной разрядной лампы (II).

c_{Rb} , мкг/мл	Источник I		Источник II	
	A (780,0 нм)	c_{Rb} , мкг/мл	c_{Rb} , мкг/мл	A (780,0 нм)
5,0	0,106	10,0	10,0	0,145
10,0	0,210	20,0	20,0	0,298
15,0	0,317	30,0	30,0	0,450
20,0	0,422	40,0	40,0	0,574
25,0	0,531	50,0	50,0	0,629
30,0	0,635	60,0	60,0	0,752
35,0	0,739	70,0	70,0	0,797
40,0	0,850			

Какая из этих ламп более пригодна для аналитических целей? Ответ мотивируйте. *Ответ:* источник I (шире диапазон линейности, выше чувствительность).

20. Ниже приведены результаты фотометрирования растворов магния на атомно-абсорбционном спектрофотометре с горелками, различающимися длиной оптического пути l .

СМ _В , мкг/мл	$l = 2,4$ см		$l = 4,8$ см		$l = 7,5$ см	
	A	СМ _В , мкг/мл	A	СМ _В , мкг/мл	A	СМ _В , мкг/мл
2	0,118	1	0,113	0,5	0,091	
4	0,325	2	0,230	1,5	0,275	
6	0,362	3	0,341	2,5	0,453	
8	0,480	4	0,457	3,5	0,638	
10	0,594	5	0,575	4,5	0,809	
12	0,710	6	0,680	5,5	0,986	
14	0,839	7	0,805	6,5	1,17	
		8	0,918			

Пропорциональна ли чувствительность определения магния длине оптического пути горелки? *Ответ:* да.

21. Для определения содержания серебра в технологическом растворе каждые три часа отбирали пробы объемом 1 л и упаривали до 10 мл. Полученные пробы расплыли в пламени ацетилена — воздух и измеряли поглощение при 328,1 нм. Результаты измерений приведены ниже.

Время суток, ч	A		Время суток, ч	A
	A	СМ _В , мкг/мл		
0 — 3	0,071		12 — 15	0,155
3 — 6	0,051		15 — 18	0,070
6 — 9	0,108		18 — 21	0,050
9 — 12	0,292		21 — 24	0,046

Постройте диаграмму, характеризующую изменение содержания серебра в технологическом растворе в течение суток, используя результаты фотометрирования стандартных растворов серебра:

С _{АВ} , мкг/мл	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
A	0	0,043	0,097	0,175	0,263	0,350	0,440

Ответ: с 9 до 12 ч $C_{АВ}$ — 3,3 мкг/мл; в остальное время $C_{АВ}$ меняется в пределах от 0,5 мкг/мл до 1,6 мкг/мл.

22. Два образца нефти (стандартный с содержанием ванадия 0,10 % (масс.) и анализируемый) массой 1,0000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетонем и расплыли в племени атомно-абсорбционного спектрометра. Оптические плотности при длине волны линии ванадия составили 0,740 и 0,520 соответственно. Вычислите массовую долю (%) ванадия в анализируемом образце. *Ответ:* 0,07%.

23. Для контроля за содержанием ртути в воздухе ртутную лампу устанавливают на расстоянии 4,00 м от фотоприемника и измеряют оптическую плотность при 253,7 нм. Для градуировки эту лампу и фотоприемник располагают вблизи друг от друга, помещив между ними герметически закрывающуюся кварцевую кювету с $l = 2,000$ см. При температуре кюветы 100 °С капля ртути, помещенная внутрь кюветы, создает давление паров ртути 0,273 мм рт. ст. Каково парциальное давление паров ртути в воздухе, если оптическая плотность при измерении в воздухе достигает 1% от величины, отвечающей поглощению паров ртути в кювете? *Ответ:* $1,4 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

24. Для определения содержания свинца обработали пробу крови объемом 5,00 мл трихлоруксусной кислотой для коагуляции белка и отцентрифугировали. В полученном растворе установили рН 3, добавили раствор пирролидиндиэтилокарбамината аммония, экстрагировали образующееся внутриклеточное соединение свинца двумя порциями по 5,00 мл метилизобутилкетона. Экстракты объединили, расплыли в пламени ацетилена — воздух. Оптическая плотность, измеренная при 283,3 нм, составила 0,502. Для двух аликвот по 5,00 мл стандартных растворов, содержащих 0,40 и 0,60 мкг Рв и обработанных аналогично, оптические плотности составили 0,396 и 0,599. Рассчитайте количество свинца (мкг) в пробе крови. *Ответ:* 1,08 мкг.

25. Для определения палладия по методу двух стандартов навеску образца массой 1,0000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,00 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 100 мкл поместили в электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрометра и записали сигнал поглощения в виде пика высотой 28,0 мм. Аликвоты по 100 мкл стандартных растворов палладия с концентрациями 0,01 и 0,05 мкг/мл в тех же условиях дали пики с высотами 8,5 и 45,0 мм. Рассчитайте массовую долю (%) палладия в анализируемом образце. *Ответ:* $3,1 \cdot 10^{-5}$ %.

26. Для атомно-абсорбционного определения меди в руде навеску 1,0000 г растворили в царской водке и полученный раствор разбавили до 100,0 мл. Определите массовую долю меди (%) в двух

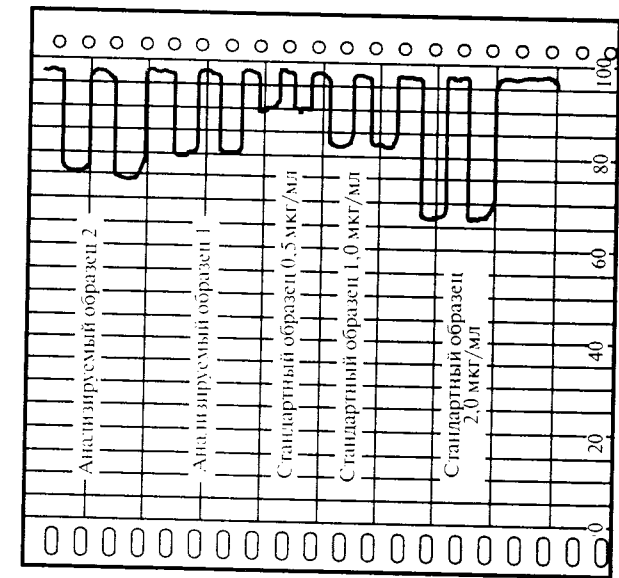


Рис. 9.18. Регистрограммы линии меди с $\lambda = 324,7$ нм, полученные в результате атомно-абсорбционного определения меди в рудах

пробах руды, исходя из регистрограмм линии Cu 324,7 нм (рис. 9.18). *Ответ:* $\omega_1, \% = 0,012$; $\omega_2, \% = 0,051$.

27. При определении свинца в моче атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен — воздух применили метод добавок. В три делительные воронки ввели одинаковые пробы мочи по 50,00 мл и добавили к ним 0,00, 0,25 и 0,50 мл стандартного раствора свинца (50 мг/л), соответственно. Пробы подкислили до pH 2,8 и проэкстрагировали 1,0 мл 4%-ного раствора пириролидиндиэтилокарбамата аммония в метил-*n*-амилкетоне. Органическую фазу отделили, распылили в пламя ацетилен — воздух и измерили оптическую плотность при 283,31 нм. Измеренные значения составили 0,214, 0,435 и 0,650, соответственно, а оптическая плотность раствора контрольного опыта составила 0,045. Определите концентрацию свинца в моче (мг/л). *Ответ:* (0,25 ± 0,06) мг/л.

28. Определение хрома в воде проводили атомно-абсорбционным методом по способу добавок. В мерные колбы 50,00 мл ввели пробы анализируемого и стандартного (12,0 мкг/мл) растворов хрома, разбавили до метки водой, распылили в пламя ацетилен — закись азота и измерили оптическую плотность при 357,9 нм. Результаты приведены ниже:

Объемы растворов, мл		Объемы растворов, мл	
анализируемого	стандартного	анализируемого	стандартного
10,0	0	10,0	20,0
10,0	10,0	10,0	30,0

Какова концентрация (мкг/мл) хрома в анализируемом растворе? *Ответ:* (28 ± 1) мкг/мл.

29. Косвенный атомно-абсорбционный метод определения альдегидов основан на восстановлении альдегидами ионов Ag^+ до металлического серебра. Выделившееся серебро отделяют, растворяют в азотной кислоте, разбавляют до 10,00 мл и фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре при 328,1 нм в пламени ацетилен — кислород. Напишите уравнение реакции взаимодействия альдегидов с ионами серебра. Рассчитайте интервал определяемых содержаний альдегидов (мкмоль), если интервал определяемых концентраций серебра составляет 2 — 20 мкг/мл. *Ответ:* 0,09 — 0,9 мкмоль.

30. Для определения микроколичеств меди в природной воде использовали атомно-абсорбционный метод. При измерении поглощения раствора контрольного опыта и стандартного раствора получены следующие результаты:

$C_{Cu}, \text{мкг/мл}$	A	$C_{Cu}, \text{мкг/мл}$	A
0,0	0,040; 0,050; 0,035; 0,045; 0,040	1,0	0,110; 0,100; 0,105; 0,108; 0,102

Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов? *Ответ:* $S = 0,063 \text{ мл} \cdot \text{мкг}^{-1}$; $C_{\min} = 0,3 \text{ мкг/мл}$.

Вопросы

1. Перечислите факторы, которые влияют на эффективность распыления анализируемого раствора в пламени газовой горелки.
2. От каких факторов зависит десольватация частиц аэрозоля в пламени газовой горелки?
3. Какие факторы влияют на степень атомизации вещества в пламени?
4. Как влияет ионизация атомов определяемого элемента на величину аналитического сигнала в атомно-эмиссионном и атомно-абсорбционном анализе? Какими приемами можно подавить ионизацию атомов?
5. Как влияет температура распыляемого раствора на величину аналитического сигнала в атомных спектроскопических методах анализа при пламенном способе атомизации?
6. Как избежать образования труднолетучих соединений определяемого элемента при пламенном способе атомизации пробы?

7. Как увеличить диссоциацию оксидов и гидроксидов металлов, образующихся в пламени?

8. Что такое анионный эффект?

9. Что такое ионизационный буфер? Приведите примеры его использования.

10. В какой части пламени протекает процесс горения? Кака часть пламени дает сплошной спектр?

11. Какие элементы можно определять пламенным эмиссионным методом с высокой чувствительностью?

12. Какие элементы определяют косвенным пламенным эмиссионным методом?

13. Почему галогены и инертные газы нельзя определять пламенным эмиссионным спектроскопическим методом?

14. Почему для качественного элементного анализа рекомендуют использовать дуговой разряд, а для количественного — искровой?

15. Дайте сравнительную характеристику методов атомно-эмиссионного анализа с пламенным и электрическими (дуговой, искровой) способами атомизации и возбуждения.

16. Почему при дуговом возбуждении спектров веществ электроды разогреваются до более высокой температуры, чем при искровом?

17. Дайте сравнительную оценку спектротрического и спектрографического способов регистрации в атомно-эмиссионной спектроскопии.

18. Какие горючие смеси используют для пламенного эмиссионного определения щелочных и щелочноземельных металлов?

19. Какому источнику атомизации и возбуждения — дуге постоянного тока или высоковольтной искре — следует отдать предпочтение при анализе неомогенных материалов?

20. Какой способ ввода пробы в электрический источник атомизации применяется для быстрого маркировочного анализа сплавов черных и цветных металлов?

21. При каком способе генерации (пламя, дуга постоянного тока, высоковольтная искра) спектральные линии будут шире?

22. Что такое внутренний стандарт? Для чего его используют?

23. Каким требованиям должна удовлетворять гомологическая пара линий?

24. На рис. 9.19 приведены регистрограммы линий определяемого элемента X и внутреннего стандарта S. Какое из сочетаний более всего подходит для целей эмиссионного анализа?



Рис. 9.19. Регистрограммы определяемого элемента X и внутреннего стандарта S

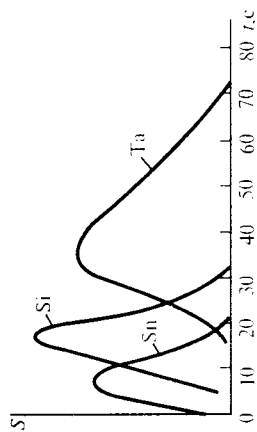


Рис. 9.20. Кривые испарения Si, Sn, Ta из смеси их оксидов

25. При качественном анализе образцов двух сплавов исследовали участок спектра 250 — 290 нм. Наиболее интенсивные линии были идентифицированы и сведены в таблицу:

Образец 1		Образец 2	
λ , нм (I, у.е.)	Металл	λ , нм (I, у.е.)	Металл
261,42 (2)	Pb	259,81 (3)	Sb
263,00 (5)	Cu	261,42 (6)	Pb
266,12 (3)	Sn	265,12 (3)	Ge
276,64 (4)	Cu	266,32 (5)	Pb
281,36 (5)	Sn	268,51 (3)	Ta
282,44 (6)	Cu	279,83 (4)	Mn
285,11 (3)	Sb	280,20 (6)	Pb

Используя данные таблицы, укажите, какой элемент составляет основу каждого сплава.

26. При определении примесей олова и кремния в оксиде тантала использовали эмиссионный метод в дуге постоянного тока с фотографической регистрацией. Из данных рис. 9.20 определите промежуток времени, которым следует ограничить время экспозиции, чтобы избежать наложения линий основы на линии определяемых примесей.

27. На рис. 9.21 приведены градуировочные графики для определения меди в алюминиевых сплавах, построенные на основании измерения относительных интенсивностей аналитических пар ли-

$\lambda(\text{Cu})$, нм	$\lambda(\text{Al})$, нм
324,75	305,0 (кривая 1)
224,7	232,1 (кривая 2)
282,4	305,0 (кривая 3)

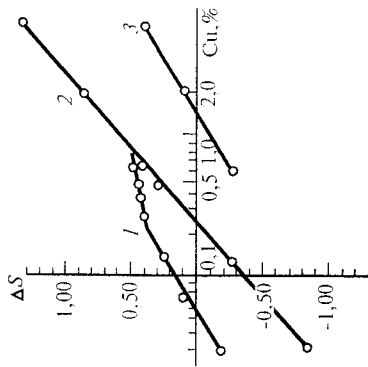


Рис. 9.21. Градуировочные графики для определения Cu в Al для различных гомологических пар линий

Линии при 282,4 и 324,75 нм принадлежат атомному спектру меди, а линия при 224,7 нм — ее ионному спектру. Как объяснить излом на кривой 1? Какая из двух линий, наблюдаемых в атомном спектре меди, является резонансной? Какую линию предпочтительнее использовать при определении содержания меди: а) 0,2 — 0,5%; б) более 1%; в) 0,005 — 0,02%?

28. Как влияет присутствие солей алюминия в растворе на результаты определения кальция и стронция пламенным эмиссионным методом?

29. Влияние фосфат-иона на результаты определения кальция методом АЭС в пламени иллюстрирует рис. 9.22. Кривые на рисунке относятся к сигналам, измеренным на различной высоте (h) от сошла горелки. Объясните наблюдаемый эффект. Почему в нижней зоне пламени этот эффект выражен сильнее, чем в верхней?

30. Чем объяснить, что при фотографировании с одной и той же экспозицией спектров, при распылении в пламени газовой горелки: а) раствора хлорида кальция; б) раствора хлорида кальция той

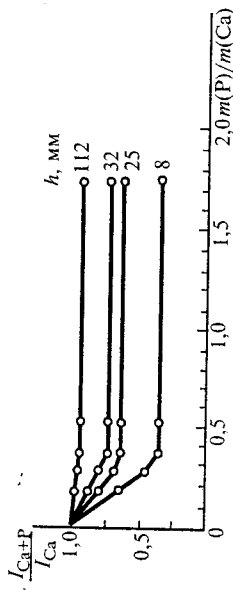


Рис. 9.22. Иллюстрация помехи, вызванной фосфат-ионом при пламенно-эмиссионном определении Ca. Кривые на графике относятся к сигналам, измеренным на различной высоте h от сошла горелки

же концентрации, содержащего фосфорную кислоту, на второй фотопластинке линии и полосы имеют меньшую интенсивность? Появление такого эффекта можно предсказать, если добавить к каждому из растворов некоторое количество нитрата лантана или ЭДТА?

31. Изобразите градуировочные графики определения кальция пламенным эмиссионным методом: 1) в растворе хлорида кальция; 2) в растворе хлорида кальция, содержащем фосфат-ион; 3) в растворе хлорида кальция, содержащем фосфат-ион и ЭДТА.

32. Зависимость $I=f(c)$ при пламенном эмиссионном определении элемента изображена на рис. 9.23. Чем вызвано нарушение линейности графика в области малых и больших концентраций? Укажите способы устранения нелинейности графика в области малых концентраций.

33. На рис. 9.24 представлены регистрограммы смеси водород — дейтерий с содержанием дейтерия (% об.): 0,015; 0,200; 0,900. Какая регистрограмма какому содержанию дейтерия соответствует?

34. Зависимость интенсивности излучения калия в пламени ацетилен — воздух от концентрации хлорида цезия представлена на рис. 9.25. Как можно интерпретировать представленные результаты?

35. Зависимость интенсивности излучения цезия от его концентрации в присутствии и в отсутствие хлорида натрия представлена на рис. 9.26. Как можно объяснить изменение характера зависимости $I=f(c_{Cs})$ при добавлении хлорида натрия?

36. Одновременное определение Rb и K методом эмиссионной фотометрии пламени затруднено, поскольку результаты определения зависят от их соотношения в анализируемом растворе. Как

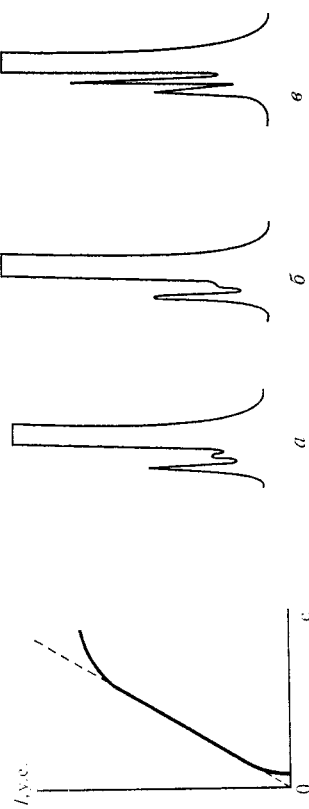


Рис. 9.23. Зависимость интенсивности излучения от концентрации элемента при определенном его эмиссионном соотношении в пламени

Рис. 9.24. Регистрограммы смеси водород — дейтерий с различным содержанием дейтерия %, (об.)

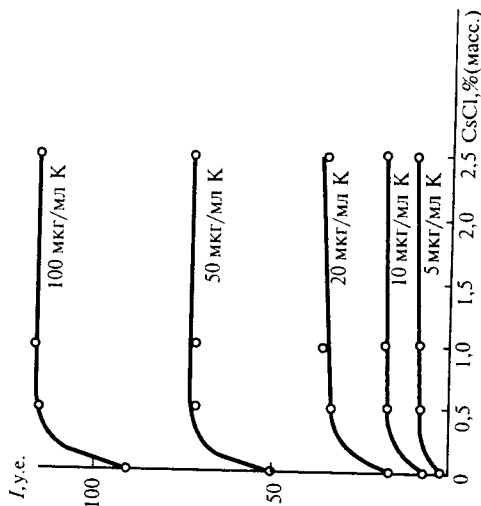


Рис. 9.25. Зависимость интенсивности излучения калия в пламени ацетилен — воздух от концентрации присутствующего в растворе CsCl

в данном случае избежать эффекта взаимного влияния определяемых компонентов?

37. В каких случаях в методе атомной абсорбции нарушается линейный характер зависимости оптической плотности от концентрации?

38. Каковы основные источники погрешностей в атомно-абсорбционном методе? Укажите способы борьбы с ними.

39. В чем преимущества электротермического способа атомизации по сравнению с пламенным в атомно-абсорбционном анализе?

40. Какой атомизатор предпочтительнее при проведении анализа за органических растворителей и масел атомно-абсорбционным методом: пламенный или непламенный? Почему?

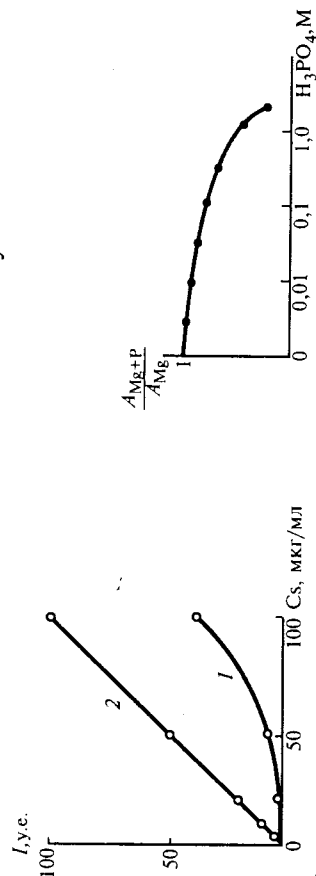
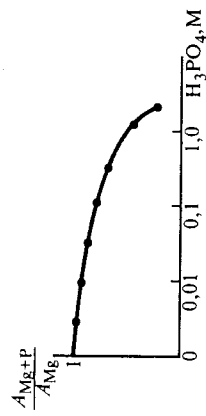


Рис. 9.26. Зависимость интенсивности излучения Cs от его концентрации в пламени ацетилен — воздух в отсутствие (1) и в присутствии (2) NaCl



9.27. Влияние концентрации фосфорной кислоты на величину атомного поглощения Mg при $\lambda = 285,2$ нм

41. Чем обусловлены более низкие пределы обнаружения, достигаемые в методе атомно-абсорбционной спектроскопии при использовании электротермических атомизаторов?

42. Пригодна ли дуга постоянного тока или высоковольтная искра в качестве непламенной атомизирующей системы в атомно-абсорбционной спектроскопии? Ответ мотивируйте.

43. Выберите спектральную линию кадмия, по чувствительности наиболее подходящую для его определения атомно-абсорбционным методом:

λ , нм	228,80	326,11	643,85	930,60
Нижний уровень, эВ	0	0	5,42	5,42
Верхний уровень, эВ	5,42	3,80	8,29	7,30
Интенсивность, у.е.				
дуга	1500	300	2000	8
искра	(самообращение)	300	1000	3
	(самообращение)			

44. Влияние концентрации фосфорной кислоты в растворе на величину оптической плотности атомов магния ($\lambda = 285,2$ нм) иллюстрирует рис. 9.27. Как можно объяснить наблюдаемый эффект?

45. Градуировочные графики для определения кальция в присутствии фосфат-иона представлены на рис. 9.28. Объясните взаимное расположение этих графиков.

46. Графики, иллюстрирующие влияние калия на определение стронция атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен — закись азота приведены на рис. 9.29. Объясните, какие факторы обуславливают наблюдаемый эффект.

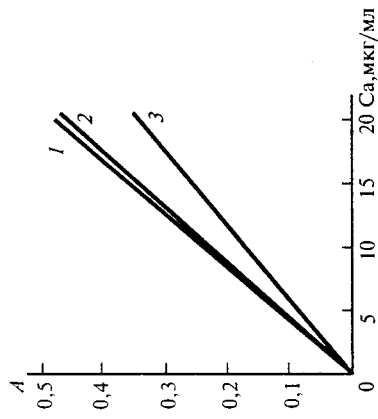


Рис. 9.28. Градуировочные графики для определения Ca в присутствии фосфат-ионов: 1 — 20 мг/мл P + 2,5 мг/мл Sr; 2 — 2,5 мг/мл P + 2,5 мг/мл Sr; 3 — 20 мг/мл P

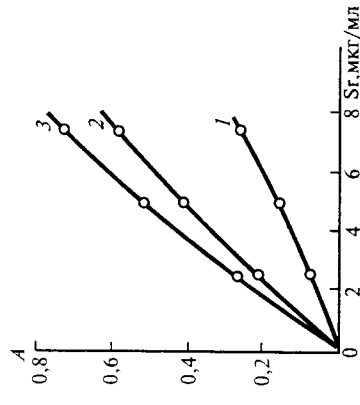


Рис. 9.29. Градуировочные графики для атомно-абсорбционного определения Sr в присутствии K, с_к, г/л: 1 — 0; 2 — 1,0; 3 — 25,0

9.3. Аналитические методы молекулярной спектроскопии

9.3.1. Аналитическая абсорбционная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ- и видимой областях спектра

Анализ однокомпонентных систем и точность результатов анализа. Количественное определение одного вещества методом абсорбционной молекулярной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра основано на использовании основного закона светопоглощения [см. уравнение (9.11)].

Поглощение исследуемого раствора обычно измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого условно принимают равным нулю. Если раствор сравнения представляет собой чистый растворитель или так называемый раствор контрольного опыта (т.е. раствор, подвергнутый той же обработке и содержащий все компоненты измеряемого раствора за исключением исследуемого вещества), то такой метод измерения называют абсолютным.

Относительная погрешность определения концентрации при фотометрических измерениях выражается формулой:

$$\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{\frac{0,434^2 \Delta T^2}{T^2 A^2} + \frac{\Delta k^2}{k^2} + \frac{\Delta l^2}{l^2}}, \quad (9.42)$$

где Δc , ΔA , Δk , Δl — абсолютные погрешности определения концентрации, оптической плотности, коэффициента поглощения и толщины поглощающего слоя, соответственно.

Наибольший вклад в суммарную погрешность определения концентрации по формуле (9.42) вносит погрешность измерения оптической плотности. При абсолютном методе измерения последние определяются формулой Туаймена — Лотгиана:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \Delta T}{T A} = A \cdot 10^{-4}, \quad (9.43)$$

где ΔT — абсолютная погрешность измерения пропускания.

Если величина ΔT постоянна по всей шкале пропускания и достигает значения $\pm 0,003$, то оптимальный интервал измерения оп-

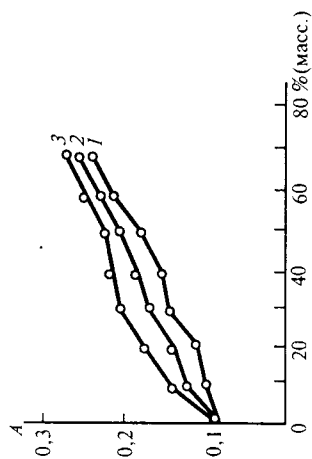


Рис. 9.30. Влияние органических растворителей на атомное поглощение железа ($c_{Fe} = 20$ мкг/мл): 1 — CH₃OH; 2 — C₂H₅OH; 3 — n-C₃H₇OH

47. Влияние концентрации спиртов (в объемных %) на результаты определения железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени показано на рис. 9.30. Объясните, какие факторы обуславливают увеличение поглощения с увеличением доли спирта в растворе.

48. Какой из методов пригоден для проведения полного качественного анализа: атомно-абсорбционный или атомно-эмиссионный?

49. Объясните, почему одновременное определение нескольких элементов атомно-абсорбционным методом намного сложнее, чем атомно-эмиссионным.

50. Почему для определения свинца и цинка предпочтительнее пламенный атомно-абсорбционный, а не пламенный атомно-эмиссионный метод?

51. Какой из методов — пламенный атомно-абсорбционный или пламенный атомно-эмиссионный — предпочтительнее для определения K, Ca, Rb, Tl?

52. Перечислите достоинства и недостатки атомно-абсорбционного метода анализа по сравнению с атомно-эмиссионным.

53. Определение следов ванадия в нефтепродуктах является достаточно сложным ввиду того, что ванадий в нефтепродуктах присутствует в низких концентрациях и, кроме того, главным образом в виде прочных порфириновых комплексов. Предложите атомно-спектроскопический метод быстрого определения ванадия в нефтепродуктах. Какая подготовка пробы при этом необходима?

54. Присутствие незначительных количеств меди в растительном масле сильно изменяет его вкусовые качества. Предложите атомно-спектроскопический метод для быстрого определения меди в масле. Какая подготовка требуется при выполнении анализа?

тической плотности ограничен значениями $0,12 \div 1,2$. Минимальная погрешность измерения оптической плотности достигается при значении $A_{\text{отн}} = 0,434$ ($T_{\text{отн}} = 36,8\%$).

У высококачественных спектрофотометров величина ΔT на разных участках шкалы пропускания неодинакова и растет с ростом T . В этом случае оптимальный интервал измерения оптических плотностей расширяется вплоть до значений $A \approx 3$, а минимальная погрешность измерения оптической плотности наблюдается при $A_{\text{отн}} \approx 1$.

С целью повышения точности молекулярного абсорбционного анализа и расширения диапазона определяемых концентраций используют дифференциальные методы. В аналитической практике наиболее распространение получил метод определения высоких концентраций веществ. В этом методе в качестве раствора сравнения используют стандартный раствор с концентрацией c_0 . Измеряемая этим методом относительная оптическая плотность исследуемого раствора $A_{\text{отн}}$ с концентрацией вещества c_x равна:

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = k(c_x - c_0), \quad (9.44)$$

где A_x и A_0 — оптические плотности исследуемого раствора и раствора сравнения, измеренные абсолютным методом.

Выбор раствора сравнения является наиболее ответственной процедурой при выполнении дифференциальных измерений. При выборе раствора сравнения руководствуются положениями теории погрешностей фотометрических измерений. В соответствии с этой теорией относительная погрешность измерения оптической плотности дифференциальным методом определяется формулой

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434\Delta T}{(klc_0 + A_{\text{отн}}) \cdot 10^{-A_{\text{отн}}}} \quad (9.45)$$

при условии, что ΔT постоянна во всем диапазоне измерения пропусканий.

Из формулы (9.45) следует, что для достижения максимальной точности определения концентрации вещества при дифференциальных измерениях следует использовать раствор сравнения, для которого значение условной оптической плотности klc_0 максимально. Точность дифференциальных определений приближается к точности классических методов анализа, характеризующихся погрешностями $0,2 - 0,5\%$.

Анализ многокомпонентных систем. Оптическая плотность смеси веществ (A^i), не взаимодействующих друг с другом и поглощающих

электромагнитное излучение при длине волны λ_i , определяется законом аддитивности оптических плотностей:

$$A^i = \sum_j k_j^i c_j l \quad (9.46)$$

где $A^i = k_j^i c_j l$ — парциальная оптическая плотность i -го вещества; k_j^i — коэффициент поглощения i -го вещества; c_j — концентрация j -го вещества.

Количественный анализ смеси двух веществ с известными коэффициентами поглощения был впервые осуществлен Фирордтом. Оптическая плотность смеси двух веществ при двух длинах волн λ_1 и λ_2 выражается двумя уравнениями Фирордта:

$$\begin{cases} A^{\lambda_1} = k_1^{\lambda_1} c_1 l + k_2^{\lambda_1} c_2 l \\ A^{\lambda_2} = k_1^{\lambda_2} c_1 l + k_2^{\lambda_2} c_2 l \end{cases} \quad (9.47)$$

Решениями системы будут

$$c_1 = \frac{\begin{vmatrix} A^{\lambda_1} & k_2^{\lambda_1} l \\ A^{\lambda_2} & k_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^{\lambda_1} l & k_2^{\lambda_1} l \\ k_1^{\lambda_2} l & k_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}} = \frac{k_2^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - k_2^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) l}$$

$$c_2 = \frac{\begin{vmatrix} k_1^{\lambda_1} l & A^{\lambda_1} \\ k_1^{\lambda_2} l & A^{\lambda_2} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^{\lambda_1} l & k_2^{\lambda_1} l \\ k_1^{\lambda_2} l & k_2^{\lambda_2} l \end{vmatrix}} = \frac{k_1^{\lambda_1} A^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} A^{\lambda_1}}{(k_1^{\lambda_1} k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2} k_2^{\lambda_1}) l}$$

Ответственным моментом при использовании метода Фирордта является выбор длин волн λ_1 и λ_2 , называемых аналитическими. В качестве их можно использовать длины волн с максимальными значениями разностей $k_1^{\lambda_1} - k_2^{\lambda_1}$ и $k_2^{\lambda_2} - k_1^{\lambda_2}$. Найденные значения λ_1 и λ_2 могут не совпадать с максимумами поглощения компонентов смеси, лежать в неудобных для измерений областях спектра (круто-восходящие, крутоспадающие участки спектральных кривых) или наблюдаться в таких областях спектра, где значения k_1^i или k_2^i малы и измеряются с малой точностью. Поэтому при окончательном выборе аналитических длин волн λ_1 и λ_2 следует учитывать все

общие повышение чувствительности и точности
ных смесей.

погрешность определения концентраций
аминьшей, значения A^1 и A^2 должны
1,0.

мпонентных смесей с известной суммарной
нентов

$$c_1 + c_2 = c, \quad (9.48)$$

лым отношением концентраций компонентов

$$\frac{c_1}{c_2} = q, \quad (9.49)$$

система уравнений (9.46) может быть трансформирована, соответст-
венно, в систему

$$\begin{cases} A^1 = k_1^1 c_1 l + k_2^1 c_2 l \\ c_0 = c_1 + c_2 \end{cases} \quad (9.50)$$

$$c_1 = \begin{vmatrix} A^1 & k_2^1 l \\ c_0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{A^1 - c_0 k_2^1 l}{(k_1^1 - k_2^1) l},$$

$$c_2 = \begin{vmatrix} k_1^1 l & A^1 \\ k_1^1 l & c_0 \end{vmatrix} = \frac{c_0 k_1^1 l - A^1}{(k_1^1 - k_2^1) l}$$

или в систему

$$\begin{cases} A^1 = k_1^1 c_1 l + k_2^1 c_2 l \\ 0 = c_1 - c_2 q \end{cases} \quad (9.51)$$

$$c_1 = \begin{vmatrix} A^1 & k_2^1 l \\ 0 & -q \end{vmatrix} = \frac{A^1 q}{(k_1^1 q + k_2^1) l}$$

$$c_2 = \frac{\begin{vmatrix} k_1^1 l & A^1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} k_1^1 l & k_2^1 l \\ 1 & -q \end{vmatrix}} = \frac{A^1}{(k_1^1 q + k_2^1) l},$$

включающими лишь одно уравнение Фирордта.

Зная значение оптической плотности смеси веществ при длине волны, отвечающей изобестической точке $\lambda_{\text{ист}}$ (где $k_1^{\lambda_{\text{ист}}} = k_2^{\lambda_{\text{ист}}}$), можно рассчитать суммарную концентрацию смеси двух веществ:

$$c = c_1 + c_2 = \frac{A^{\lambda_{\text{ист}}}}{k^{\lambda_{\text{ист}}}}. \quad (9.52)$$

Метод Фирордта может быть распространен и на многоком-
понентные смеси. Для уменьшения погрешностей анализа в этом
случае иногда приходится увеличивать число аналитических длин
волн, переходя к переопределенной системе уравнений.

Нередко в аналитической практике возникает необходимость
определения одного вещества в сложной смеси, не прибегая к его
выделению. Для таких случаев предложено несколько методов.

1. Когда содержание определяемого вещества в смеси велико,
а поглощением посторонних компонентов можно пренебречь, то
содержание определяемого вещества можно рассчитать по уравне-
нию основного закона светопоглощения:

$$c = \frac{A}{kl}. \quad (9.53)$$

2. Если вблизи максимума поглощения определяемого веществ-
ва поглощение посторонних компонентов смеси аппроксимирует-
ся линейной зависимостью от длины волны $A = a_0 + a_1 \lambda$, концент-
рацию определяемого вещества можно рассчитать, используя метод
базисной линии. Для этого на кривой светопоглощения анализи-
руемого раствора между двумя минимумами по обеим сторонам
от полосы поглощения определяемого вещества проводят прямую
линию (рис. 9.31) и считают, что отрезок BD в выбранном масшта-
бе равен оптической плотности определяемого вещества, а отрез-
ок DE — оптической плотности посторонних компонентов смеси.
Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по фор-
муле

$$c = \frac{BD}{kl}. \quad (9.54)$$

факторы, обеспечивающие повышение чувствительности и точности анализа двухкомпонентных смесей.

Чтобы относительная погрешность определения концентраций компонентов $\Delta c/c$ была наименьшей, значения A^{λ_1} и A^{λ_2} должны лежать в интервале $0,1 - 1,0$.

При анализе двухкомпонентных смесей с известной суммарной концентрацией компонентов

$$c_1 + c_2 = c, \quad (9.48)$$

или с известным отношением концентраций компонентов

$$\frac{c_1}{c_2} = q, \quad (9.49)$$

система уравнений (9.46) может быть трансформирована, соответственно, в систему

$$\begin{cases} A^{\lambda} = k_1^{\lambda} c_1 l + k_2^{\lambda} c_2 l \\ c_0 = c_1 + c_2 \end{cases} \quad (9.50)$$

$$c_1 = \begin{vmatrix} A^{\lambda} & k_2^{\lambda} l \\ c_0 & 1 \end{vmatrix} = \frac{A^{\lambda} - c_0 k_2^{\lambda} l}{(k_1^{\lambda} - k_2^{\lambda}) l}$$

$$c_2 = \begin{vmatrix} k_1^{\lambda} l & A^{\lambda} \\ k_1^{\lambda} l & c_0 \end{vmatrix} = \frac{c_0 k_1^{\lambda} l - A^{\lambda}}{(k_1^{\lambda} - k_2^{\lambda}) l}$$

или в систему

$$\begin{cases} A^{\lambda} = k_1^{\lambda} c_1 l + k_2^{\lambda} c_2 l \\ 0 = c_1 - c_2 q \end{cases} \quad (9.51)$$

$$c_1 = \begin{vmatrix} A^{\lambda} & k_2^{\lambda} l \\ 0 & -q \end{vmatrix} = \frac{A^{\lambda} q}{(k_1^{\lambda} q + k_2^{\lambda}) l}$$

$$c_2 = \begin{vmatrix} k_1^{\lambda} l & A^{\lambda} \\ k_1^{\lambda} l & 0 \end{vmatrix} = \frac{A^{\lambda}}{(k_1^{\lambda} q + k_2^{\lambda}) l}$$

включающими лишь одно уравнение Фирордта.

Зная значение оптической плотности смеси веществ при длине волны, отвечающей изобестической точке $\lambda_{\text{ит}}$ (где $k_1^{\lambda_{\text{ит}}} = k_2^{\lambda_{\text{ит}}}$), можно рассчитать суммарную концентрацию смеси двух веществ:

$$c = c_1 + c_2 = \frac{A^{\lambda_{\text{ит}}}}{k^{\lambda_{\text{ит}}} l} \quad (9.52)$$

Метод Фирордта может быть распространен и на многокомпонентные смеси. Для уменьшения погрешностей анализа в этом случае иногда приходится увеличивать число аналитических длин волн, переходя к перопределенной системе уравнений.

Нередко в аналитической практике возникает необходимость определения одного вещества в сложной смеси, не прибегая к его выделению. Для таких случаев предложено несколько методов.

1. Когда содержание определяемого вещества в смеси велико, а поглощением посторонних компонентов можно пренебречь, то содержание определяемого вещества можно рассчитать по уравнению основного закона светопоглощения:

$$c = \frac{A}{kl} \quad (9.53)$$

2. Если вблизи максимума поглощения определяемого вещества поглощение посторонних компонентов смеси аппроксимируется линейной зависимостью от длины волны $A = a_0 + a_1 \lambda$, концентрацию определяемого вещества можно рассчитать, используя метод базисной линии. Для этого на кривой светопоглощения анализируемого раствора между двумя минимумами по обеим сторонам от полосы поглощения определяемого вещества проводят прямую линию (рис. 9.31) и считают, что отрезок BD в выбранном масштабе равен оптической плотности определяемого вещества, а отрезок DE — оптической плотности посторонних компонентов смеси. Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$c = \frac{BD}{kl} \quad (9.54)$$

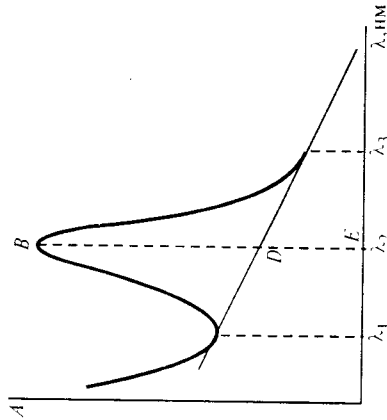


Рис. 9.31. Иллюстрация метода базовой линии

3. При линейном характере поглощения посторонних компонентов от длины волны концентрацию определяемого вещества в сложной смеси можно определить методом Брайса — Швайна. Для этого измеряют оптическую плотность анализируемого раствора при трех равноотстоящих длинах волн в области максимума поглощения определяемого вещества (рис. 9.31). Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле

$$c = \frac{2A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} - A^{\lambda_3}}{(2k^{\lambda_2} - k^{\lambda_1} - k^{\lambda_3})l} \quad (9.55)$$

где k^{λ_i} — молярный коэффициент поглощения определяемого вещества при выбранных длинах волн λ_i .

Определение числа компонентов. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии позволяет определить число поглощающих компонентов в их смеси.

Если измеряемая система однокомпонентна, то должны выполняться следующие условия.

1. Отношение оптических плотностей одного и того же раствора при любых двух длинах волн постоянно для всех остальных растворов исследуемой системы:

$$A^{\lambda_1}/A^{\lambda_2} = k^{\lambda_1}/k^{\lambda_2} = \text{const.} \quad (9.56)$$

2. Отношение оптических плотностей двух растворов при любой длине волны постоянно:

$$A_1^{\lambda}/A_2^{\lambda} = c_1/c_2 = \text{const.} \quad (9.57)$$

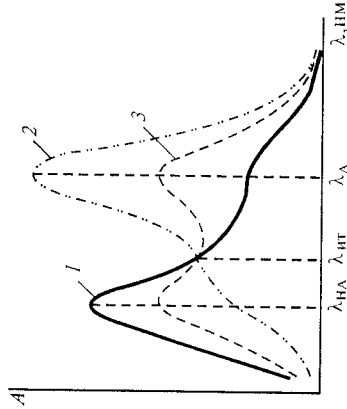


Рис. 9.32. Спектры поглощения эквимольных растворов кислоты HA:

1 — молекулярная форма HA; 2 — ионизированная форма A^- ; 3 — смесь молекулярной и ионизированной форм

3. В координатах $\lg A - \lambda$ (или $\lg A - \tilde{\nu}$) спектры любых двух растворов сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на постоянную величину:

$$\lg A_1^{\lambda} - \lg A_2^{\lambda} = \lg c_1 - \lg c_2. \quad (9.58)$$

Следовательно, эти кривые должны совпадать при наложении.

Разработаны тесты для двух-, трех- и четырехкомпонентных систем.

Для более строгой оценки числа компонентов в фотометрируемой системе привлекают методы матричной алгебры.

Исследование кислотно-основных равновесий. Определение констант химических и, в частности, кислотно-основных равновесий методом молекулярной абсорбционной спектроскопии основывается на использовании трех законов: закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей.

Предположим, что полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм кислоты HA находятся в различных областях спектра (рис. 9.32). С увеличением pH раствора интенсивность полосы поглощения молекулярной формы (HA) уменьшается, а интенсивность полосы поглощения ионизированной формы (A^-), напротив, возрастает. Спектры поглощения эквимольных растворов с различным соотношением молекулярной и ионизированной форм обычно пересекаются в изобестической точке. В этой точке коэффициенты поглощения молекулярной и ионизированной форм равны.

Используя результаты абсорбционных и pH-метрических измерений, константу диссоциации кислоты HA рассчитывают по формуле:

$$K_a = \frac{A - A_{HA}}{A_A - A} \cdot 10^{-pH}, \quad (9.59)$$

где A_{HA} , A_A — оптические плотности растворов, содержащих исключительно формы HA и A ; A — оптическая плотность раствора, содержащего молекулярную и ионизированную формы.

Константу диссоциации можно определить графическим методом на основании изучения зависимости оптической плотности растворов при выбранной длине волны от величины их pH. Из уравнения (9.59) в результате преобразований получим

$$A = (A_{HA} \cdot 10^{-pH} + A_A \cdot 10^{-pK_a}) / (10^{-pH} + 10^{-pK_a}). \quad (9.60)$$

Функция (9.60) является монотонной, непрерывной и имеет точку перегиба при $A = (A_{HA} + A_A)/2$ и две асимптоты $A = A_{HA}$ и $A = A_A$ (рис. 9.33). В точке перегиба в соответствии с выражениями (9.59) и (9.60) $[HA] = [A]$ и $pH = pK_a$. Таким образом, опустив перпендикуляр из точки перегиба кривой $A = f(pH)$ на ось абсцисс, можно найти значение pK_a (рис. 9.33).

Исследование комплексных соединений. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии широко используется для исследования комплексных соединений: установления состава комплексов и определения констант их устойчивости.

Метод изомольных серий заключается в приготовлении серии растворов с переменными концентрациями металла c_M и лиганда c_L , при этом их суммарная концентрация в растворе остается все время одной и той же, т.е. $c_M + c_L = \text{const}$. Измеряют оптические плотности приготовленных растворов и строят график зависимости оптической плотности от молярной доли лиганда α_L в растворе (рис. 9.34). Максимальным поглощением обладает тот раствор, в котором соотношение концентраций компонентов отвечает их стехиометрическому соотношению в комплексе. Чем менее устойчив комплекс, тем более сглажен максимум на кривой. Метод позволяет получать удовлетворительные результаты при соотношении компонентов в комплексе 1:1 ($\alpha_L = 0.5$), 1:2 ($\alpha_L = 0.67$), 2:1 ($\alpha_L = 0.33$).

По величине отклонения экспериментальной кривой от касательных, обозначенных на рис. 9.35 пунктирными линиями, можно рассчитать константу устойчивости комплекса.

Метод молярных отношений. В этом методе готовят серию растворов с постоянной концентрацией одного из компонентов

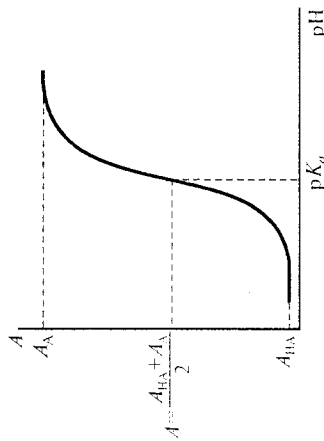


Рис. 9.33. Зависимость оптической плотности раствора кислоты HA от pH при длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения ионизированной формы

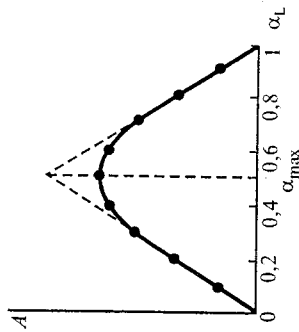
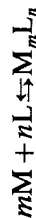


Рис. 9.34. Зависимость оптической плотности от состава изомольного раствора

(обычно иона металла) и переменной концентрации другого. Изменив поглощение приготовленных растворов, строят график зависимости оптической плотности от молярного соотношения компонентов в растворе (рис. 9.35). Полученную кривую называют кривой насыщения. Абсцисса точки пересечения двух касательных (пунктирные линии) отвечает молярному соотношению компонентов в комплексе. Горизонтальный участок кривой позволяет рассчитать коэффициент молярного поглощения.

Константу устойчивости можно рассчитать по отклонениям экспериментальной кривой от касательных.

Метод отношений наклонов обычно используют для определения состава малоустойчивых комплексов. Он основан на допущении, что в присутствии большого избытка одного компонента второй компонент практически полностью связан в комплекс. В частности, если в избытке находится лиганд L , то для реакции комплексообразования:



можно записать, что

$$A = \varepsilon [M_mL_n] = \frac{\varepsilon l}{m} c_M, \quad (9.61)$$

т. е. A линейно зависит от c_M .

В избытке металла оптическая плотность линейно зависит от c_L :

$$A = \varepsilon [M_mL_n] = \frac{\varepsilon l}{n} c_L. \quad (9.62)$$

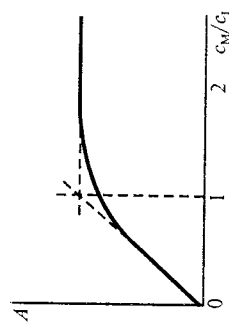


Рис. 9.35. Исследование комплексообразования методом молярных отношений

Отношение углов наклона прямых равно отношению M и L в комплексе:

$$\frac{el}{m} = \frac{n}{m} \quad (9.63)$$

Пример 1. Молярный коэффициент поглощения воднорастворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом при 470 нм равен $1,30 \cdot 10^4$.

Рассчитайте: а) оптическую плотность раствора комплекса, в 1 мл которого содержится 1 мкг никеля, при толщине поглощающего слоя $l = 1,00$ см; б) его пропускание; в) толщину слоя, необходимую для десятикратного ослабления падающего на него монохроматического потока с $\lambda = 470$ нм, если концентрация комплекса в растворе равна $1,0 \cdot 10^{-5}$ М; г) концентрацию никеля в растворе (мкг/мл), если оптическая плотность раствора, содержащего диметилглиоксиматный комплекс и помещенного в кювету с $l = 3,00$ см, равна 0,190 при 470 нм.

Решение.

$$\begin{aligned} \text{а) } A &= \epsilon l c = [1,30 \cdot 10^4 \text{ л} / (\text{моль} \cdot \text{см})] \cdot (1 \text{ см}) \cdot \frac{[(c_{\text{мкг/мл}}) \cdot 10^{-3} \text{ г/л}]}{M_{\text{Ni}} \text{ г/моль}} = \\ &= \frac{1,30 \cdot 10^4 \cdot 1,000 \cdot 1,00 \cdot 10^{-3}}{58,69} = 0,222; \end{aligned}$$

$$\text{б) } T = 10^{-A} = 10^{-0,222} = 0,600 \text{ (60\%);}$$

$$\text{в) } l = \frac{\lg(\Phi_0/\Phi)}{\epsilon c} = \frac{\lg 10}{1,30 \cdot 10^4 \cdot 1,00 \cdot 10^{-5}} = 7,69 \text{ см;}$$

$$\begin{aligned} \text{г) } c &= \frac{A}{el} = \frac{0,190}{1,30 \cdot 10^4 \cdot 3,00} \text{ моль/л} = (M_{\text{Ni}} \cdot 10^6 \text{ мкг/мл}) / (10^3 \text{ мл/л}) = \\ &= 4,87 \cdot 10^{-7} \cdot 58,69 \cdot 10^3 = 0,286 \text{ мкг/мл.} \end{aligned}$$

Пример 2. Для определения содержания одного из компонентов технологической смеси, используемой для промышленного синтеза органического продукта, измерили поглощение стандартных смесей с известным содержанием определяемого компонента в УФ-области спектра в кювете с $l = 1,00$ мм. Результаты измерения приведены ниже:

ω , %	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
T , %	63,0	61,5	53,5	50,0	48,5	44,0	38,5	37,0

Какую информацию можно получить из приведенных данных? Какие характеристики можно рассчитать?

Решение. 1. Построив по экспериментальным данным зависимость A от ω , % (рис. 9.36), можно сделать вывод о подчинении смесей основному закону светопоглощения во всем диапазоне концентраций исследуемого компонента.

2. Уравнение линии регрессии для этой зависимости вида $A = a_0 + a_1 \omega$ имеет параметры:

$$\begin{aligned} a_0 &= 0,157, s\{a_0\} = 7,9 \cdot 10^{-4}, \Delta a_0 = t(P=0,95; f=6) s\{a_0\} = \\ &= 2,45 \cdot 7,9 \cdot 10^{-4} = 1,9 \cdot 10^{-3}, \\ a_1 &= 0,0691, s\{a_1\} = 4,0 \cdot 10^{-3}, \Delta a_1 = t(P=0,95; f=6) s\{a_1\} = \\ &= 2,45 \cdot 4,0 \cdot 10^{-3} = 9,8 \cdot 10^{-3}, \\ a_0 &= 0,157 \pm 0,002, a_1 = 0,07 \pm 0,01. \end{aligned}$$

Отличие коэффициента a_0 от нуля указывает на то, что при аналитической длине волны помимо определяемого поглощают и другие компоненты смеси.

3. Чувствительность определения компонента в технологической смеси можно охарактеризовать коэффициентом чувствительности:

$$S = dA/d\omega = a_1 = 0,07 \pm 0,01 (\%)^{-1}.$$

Удельный коэффициент поглощения для определяемого компонента в этих условиях составляет

$$E_{1\text{см}}^{1\%} = (a_1 \pm \Delta a_1) / (c \cdot l) = (0,07 \pm 0,01) / (0,1 = 0,7 \pm 0,1 (\%)^{-1} \text{ см}^{-1}).$$

Пример 3. Ионы Co(II) образуют с нитрозо-Р-солью в апетатном буферном растворе (рН 5,20) комплекс состава $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}_3$. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса по следующим данным:

$c_{\text{Co}} \cdot 10^4$, М	$c_{\text{НЛ}} \cdot 10^4$, М	A ($\lambda = 570$ нм, $l = 2,00$ см)
1,00	3,00	0,600
1,33	4,00	0,915
1,67	5,00	1,21

Решение. Для комплекса состава $M : L = 1 : n$ из выражений материального баланса имеем:

$$\begin{aligned} [M] &= c_M - [ML_n], \\ [L] &= n(c_M - [ML_n]). \end{aligned} \quad (9.64)$$

Подставим соотношения (9.64) в выражение константы устойчивости:

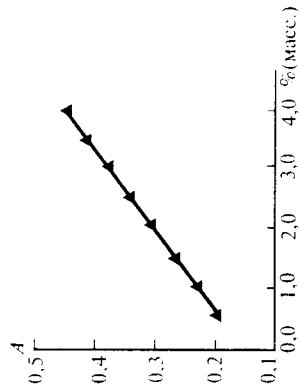


Рис. 9.36. Зависимость оптической плотности определяемого компонента от его концентрации в технологической смеси

(9.65)

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \frac{[ML_n]}{[M]^n (c_M - [ML_n])^{n+1}}$$

Отсюда

(9.66)

$$c_M = [ML_n] + \sqrt[n]{\frac{[ML_n]}{\beta_n}}$$

Умножив обе части равенства (9.66) на l/A и заменив выражение c_M/A на $1/\epsilon$ и $[ML_n]/A$ на $1/\epsilon$, получим уравнение прямой в координатах $1/\epsilon - \sqrt[n]{A}$

(9.67)

$$\frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{\epsilon} + \sqrt[n]{\frac{l}{\epsilon \beta_n}} \sqrt[n]{A}$$

Отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен $1/\epsilon$.

Для нахождения молярного коэффициента поглощения комплекса CoL_3 , используя данные, приведенные в таблице, рассчитываем значения $1/\epsilon$ и $\sqrt[4]{A^3}$

$c_M \cdot 10^4, M$	$\frac{1}{\epsilon} \cdot 10^4$	$\sqrt[4]{A^3}$
1,00	3,33	1,44
1,33	2,91	1,03
1,67	2,76	0,866

и строим график зависимости $\frac{1}{\epsilon} = f\left(\sqrt[4]{A^3}\right)$ (рис. 9.37). Из графика находим, что отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен $1,87 \cdot 10^{-4}$. Отсюда $\epsilon = 5,35 \cdot 10^3$.

Пример 4. Константа диссоциации кислоты НА равна $K_a^0 = 1,00 \cdot 10^{-4}$. При длине волны λ молярный коэффициент поглощения ионизированной формы $\epsilon_A^0 = 250$, а молекулярная форма НА не поглощает. При указанной длине волны $l = 1,00$ см рассчитайте: 1) оптическую плотность $0,1000$ М раствора НА; 2) оптическую плотность $0,0100$ М раствора НА.

Вычислите величину относительного отклонения от основного закона светопоглощения при десятикратном разбавлении $0,1000$ М раствора НА.

Решение. 1) Для $0,1000$ М НА $\alpha < 0,05$,

рис. 9.37. Определите коэффициент молярного поглощения комплекса $Co(III)$ с нитрозо-Р-солью

$$[A^-] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1000} = 3,16 \cdot 10^{-3} M;$$

$$A = \epsilon_A \cdot l[A^-] = 250 \cdot 1,000 \cdot 3,16 \cdot 10^{-3} = 0,790.$$

2) Для $0,0100$ М НА $\alpha > 0,05$,

$$[A^-]^2 + 1,00 \cdot 10^{-4}[A^-] - 1,00 \cdot 10^{-6} = 0;$$

$$[A^-] = \frac{-1,00 \cdot 10^{-4} + \sqrt{1,00 \cdot 10^{-8} + 4 \cdot 1,00 \cdot 10^{-6}}}{2} = 9,51 \cdot 10^{-4} M;$$

$$A = \epsilon_A \cdot l[A^-] = 250 \cdot 1,000 \cdot 9,51 \cdot 10^{-4} = 0,238.$$

Величину относительного отклонения от основного закона светопоглощения δ считаем как

$$\delta = \frac{qA_p - A_0}{A_0} \cdot 100\%, \quad (9.68)$$

где q — степень разбавления раствора; A_p и A_0 — оптические плотности разбавленного и исходного растворов, соответственно.

Подставляя полученные значения в формулу (9.68), находим

$$\delta = \frac{10 \cdot 0,238 - 0,790}{0,790} \cdot 100 = 201\%.$$

Значение δ указывает на положительный характер отклонения от основного закона светопоглощения.

Пример 5. В процессе экстракции хлорофилла из растений диэтиловым эфиром получено четыре раствора неизвестной концентрации, оптические плотности которых при пяти длинах волн для кювет с $l = 1,00$ см приведены в таблице:

Номер раствора	A				
	568 нм	581 нм	600 нм	613 нм	642 нм
1	0,710	0,805	0,995	0,805	0,575
2	0,357	0,401	0,500	0,401	0,285
3	0,212	0,343	0,300	0,241	0,172
4	0,496	0,561	0,679	0,562	0,445

Содержится ли в этих растворах одно и то же вещество?

Решение. У однокомпонентных систем спектры поглощения любых двух растворов в координатах $\lg A - \lambda$ сдвинуты друг относительно друга по оси ординат на постоянную величину:

$$\Delta_{ij} = \lg A_i - \lg A_j = \lg c_i - \lg c_j.$$

В таблице приведены значения $\lg A$, рассчитанные из результатов измерений:

Номер раствора	lg A			
	568 нм	581 нм	600 нм	642 нм
1	-0,149	-0,094	-0,002	-0,240
2	-0,447	-0,397	-0,301	-0,545
3	-0,674	-0,614	-0,523	-0,764
4	-0,305	-0,251	-0,157	-0,352

На рис. 9.38 приведены значения Δ_{ij} , отвечающие соседним растворам. Из рисунка видно, что кривые 1 — 3 сдвинуты друг относительно друга на постоянную величину и, следовательно, должны совпадать при наложении. Это указывает на присутствие в растворах только одного поглощающего вещества, т.е. они являются однокомпонентными.

В четвертом растворе, вероятно, присутствует второй компонент, заметно поглощающий в длинноволновой области.

Для подтверждения этой гипотезы рассчитаем отношения оптических плотностей A_{568} / A_{600} , A_{581} / A_{642} , A_{600} / A_{642} , A_{600} / A_{581} , A_{642} / A_{568} :

Номер раствора	A_{568} / A_{600}	A_{581} / A_{613}	A_{642} / A_{600}	A_{642} / A_{548}
1	0,71	1,00	0,58	0,81
2	0,72	1,00	0,57	0,80
3	0,71	1,01	0,57	0,81
4	0,71	1,00	0,64	0,90

В случае однокомпонентной системы отношение оптических плотностей одного и того же раствора при любых двух заданных длинах волн не зависит от концентрации. Это наблюдается для растворов 1 — 3. Для четвертого раствора отношения A_{642} / A_{600} и A_{642} / A_{548} заметно отличаются от соответствующих значений для первых

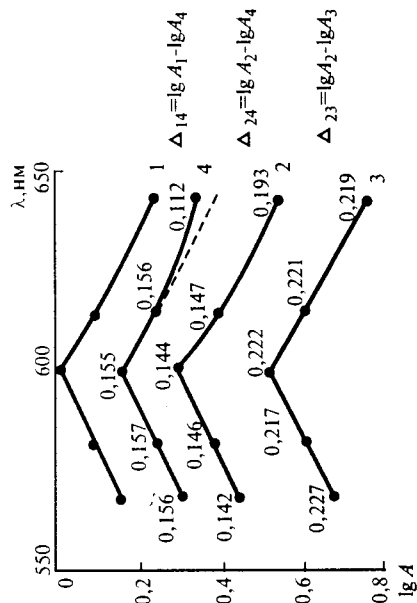


Рис. 9.38. Проверка экстратов хлорофилла на однокомпонентность

трех растворов. Таким образом, и эти данные указывают на присутствие в четвертом растворе второго компонента, отсутствующего в растворах 1 — 3.

Пример 6. Рассчитайте относительную погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии в условиях оптимального режима измерения поглощения, если:

- абсолютная погрешность измерения пропускания постоянна и составляет 0,5%;
- коэффициент поглощения определен с относительной погрешностью 1%;
- измерение поглощения проводят в кюветках с $l = 10,00 \pm 0,01$ мм.

Решение. Относительная погрешность определения концентрации методом молекулярной абсорбционной спектроскопии вычисляется по формуле (9.42). Поскольку погрешность ΔT постоянна, в соответствии с формулой Туаймена — Лотгана [см. формулу (9.43)] $A_{\text{опт}} = 0,434$, $T_{\text{опт}} = 36,8\%$ и

$$\Delta A = 0,434 \Delta T = 0,434 \cdot 0,005 = 0,00217$$

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,00217}{0,434} = 0,00501$$

Подставляя полученное значение в формулу (9.42) и учитывая погрешности измерения коэффициента поглощения и толщины поглощающего слоя, окончательно получаем

$$\frac{\Delta c}{c} = \sqrt{0,014^2 + 0,01^2 + 0,001^2} = 0,017$$

Пример 7. Для определения содержания нитрит- и нитрат-ионов в водном растворе измерили оптические плотности стандартных растворов KNO_2 и KNO_3 при 302 и 355 нм в кварцевых кюветках с $l = 1,000$ см и получили следующие результаты:

Соль	KNO_2					KNO_3				
	c, мг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	1,0	3,0	5,0	7,0	
A_{302}	0,102	0,202	0,305	0,405	0,117	0,350	0,583	0,817		
A_{355}	0,254	0,506	0,760	1,010						

Рассчитайте концентрации нитрит- и нитрат-ионов в анализируемом растворе, если при измерении его в тех же условиях $A_{302} = 1,055$; $A_{355} = 0,805$.

Решение. При $\lambda = 355$ нм поглощает только нитрит-ион, концентрацию которого в анализируемом растворе находим из градуировочного графика $A_{355} = f(c_{\text{NO}_2^-})$ на рис. 9.39, а: $c_{\text{NO}_2^-} = 1,6$ мг/мл.

При $\lambda = 302$ нм поглощает как нитрит-, так и нитрат-ион. Пользуясь градуировочным графиком $A_{302} = f(c_{\text{NO}_2^-})$ на рис. 9.39, а и учитывая, что оптическая плотность смеси $A_{302}^{\text{смеси}} = A_{302}^{\text{NO}_2^-} + A_{302}^{\text{NO}_3^-} = 1,055$, находим парциальную оптическую плотность нитрат-иона:

$$A_{302}^{\text{NO}_3^-} = A_{302}^{\text{смеси}} - A_{302}^{\text{NO}_2^-} = 1,055 - 0,320 = 0,735$$

Концентрацию нитрат-иона в анализируемом растворе находим из градуировочного графика $A_{302} = f(c_{\text{NO}_3^-})$ на рис. 9.39, б: $c_{\text{NO}_3^-} = 6,2$ мг/мл.

Пример 8. Присутствующие в неочищенном препарате антибиотика септацидина примеси характеризуются вблизи полосы септацидина линейным поглощением от

ких выберем следующие длины волн: $\lambda_1 = 250$ нм; $\lambda_2 = 265$ нм (максимум полосы поглощения септалидина); $\lambda_3 = 280$ нм.

По результатам измерения оптических плотностей при указанных длинах волн стандартного раствора септалидина, рассчитываем коэффициенты удельного поглощения:

$$E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_1 = 250 \text{ нм}) = \frac{0,462}{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00} = 184,8;$$

$$E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_2 = 265 \text{ нм}) = \frac{0,766}{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00} = 306,4;$$

$$E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_3 = 280 \text{ нм}) = \frac{0,190}{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 1,00} = 76,0;$$

$$\omega, \% = \frac{2A^{\lambda_2} - A^{\lambda_1} - A^{\lambda_3}}{2[E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_2) - E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_1) - E_{\text{см}}^{1\%}(\lambda_3)]} = \frac{2 \cdot 0,815 - 0,602 - 0,344}{2 \cdot 306,4 - 184,8 - 76,0} = 1,94 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 9. Ниже приведены результаты измерений оптической плотности в кювете с $l = 1,00$ см при длине волны λ для серии растворов, содержащих постоянные количества металла $c_M = 3,70 \cdot 10^{-5}$ М и переменные количества лиганда L:

Номер раствора	$c_L \cdot 10^5, \text{ М}$	$\lambda, \text{ \AA}$	Номер раствора	$c_L \cdot 10^5, \text{ М}$	$\lambda, \text{ \AA}$
1	0,00	0,001	8	5,00	0,445
2	0,50	0,067	9	6,00	0,492
3	1,00	0,133	10	8,00	0,499
4	1,50	0,191	11	10,00	0,500
5	2,00	0,270	12	12,00	0,501
6	3,00	0,340	13	14,00	0,500
7	4,00	0,405			

Какую информацию и каким образом можно извлечь из приведенных результатов?

Решение. Экспериментальные данные запишем в виде таблицы:

c_L/c_M	$\lambda, \text{ \AA}$	c_L/c_M	$\lambda, \text{ \AA}$
0,00	0,001	1,35	0,445
0,135	0,067	1,62	0,492
0,270	0,133	2,16	0,499
0,405	0,191	2,70	0,500
0,541	0,270	3,24	0,501
0,811	0,340	3,78	0,500
1,08	0,405		

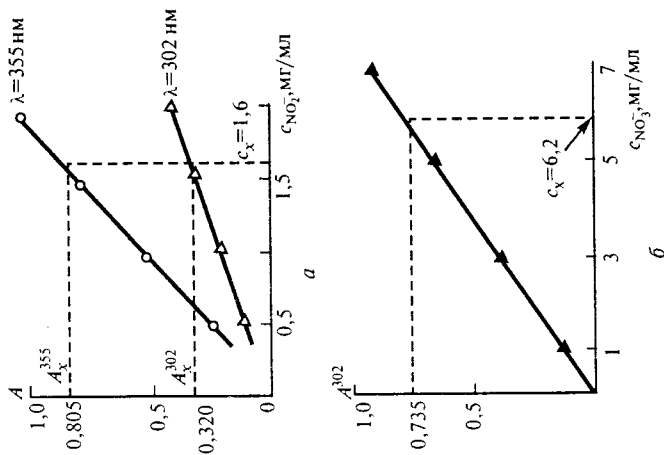


Рис. 9.39. Градуировочные графики для определения ионов NO_2^- (а) и NO_3^- (б) в водных растворах

длины волны. Для определения содержания септалидина в неочищенном препарате приготовили $2,50 \cdot 10^{-3}\%$ -ный стандартный раствор антибиотика в метаноле. Изменили поглощение неочищенного и стандартного растворов септалидина в метаноле в кюветках с $l = 1,00$ см при девяти длинах волн:

$\lambda, \text{ нм}$	Оптическая плотность	
	стандартный раствор	анализуемый раствор
245	0,342	0,517
250	0,462	0,602
255	0,592	0,684
260	0,699	0,775
265	0,766	0,815
270	0,642	0,728
275	0,488	0,580
280	0,190	0,344
285	0,062	0,222

Рассчитайте массовую долю (%) септалидина в неочищенном препарате.

Решение. Для нахождения массовой доли септалидина в неочищенном препарате воспользуемся трехволновым методом [см. формулу (9.55)]. В качестве аналитичес-

Построим график зависимости оптической плотности от молярного соотношения компонентов c_L/c_M (рис. 9.40).

Точка пересечения касательных, проведенных к наклонному и горизонтальному участкам кривой насыщения, указывает на образование комплекса состава M_2 .

Так как горизонтальный участок кривой насыщения соответствует практически полному связыванию в комплекс иона металла, то из экспериментальных данных и рис. 9.40 можно рассчитать молярный коэффициент поглощения образующегося комплекса при длине волны λ :

$$\frac{\lambda A}{\epsilon l} = \frac{0,500}{1,00 \cdot 3,70 \cdot 10^{-5}} = 1,35 \cdot 10^4 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)}.$$

Отклонение кривой насыщения от проведенных к ней касательных позволяет рассчитать константу устойчивости комплекса M_2 :

Номер раствора	c_M, M	c_L, M	$\frac{\lambda A}{\epsilon l} = \frac{A}{\epsilon l} \cdot \frac{\lambda}{\epsilon l}$
6	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$\beta_1 = \frac{\frac{\lambda A}{\epsilon l}}{\left(c_M - \frac{\lambda A}{\epsilon l}\right) \left(c_L - \frac{\lambda A}{\epsilon l}\right)}$ $= \frac{0,340}{\left(3,70 \cdot 10^{-5} - \frac{0,340}{1,35 \cdot 10^4}\right) \left(3,00 \cdot 10^{-5} - \frac{0,340}{1,35 \cdot 10^4}\right)}$ $= 4,43 \cdot 10^5$
7	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-5}$	$\beta_1 = \frac{0,405}{\left(3,70 \cdot 10^{-5} - \frac{0,405}{1,35 \cdot 10^4}\right) \left(4,00 \cdot 10^{-5} - \frac{0,405}{1,35 \cdot 10^4}\right)}$ $= 4,29 \cdot 10^5$
8	$3,70 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$\beta_1 = \frac{0,445}{\left(3,70 \cdot 10^{-5} - \frac{0,445}{1,35 \cdot 10^4}\right) \left(5,00 \cdot 10^{-5} - \frac{0,445}{1,35 \cdot 10^4}\right)}$ $= 4,79 \cdot 10^5$
			$\beta_1 = \left(\bar{\beta}_1 \pm \frac{t(P=0,95; n=3)s\bar{\beta}_1}{\sqrt{3}} \right) = (4,50 \pm 0,65) \cdot 10^5$

Пример 10. Значения оптической плотности при $\lambda = 475$ нм получены при исследовании окрашенного продукта взаимодействия иона $Cu(II)$ с лигандом L методом изомолярных серий.

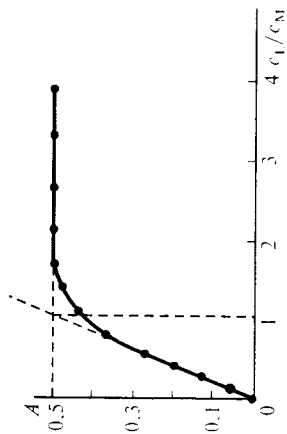


Рис. 9.40. Определение соотношения $L:M$ в комплексе методом молярных отношений

Номер раствора	Объемы компонентов, мл		$\lambda = 475$ нм; $l = 1,00$ см
	$c_{Cu} = 8,00 \cdot 10^{-5} M$	$c_L = 8,00 \cdot 10^{-5} M$	
1	10	0	0,002
2	9	1	0,104
3	8	2	0,210
4	7	3	0,314
5	6	4	0,419
6	5	5	0,507
7	4	6	0,571
8	3,33	6,67	0,600
9	3	7	0,574
10	2	8	0,423
11	1	9	0,211
12	0	10	0,000

Определите состав, константу устойчивости и значение молярного коэффициента поглощения образующегося комплекса.

Решение. Как следует из приведенных в таблице данных, в системе $Cu^{2+} - L$ при $\lambda = 475$ нм поглощает только комплексное соединение меди. По данным таблицы строим график зависимости $A - V_L/(V_M + V_L)$ (рис. 9.41). Максимум кривой $A = f\{V_L/(V_M + V_L)\}$ и точка пересечения касательных к восходящей и нисходящей ветвям этой кривой отвечает составу комплекса CuL_2^{+} .

Экспериментальные точки на касательной к восходящей ветви кривой $A = f\{V_L/(V_M + V_L)\}$ соответствуют поглощению комплекса CuL_2^{+} при условии, что весь присутствующий в растворе лиганд нацело связан в комплекс. Рассчитываем значения ϵ комплекса по точкам, лежащим на касательной к восходящей ветви кривой:

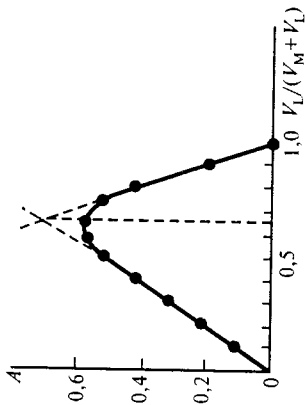


Рис. 9.41. Определение соотношения $L:Cu^{2+}$ в комплексе методом изомольных серий

Номер раствора	$\frac{V_L}{V_M + V_L}$	$\epsilon = A/[CuL_2^{2+}] = A/(c_1/2) = \frac{A}{[8,00 \cdot 10^{-5} \cdot V_L/2(V_M + V_L)]}$
1	0,1	$\epsilon_1 = \frac{0,104}{(8,00 \cdot 10^{-5}/2) \cdot 1} = 2,60 \cdot 10^4$
2	0,2	$\epsilon_2 = \frac{0,210}{(1,60 \cdot 10^{-5}/2) \cdot 1} = 2,625 \cdot 10^4$
3	0,3	$\epsilon_3 = \frac{0,314}{(2,40 \cdot 10^{-5}/2) \cdot 1} = 2,617 \cdot 10^4$
4	0,4	$\epsilon_4 = \frac{0,419}{(3,20 \cdot 10^{-5}/2) \cdot 1} = 2,619 \cdot 10^4$

Экспериментальные точки на касательной к нисходящей ветви кривой $A = f\{V_L/(V_M + V_L)\}$ соответствуют поглощению комплекса при условии, что весь присутствующий в растворе металл нацело связан в комплекс CuL_2^{2+} . Рассчитываем значения ϵ комплекса по точкам, лежащим на касательной к нисходящей ветви кривой:

Номер раствора	$\frac{V_L}{V_M + V_L}$	$\epsilon = A/[CuL_2^{2+}] = A/(c_2/2) = \frac{A}{[8,00 \cdot 10^{-5} \cdot V_M/(V_M + V_L)]}$
5	0,8	$\epsilon_5 = \frac{0,423}{1,60 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 2,644 \cdot 10^4$
6	0,9	$\epsilon_6 = \frac{0,211}{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 2,638 \cdot 10^4$

Обработывая совокупность полученных значений ϵ , статистически, находим:

$$\epsilon = \left(\bar{\epsilon} \pm \frac{t(P=0,95, n=6)}{\sqrt{6}} \right) = (2,62 \pm 0,02) \cdot 10^4.$$

По результатам измерения оптических плотностей растворов изомольной серии, у которых равновесные концентрации свободного металла и свободного лиганда сравнимы с равновесной концентрацией комплекса, можно рассчитать значение константы устойчивости комплекса. Для этих растворов оптические плотности наиболее сильно отступают от касательных к кривой $A = f\{V_L/(V_M + V_L)\}$. Рассчитаем значения β_2 по результатам измерения следующих растворов:

Номер раствора	$\frac{V_L}{V_M + V_L}$	$[CuL_2^{2+}] = A/(\epsilon\beta); [Cu^{2+}] = [8,00 \cdot 10^{-5} V_M/(V_M + V_L)] - [CuL_2^{2+}]; [L] = [8,00 \cdot 10^{-5} V_L/(V_M + V_L)] - 2[CuL_2^{2+}]; \beta_2 = [CuL_2^{2+}]/([Cu^{2+}][L]^2)$
7	0,6	$[CuL_2^{2+}] = \frac{0,571}{2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[Cu^{2+}] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 4}{10} - 2,18 \cdot 10^{-5} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[L] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 6}{10} - 2,18 \cdot 10^{-5} = 0,44 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\beta_2 = \frac{2,18 \cdot 10^{-5}}{1,02 \cdot 10^{-5} (0,44 \cdot 10^{-5})^2} = 1,10 \cdot 10^{11}$
8	0,667	$[CuL_2^{2+}] = \frac{0,600}{2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 2,29 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[Cu^{2+}] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 3,33}{10} - 2,29 \cdot 10^{-5} = 0,37 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[L] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 6,67}{10} - 2,29 \cdot 10^{-5} = 0,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\beta_2 = \frac{2,29 \cdot 10^{-5}}{0,37 \cdot 10^{-5} (0,76 \cdot 10^{-5})^2} = 1,07 \cdot 10^{11}$
9	0,7	$[CuL_2^{2+}] = \frac{0,574}{2,62 \cdot 10^{-4} \cdot 1} = 2,19 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[Cu^{2+}] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 3}{10} - 2,19 \cdot 10^{-5} = 0,21 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $[L] = \frac{8,00 \cdot 10^{-5} \cdot 7}{10} - 2,19 \cdot 10^{-5} = 1,22 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ $\beta_2 = \frac{2,19 \cdot 10^{-5}}{0,21 \cdot 10^{-5} (1,22 \cdot 10^{-5})^2} = 7,01 \cdot 10^{10}$
$\beta_2 = \left(\bar{\beta} \pm \frac{t(P=0,95; n=3)\beta_2}{\sqrt{3}} \right) = (10 \pm 6) \cdot 10^{10}$		

Задачи

1. В процессе выделения робенитина (3,7,3',4',5'-пентаоксифлавона) из растений было получено пять этанольных растворов неизвестной концентрации. Оптические плотности полученных растворов при шести длинах волн в кювете с $l=1,00$ см приведены в таблице:

Номер раствора	λ , нм					
	242	252	282	316	328	368
1	0,407	0,439	0,136	0,366	0,305	0,725
2	0,175	0,166	0,087	0,126	0,106	0,250
3	0,519	0,636	0,197	0,533	0,442	1,055
4	0,191	0,206	0,064	0,173	0,144	0,344
5	0,272	0,293	0,091	0,246	0,201	0,485

Содержится ли в растениях одно и то же вещество? Ответ: во всех растворах, кроме раствора 2, содержится одно вещество.

2. При выделении из моркови β -каротина и последующей его хроматографической очистки было получено пять гексановых растворов. Какие выводы можно сделать относительно эффективности очистки β -каротина от примесей на основании результатов измерения оптических плотностей полученных растворов при шести длинах волн в кювете $l=1,00$ см:

Номер раствора	λ , нм					
	400	430	440	451	468	480
1	0,208	0,454	0,526	0,642	0,508	0,561
2	0,102	0,222	0,257	0,313	0,246	0,272
3	0,158	0,349	0,402	0,493	0,388	0,430
4	0,264	0,574	0,667	0,810	0,643	0,707
5	0,354	0,771	0,895	1,086	0,863	0,948

Ответ: очистка эффективна, во всех растворах одно и то же вещество.

3. Навеску *n*-нитроанилина массой 0,0325 г растворили в метаноле в мерной колбе вместимостью 50,0 мл. Аликвоту полученного раствора 1,00 мл разбавили метанолом в мерной колбе на 100,0 мл. Оптическая плотность этого раствора при $\lambda=368$ нм в кювете с $l=1,00$ см равна 0,802. Рассчитайте значения молярного (ϵ) и удельного ($E_{1\%}^{1\text{см}}$) коэффициентов поглощения *n*-нитроанилина в метаноле при указанной длине волны. Мол. масса ($C_6H_5NO_2$) 138,1; $\rho(CH_3OH)=0,792$ г/см³. Ответ: $\epsilon=1,70 \cdot 10^4$; $E_{1\%}^{1\text{см}}=9,77 \cdot 10^2$.

4. При определении железа в виде моносulfосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,115 мг металла в 25,0 мл раствора, равно 54,5% при толщине поглощающего слоя $l=2,00$ см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса. Ответ: $\epsilon=1,60 \cdot 10^3$.

5. Ион металла M^+ образует с лигандом L^- комплекс состава ML , имеющий интенсивную полосу поглощения при длине волны λ . Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса при указанной длине волны по результатам измерения оптических плотностей растворов, содержащих равные концентрации металла и лиганда:

$(c_M = c_L) \cdot 10^5$, M	5,37	7,50	11,0	19,4	31,4
$A_{l=1,00 \text{ см}}$	0,150	0,250	0,440	0,960	1,800

Ответ: $\epsilon=1,00 \cdot 10^4$.

6. Из аммиачно-цианратных буферных растворов, содержащих медь и диэтилдитиокарбаминат натрия, извлекают равными объемами хлороформа диэтилдитиокарбаминатный комплекс состава CuL_2 . Экстракты фотометрируют в кювете с $l=3,00$ см при $\lambda=460$ нм. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса, пользуясь следующими результатами:

$c_{Cu} \cdot 10^5$, M	1,15	3,30	5,00	8,00
$c_{CuL_2} \cdot 10^5$, M	2,30	6,60	10,00	16,00
A	0,040	0,180	0,320	0,500

Ответ: $\epsilon=1,70 \cdot 10^4$.

7. Пропускание водного раствора с концентрацией вещества 3,75 мг в 100,0 мл, измеренное в кювете с $l=1,00$ см при $\lambda=480$ нм, составляет 54,5%. Рассчитайте удельный коэффициент поглощения этого вещества. Ответ: $E_{1\%}^{1\text{см}}=70,3$.

8. Раствор, содержащий 1,00 мг красителя в 100,0 мл, пропускает 80,0% света с $\lambda=436$ нм в кювете с $l=1,00$ см. Рассчитайте: а) пропускание этого раствора в кювете $l=5,00$ см; б) толщину кюветы, чтобы пропускание раствора с удвоенной концентрацией оставалось прежним (80,0%); в) оптическую плотность раствора, содержащего 2 мг красителя в 100,0 мл в кювете той же толщины; г) концентрацию красителя в растворе (мг/л), при которой пропускание света в кюветах той же толщины достигает 50,0%; д) коэффициент поглощения раствора красителя (л · мг⁻¹ · см⁻¹). Ответ: а) $T=32,8\%$; б) $l=0,50$ см; в) $A=0,192$; г) $\epsilon=31,1$ мг/л; д) $k=9,69 \cdot 10^{-3}$ л · мг⁻¹ · см⁻¹.

9. Молярный коэффициент поглощения 8-оксихинолина алюминия в хлороформе при $\lambda=395$ нм равен $6,7 \cdot 10^3$. Рассчитайте:

а) толщину слоя хлороформного раствора комплекса, содержащего в 1 мл 1,62 мкг алюминия, если его оптическая плотность равна 0,201; б) величину пропускания $2,50 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса в хлороформе, помещенного в кювету с $l = 3,00$ см; в) концентрацию алюминия (мг/мл) в хлороформном растворе комплекса, если оптическая плотность этого раствора в кювете с $l = 2,00$ см равна 0,213. Мол. масса (Al) 26,98. *Ответ:* а) $l = 0,50$ см; б) $T = 31,4\%$; в) $c = 0,43$ мг/мл.

10. Пропускание растворов брома в тетрахлориде углерода при $\lambda = 436$ нм в кювете с $l = 2,00$ см составляет:

c , мг/мл	0,032	0,101	0,190	0,320	0,532	0,829
T , %	84,0	57,0	34,5	16,5	5,0	1,0

Определите: а) подчиняются ли растворы основному закону светопоглощения; б) величину пропускания раствора брома с концентрацией $1,50 \cdot 10^{-3}$ М, помещенного в кювету с $l = 1,00$ см; в) значение молярного коэффициента поглощения брома в тетрахлориде углерода при $\lambda = 436$ нм. Мол. масса (Br₂) 159,81. *Ответ:* а) да; б) $T = 51,2\%$; в) $\epsilon = 1,93 \cdot 10^2$.

11. Для определения кобальта в стали экстракционно-фотометрическим методом были измерены на спектрофотометре в кювете с $l = 1,00$ см относительно чистого хлороформа оптические плотности хлороформных экстрактов, содержащих различные количества 2-нитрозо-1-нафтолата кобальта. Последние получили путем двукратной экстракции 2-нитрозо-1-нафтолатного комплекса кобальта из растворов стандартных образцов стали с известным содержанием определяемого металла. Результаты измерений сведены в таблицу:

c_0 , мкг/10 мл СНСl ₃	A	c_0 , мкг/10 мл СНСl ₃	A
1	0,170	6	0,633
2	0,275	7	0,697
3	0,331	8	0,795
4	0,454	9	0,908
5	0,515	10	0,990

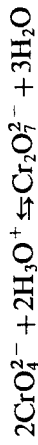
Какую информацию и какие характеристики можно получить из приведенных в таблице данных? *Ответ:* а) растворы подчиняются основному закону светопоглощения во всем диапазоне исследуемых концентраций; б) коэффициент чувствительности определения $S = 0,908$ мл·мкг⁻¹; в) молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 5,35 \cdot 10^4$.

12. В таблице приведены молярные коэффициенты поглощения л-нитроанилина (ПНА) и 2,4-динитроанилина (ДНА) при семи длинах волн, а также измеренные в кювете с $l = 1,00$ см при этих длинах волн значения оптических плотностей растворов, содержащего смесь ПНА с концентрацией $1,38 \cdot 10^{-5}$ М и ДНА концентрацией $4,13 \cdot 10^{-5}$ М. Подчиняется ли смесь нитроанилинов принципу аддитивности?

λ , нм	$\epsilon_{\text{ПНА}}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\epsilon_{\text{ДНА}}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	A
325	5210	11470	0,549
330	6315	12690	0,616
338	8480	13280	0,665
350	11650	11220	0,621
368	14590	7420	0,508
380	13790	6860	0,469
390	11430	6320	0,418

Ответ: да.

13. Константа равновесия реакции



равна $4,20 \cdot 10^{14}$. Молярные коэффициенты поглощения форм CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ равны:

λ , нм	$\epsilon_{\text{CrO}_4^{2-}}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
345	$1,84 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$
370	$4,81 \cdot 10^3$	$7,28 \cdot 10^2$
400	$1,88 \cdot 10^3$	$1,89 \cdot 10^2$

Рассчитайте оптические плотности водных растворов дихромата калия ($l = 1,00$ см) в буферном растворе, имеющем рН 5,60, при указанных длинах волн, если общая концентрация дихромата калия в буферном растворе составляет: а) $4,00 \cdot 10^{-4}$ М; б) $3,00 \cdot 10^{-4}$ М; в) $2,00 \cdot 10^{-4}$ М; г) $1,00 \cdot 10^{-4}$ М. *Ответ:*

c	A		
	345 нм	370 нм	400 нм
$4,00 \cdot 10^{-4}$	1,17	2,80	1,08
$3,00 \cdot 10^{-4}$	0,918	2,25	0,873
$2,00 \cdot 10^{-4}$	0,641	1,60	0,622
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,304	0,744	0,288

14. Молярные коэффициенты поглощения кислотной (НА) и основной (A^-) форм бензойной кислоты при $\lambda = 286$ нм равны: $\epsilon_{НА} = 450$, $\epsilon_{A^-} = 50$. Константа диссоциации бензойной кислоты составляет $K_a^0 = 6,30 \cdot 10^{-5}$. Рассчитайте для $\lambda = 286$ нм: а) оптическую плотность $2,00 \cdot 10^{-2}$ М раствора бензойной кислоты в кювете с $l = 1,00$ мм; б) оптическую плотность раствора, полученного разбавлением предыдущего в 100 раз и помещенного в кювету с $l = 10,00$ см. Какова величина относительного отклонения от основного закона светопоглощения при стократном разбавлении раствора? *Ответ:* а) $A = 0,856$; б) $A = 0,560$; в) $\delta = -34,6\%$.

15. Раствор красителя с $\rho K_a = 6,23$ имеет оптическую плотность 0,312 при рН 5,85 и 0,514 при рН 6,85. Какова оптическая плотность этого раствора при рН 6,10? *Ответ:* $A = 0,364$.

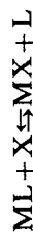
16. Оптическая плотность водного раствора органического реагента НА, помещенного в кювету с $l = 5,00$ мм и имеющего рН 8,40, при длине волны λ равна 0,325. Рассчитайте общую концентрацию органического реагента в растворе, если $K_a^0 \{НА\} = 1,61 \cdot 10^{-8}$, $\epsilon_{НА}^0 = 7,50 \cdot 10^3$, $\epsilon_{A^-}^0 = 1,75 \cdot 10^3$. *Ответ:* $c = 2,25 \cdot 10^{-4}$ М.

17. Водный раствор метилового красного с концентрацией $8,00 \cdot 10^{-5}$ М, помещенный в кювету с $l = 1,00$ см, при $\lambda = 384$ нм имеет оптическую плотность 0,736. Рассчитайте рН водного раствора метилового красного, если: а) константа его кислотной диссоциации $K_a^0 = 8,71 \cdot 10^{-6}$, б) кислотная (НА) и основная (A^-) формы метилового красного при $\lambda = 384$ нм характеризуются молярными коэффициентами поглощения: $\epsilon_{НА} = 6,71 \cdot 10^2$ л·моль $^{-1}$ × см $^{-1}$, $\epsilon_{A^-} = 1,29 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. *Ответ:* рН 5,42.

18. Ион металла M^{2+} образует с лигандом L комплекс ML^{2+} . Определите при длине волны λ оптическую плотность раствора, образовавшегося в результате смешивания равных объемов растворов соли металла ($c_M = 2,00 \cdot 10^{-3}$ М) и лиганда ($c_L = 4,00 \cdot 10^{-2}$ М) и помещенного в кювету с $l = 1,00$ см, если $\epsilon_{M^{2+}}^0 = 0$, $\epsilon_L^0 = 10,0$; $\epsilon_{ML^{2+}}^0 = 3,00 \cdot 10^2$; $\beta_1^0 \{ML^{2+}\} = 2,50 \cdot 10^3$. *Ответ:* $A = 0,484$.

19. Выделенный в твердом виде комплекс ML растворили в воде. Какую оптическую плотность будет иметь $2,00 \cdot 10^{-3}$ М раствор этого комплекса в кювете с $l = 1,00$ см при длине волны λ , если его константа устойчивости $\beta_1^0 = 2,5 \cdot 10^2$, а молярный коэффициент поглощения комплекса при этой длине волны $\epsilon_{ML} = 1,25 \cdot 10^3$? Образующиеся при диссоциации комплекса ионы M^+ и L^- не поглощают электромагнитное излучение при указанной длине волны и не подвергаются в водных растворах заметному протолиту. *Ответ:* $A = 0,670$.

20. Раствор окрашенного комплекса ML обрабатывают раствором лиганда X и в результате обменной реакции



образуется бесцветный комплекс MX. Определите концентрацию лиганда X в растворе, если: а) оптическая плотность раствора окрашенного комплекса ML при длине волны λ в результате обесцвечивания снижается с 0,810 до 0,324; б) константы устойчивости комплексов ML и MX равны $5,0 \cdot 10^5$ и $5,0 \cdot 10^6$, соответственно; в) $\epsilon \{ML\} = 7,20 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. *Ответ:* $c_X = 9,63 \cdot 10^{-5}$ М.

21. Оптическая плотность $1,00 \cdot 10^{-3}$ М раствора вещества X в кювете с $l = 5,00$ мм при некоторой длине волны λ равна 0,250. Оптическая плотность эквимольного раствора вещества Y, измеренная в тех же условиях, в два раза больше. Вещества X и Y реагируют с образованием продукта Z, который поглощает электромагнитное излучение при той же длине волны. Константа равновесия реакции



равна $6,67 \cdot 10^7$. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения продукта реакции Z при длине волны λ , если известно, что оптическая плотность раствора, полученного смешением равных объемов вышеуказанных растворов веществ X и Y, в кювете с $l = 5,00$ мм при этой длине волны равна 0,825. *Ответ:* $\epsilon \{Z\} = 7000$.

22. Ион металла образует с органическим реагентом воднорастворимый комплекс состава 1:1, имеющий интенсивную полосу поглощения при $\lambda = 550$ нм. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса, если поглощение $1,00 \cdot 10^{-2}$ М раствора реагента при 550 нм в кювете с $l = 3,00$ см равно 0,110, а поглощение раствора $1,00 \cdot 10^{-4}$ М по металлу и $1,00 \cdot 10^{-3}$ М по реагенту в кювете с $l = 1,00$ см при 550 нм равно 0,810. *Ответ:* $\epsilon = 8,1 \cdot 10^3$.

23. При определении кадмия в сточных водах к анализируемому раствору добавляют девятикратный объем органического реагента L с концентрацией $1,00 \cdot 10^{-3}$ М и измеряют поглощение образующегося комплекса CdL_2^{2+} в кюветах с $l = 1,00$ см при $\lambda = 610$ нм. Поглощение раствора, приготовленного смешением раствора соли кадмия, содержащего 2,81 мкг металла в 1 мл, и раствора реагента, оказалось равным 0,150. Поглощение раствора реагента при $\lambda = 610$ нм равно 0,040. Рассчитайте молярные коэффициенты поглощения комплекса кадмия и органического реагента при указанной длине волны. *Ответ:* $\epsilon \{CdL_2^{2+}\} = 4,56 \cdot 10^4$; $\epsilon(L) = 40$.

24. Спектрофотометрический способ определения примеси хлората в перхлорате аммония основан на восстановлении хлората хлорид-ионами до свободного хлора и последующим взаимодействием образовавшегося хлора с бензидином, в результате чего образуется окрашенный продукт, интенсивно поглощающий электро-

магнитное излучение при $\lambda = 438$ нм. Градуировочная функция определения хлорат-ионов имеет вид

$$A_{I=1\text{см}} = -0,186 + 1,17 \cdot 10^3 c,$$

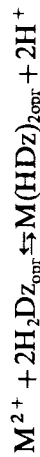
где c — концентрация ClO_3^- -иона, моль/л.

Пробу перхлората аммония массой 6,0000 г растворили в воде, добавили все реагенты, разбавили водой до 100,0 мл и измерили оптическую плотность при 438 нм в кювете с $l = 1,00$ см. Она оказалась равной 0,426. а) Рассчитайте массовую долю (%) хлората аммония в образце; б) чем объяснить, что свободный член градуировочной функции имеет отрицательное значение $-0,186$? *Ответ:* а) $\omega, \% = 8,8 \cdot 10^{-2}$.

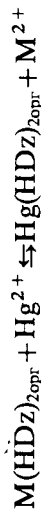
25. Оптическая плотность раствора, содержащего 1,00 мг кофеина $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100,0 мл 0,005 М H_2SO_4 , равна 0,510 при 272 нм в кювете с $l = 1,00$ см.

Навеску растворимого кофе массой 2,5000 г растворили в воде и разбавили до 500 мл. Аликвоту полученного раствора 25,0 мл поместили в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавили 25,0 мл 0,1 М H_2SO_4 , осветлили, а затем разбавили раствор до метки. Оптическая плотность этого раствора, измеренная в тех же условиях, оказалась равной 0,415. Рассчитайте массу кофеина в фунте (453,6 г) растворимого кофе. Мол. масса ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 212,1. *Ответ:* 14,8 г.

26. Определение суммарного содержания тяжелых металлов (Cu, Cd, Pb и др.) в воде спектрофотометрическим методом основано на извлечении их в виде дитизонатных комплексов тетрагидридом углерода



обработки экстракта, свободного от избытка дитизона, солью ртути (II) с целью перевода дитизонатов металлов в дитизонат ртути (II)



и последующего фотометрирования экстракта дитизоната ртути (II) при $\lambda = 485$ нм. Оптическая плотность экстракта дитизоната ртути, полученного в результате обработки 1 л сточной воды, в кювете с $l = 1,00$ см равна 0,275. Стандартный раствор ($V = 1$ л), содержащий 15 мкг меди, как и анализируемую пробу сточной воды, провели через все стадии обработки. Измеренная в тех же условиях оптическая плотность экстракта, полученного при обработке стандартного раствора, оказалась равной 0,482. Каково содержание

тяжелых металлов в сточной воде (ммоль/л)? *Ответ:* $c = 1,35 \cdot 10^{-4}$ ммоль/л.

27. Концентрацию органического вещества X в n -октаное определяют методом УФ-спектроскопии при $\lambda = 250$ нм ($\epsilon_{250} = 1,0 \cdot 10^4$). Фотометрирование растворов проводят на спектрофотометре, имеющем постоянную погрешность измерения по всей шкале пропускания. Какую кювету нужно взять для достижения минимальной погрешности определения органического вещества X в растворе, если концентрация его колеблется в пределах 1 — 4 мкг/мл, а в растворе поряжении аналитика имеются кюветы с $l = 0,10; 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00$ и 5,00 см. Мол. масса (X) 100,0. *Ответ:* $l = 2,00$ см.

28. Для определения меди в гипофосфите натрия рекомендован экстракционно-фотометрический метод, основанный на фотометрировании при $\lambda = 436$ нм хлороформных экстрактов, содержащих диэтилдитиокарбаминат меди ($\epsilon^{436} = 1,28 \cdot 10^4$). Какое минимальное количество меди (мкг) может быть определено указанным способом, если: а) навеску гипофосфита натрия массой 2,5 г переведут в 50,0 мл раствора; б) из аликвоты полученного анализируемого раствора $V_a = 20,0$ мл диэтилдитиокарбаминатный комплекс меди экстрагируют двумя порциями хлороформа, по 5 мл каждая; в) хлороформные экстракты объединяют в мерную колбу вместимостью 25,0 мл и доводят объем раствора в колбе до метки хлороформом; г) раствор фотометрируют в кювете с $l = 5,00$ см при $\lambda = 436$ нм; д) измеряемая спектрофотометром минимальная оптическая плотность, при которой погрешность измерения не превышает 10%, равна 0,020? *Ответ:* $m = 1,2$ мкг.

29. Какую массовую долю меди (%) можно определить дитизонатным способом, если из навески пробы массой 1,0000 г получают 20,0 мл раствора дитизоната меди в CCl_4 и измеряют его оптическую плотность в кювете с $l = 5,00$ см при $\lambda = 550$ нм. Молярный коэффициент поглощения дитизоната меди в CCl_4 при указанной длине волны равен $4,52 \cdot 10^4$, а минимальная оптическая плотность, при которой погрешность измерения не превышает 10%, составляет 0,020. *Ответ:* $\omega, \% = 1 \cdot 10^{-5}$.

30. Образец стали содержит 0,5% кремния. Какую навеску стали (г) следует растворить в 100,0 мл, чтобы, отобрав 25,0 мл этого раствора в колбу на 50,0 мл, получить раствор β -кремнемолибденовой гетерополиокислоты $\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\epsilon = 2,2 \cdot 10^3$ л \times моль $^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 400$ нм), поглощение которого в кювете с $l = 1,00$ см отвлечало бы минимальной погрешности фотометрических измерений ($A_{\text{опт}} = 0,434$)? *Ответ:* $m = 0,2$ г.

31. Концентрацию n -нитроанилина в метаноле определяют спектрофотометрическим методом при $\lambda = 368$ нм ($\epsilon_{368} = 1,46 \cdot 10^4$). Фото-

35. В результате фотометрирования на спектрофотометре раствора органического вещества X (рис. 9.42) с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-5}$ М при $\lambda = 240$ нм ($\epsilon_{240} = 2,60 \cdot 10^4$) и $\lambda = 271$ нм ($\epsilon_{271} = 2,00 \cdot 10^4$) были получены следующие результаты ($l = 1,00$ см):

A_{240} : 0,715; 0,650; 0,590; 0,675; 0,620;
 A_{271} : 0,510; 0,495; 0,500; 0,506; 0,497.

Каждому полученному результату предшествовала процедура настройки спектрофотометра на нужную длину волны. Рассчитайте относительные погрешности определения вещества X при двух длинах волн и объясните, чем вызвано различие относительных погрешностей определения при указанных длинах волн. Какая из длин волн предпочтительнее для целей анализа? *Ответ:* $s_r = 0,07$ (240 нм); $s_r = 0,01$ (271 нм).

36. В результате погрешности, допущенной при градуировке шкалы пропускания спектрофотометра, величина пропускания дистиллированной воды оказалась равной 92%. Измеренное на этом спектрофотометре пропускание анализируемого раствора равно 41,5%. Каково истинное значение пропускания этого раствора? *Ответ:* $T = 45,1\%$.

37. Для некоторого раствора получены следующие значения пропускания T , %: 41,2; 42,0; 41,8; 41,0; 42,5. Рассчитайте относительную погрешность измерения оптической плотности для указанного раствора. *Ответ:* $s_r = 0,017$.

38. Получаемое электролизом вещество А содержит примесь вещества В, имеющего в УФ-спектре полосу поглощения при длине волны λ с молярным коэффициентом поглощения равным 900 ± 80 .

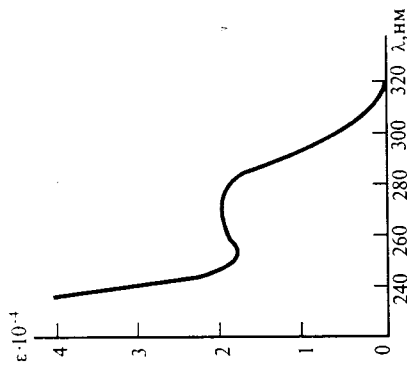


Рис. 9.42. Спектр поглощения органического вещества X

метрирование растворов осуществляют на спектрофотометре, регистрирующем оптические плотности в диапазоне 0,01 — 2,00 и снабженным набором кювет от 0,10 мм до 10,00 см. Рассчитайте интервал определяемых концентраций *n*-нитроанилина (мг/мл) в метаноле, если мол. масса ($C_6H_5N_2O_2$) 138,1. *Ответ:* $c_{\min} = 1 \cdot 10^{-5}$ мг/мл; $c_{\max} = 2$ мг/мл.

32. Концентрацию никеля в анализируемом растворе определяют спектрофотометрическим методом, используя полосу поглощения его воднорастворимого комплекса с диметилглиоксимом при $\lambda = 470$ нм ($\epsilon_{470} = 1,30 \cdot 10^4$). Для определения никеля аликвоту анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, добавляют необходимые реагенты, доводят объем раствора до метки водой и фотометрируют в кюветах с $l = 1,00$ и 3,00 см на спектрофотометре, регистрирующем оптические плотности в интервале 0,01 — 1,00. Оцените диапазон определяемых концентраций никеля в анализируемом растворе (мкг/мл), если для отбора его аликвоты используются пипетки вместимостью 1,00; 2,00; 5,00; 10,00; 15,00 и 25,00 мл. *Ответ:* $c_{\min} = 0,03$ мкг/мл; $c_{\max} = 225$ мкг/мл.

33. Аналитику необходимо определить содержание железа в таллии на уровне $\omega_{\text{масс}}, \% = 1 \cdot 10^{-5}$. Каким минимальным молярным коэффициентом поглощения должно обладать фотометрируемое комплексное соединение железа, если: а) в 50,0 мл раствора переводится навеска анализируемого образца массой не более 3,5 г; б) максимальная толщина кюветы $l = 5,00$ см; в) объем фотометрируемого раствора, необходимого для промывки и заполнения этой кюветы, составляет 25,0 мл; г) аликвота анализируемого раствора, требуемая для приготовления такого количества фотометрируемого раствора, не может превышать 15,0 мл; д) минимальное значение оптической плотности, регистрируемое спектрофотометром, составляет 0,020. Мол. масса (Fe) 55,85. *Ответ:* $\epsilon = 5,3 \cdot 10^4$.

34. Для определения железа в концентрированной соляной кислоте используется реакция переведения его в ферроин-иодид, экстрагируемый хлороформом. Хлороформный экстракт фотометрируют в кювете с $l = 1,00$ см при $\lambda = 520$ нм. Молярный коэффициент поглощения ферроин-иодида в хлороформе при $\lambda = 520$ нм равен $1,15 \cdot 10^4$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$. Рассчитайте аликвоту концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см 3), необходимую для анализа, если: а) объем хлороформа для экстракции ферроин-иодида равен 10,0 мл; б) оптимальный диапазон оптических плотностей, измеряемых спектрофотометром, составляет 0,1 — 1,7; в) массовая доля железа в соляной кислоте $\omega, \% \approx 1 \cdot 10^{-5}$. *Ответ:* $V_{a,\min} = 40$ мл; $V_{a,\max} = 700$ мл.

Рассчитайте концентрацию вещества В в веществе А, если при длине волны λ пропускание пробы в кювете с $l=5,00$ см составляет 45,0%, а вещество А при этой длине волны не поглощает. Оцените максимальную погрешность (относительную и абсолютную) определения вещества В, если погрешность измерения пропускания ΔT , % = $\pm 1,0$, а отклонение толщины кюветы от номинального значения не превышает 0,5 мм. *Ответ:* $c=8 \cdot 10^{-5}$ М; $\Delta c=1 \cdot 10^{-5}$ М; $\Delta c/c=0,13$.

39. Как изменится относительная погрешность фотометрических измерений, если при фотометрировании раствора с оптической плотностью $A=2,00$ обычный (абсолютный) способ измерения заменить дифференциальным, взяв в качестве раствора сравнения раствор с оптической плотностью 1,90? Погрешности измерения по шкале пропускания при обычном и дифференциальном способах принять равной 0,5%. *Ответ:* при обычном способе измерений $s_r=0,11$; при дифференциальном способе измерений $s_r=0,0014$.

40. Для выбора оптимальной концентрации раствора сравнения при определении титана в виде пероксидного комплекса приготовили серию стандартных растворов с концентрацией титана от 0,03 до 0,21 мг/мл ($\Delta c=c_i - c_{i-1}=0,03$ мг/мл). При $\lambda=425$ нм ($l=1,00$ см) измеряли оптические плотности каждого раствора c_i относительно предыдущего c_{i-1} .

c_{i-1}	c_i	$A_{отн}$
0	0,03	0,456
0,03	0,06	0,458
0,06	0,09	0,446
0,09	0,12	0,428
0,12	0,15	0,405
0,15	0,18	0,337
0,18	0,21	0,262

Выберите оптимальную концентрацию раствора сравнения. *Ответ:* $c_0=0,15$ мг/мл.

41. Для дифференциального фотометрического определения содержания антрацена в бензоле приготовили серию из 40 растворов с концентрациями от 2,5 до 100 мг/л с $\Delta c=2,5$ мг/л. При фотометрических измерениях относительно различных растворов сравнения (c_{i-1}) для различных диапазонов концентраций ($c_i - c_{i-1}$) найдены углы наклонов (k) градуировочных графиков:

Диапазон концентраций, мг/л	k , л/мг	Диапазон концентраций, мг/л	k , л/мг
0 ÷ 10	0,046	50 ÷ 60	0,020
10 ÷ 20	0,044	60 ÷ 70	0,015
20 ÷ 30	0,039	70 ÷ 80	0,014
30 ÷ 40	0,031	80 ÷ 90	0,012
40 ÷ 50	0,027	90 ÷ 100	0,011

Выберите оптимальную концентрацию раствора сравнения. Объясните уменьшение угла наклона градуировочных графиков с увеличением концентрации антрацена в растворе сравнения. *Ответ:* $c_0=40$ мг/мл.

42. Анализированный раствор содержит марганцовую кислоту, интенсивно поглощающую при $\lambda=528$ нм: $\epsilon=2,9 \cdot 10^3$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$. Оптическая плотность этого раствора, измеренная относительно воды, при $\lambda=528$ нм равна $A=2,25$. Какое количество марганца должен содержать раствор сравнения ($V=100,0$ мл) в виде марганцовой кислоты, чтобы оптическая плотность анализируемого раствора относительно раствора сравнения при указанной длине волны оказалась равной 0,400? Мол. масса (Mn) 54,94. *Ответ:* $m=3,50$ мг.

43. Содержание антрацена в растворе определяли по его поглощению при $\lambda=253$ нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35,0 мг/л антрацена, равна $A_{ст}=0,412$. У анализируемого раствора эта величина равна $A_{ан}=0,396$. В кювете сравнения в обоих случаях находился раствор с содержанием антрацена 30,0 мг/л. Вычислите концентрацию (мг/л) антрацена в анализируемом растворе. *Ответ:* $c=34,8$ мг/л.

44. Относительная оптическая плотность моносульфосалицилатного комплекса железа при $\lambda=510$ нм в кювете с $l=5,00$ см равна 0,225. Раствор сравнения содержал 0,050 мг железа в объеме 50,0 мл. Определите концентрацию железа (мг/л) в растворе, если молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda=510$ нм равен $\epsilon=1,8 \cdot 10^3$ л · моль $^{-1}$ · см $^{-1}$. *Ответ:* $c=2,40$ мг/л.

45. Для определения циркония в сплаве растворили навеску массой 0,2000 г и полученный раствор разбавили до 100,0 мл. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл отобрали 2,00 мл исследуемого раствора, добавили раствор цирконина и довели объем раствора в колбе до метки водой. Оптическая плотность этого раствора при $\lambda=610$ нм относительно раствора сравнения, содержащего 1,00 мг циркония в 50,0 мл, равна 0,380. Оптические плотности стандартных растворов, содержащих в 50,0 мл 1,25; 1,50; 1,75 и 2,00 мг циркония, оказались соответственно равными 0,300; 0,350; 0,410; 0,465. Рассчитайте содержание циркония в сплаве. *Ответ:* ω % = 65,5.

46. В пять мерных колб вместимостью 250,0 мл поместили 8,00; 9,00; 10,00; 11,00; 12,00 мл стандартного раствора, содержащего 1,25 мг/мл марганца, и окислили марганец до перманганата. Относительно третьего раствора измерили оптические плотности остальных растворов и получили следующие результаты:

$V_{\text{ст}}$, мл	8,00	9,00	11,00	12,00
$A_{\text{отн}}$	-0,395	-0,201	0,198	0,405

Навеску руды массой 0,4000 г растворили и раствор разбавили до 1 л. В 50,0 мл фильтрата марганец окислили до перманганата и раствор разбавили до 250 мл. Измерили относительную оптическую плотность полученного раствора как описано выше и получили значение $A_{\text{отн}} = -0,050$. Рассчитайте массовую долю (%) марганца в руде. *Ответ:* ω , % = 61.

47. Для определения марганца навеску стали массой 0,1000 г растворили и после обработки персульфатом аммония получили 50,0 мл раствора. Оптическая плотность полученного раствора, измеренная относительно раствора сравнения, содержащего в 50,0 мл 10,00 мл стандартного раствора KMnO_4 ($T_{\text{кмно}_4} = 0,00125$ г/мл), составила -0,250. Оптические плотности растворов, содержащих в 50,0 мл 6,00; 7,00; 8,00 и 9,00 мл стандартного раствора KMnO_4 , измеренные относительно того же раствора сравнения, равны -0,900; -0,680; -0,450; -0,230, соответственно. Рассчитайте содержание марганца в стали. *Ответ:* ω , % = 3,68.

48. Определение кобальта в растворе в виде его комплекса с нитрозо-Р-солью проводили дифференциальным методом добавок. С этой целью в три одинаковые мерные колбы прибавили: в первую — 10,0 мл анализируемого раствора, во вторую — 15,00 мл анализируемого раствора, в третью — 15,00 мл анализируемого раствора и 5,00 мл стандартного раствора хлорида кобальта с концентрацией $c_{\text{Co}} = 2,00 \cdot 10^{-4}$ М. После проведения фотометрической реакции растворы во второй и третьей колбах фотометрировали относительно раствора в первой колбе. Относительные оптические плотности растворов во второй и третьей колбах оказались равными 0,480 и 0,720 нм. Рассчитайте массу кобальта в анализируемом растворе (мг), если его объем составляет 100,0 мл. Мол. масса (Co) 58,93. *Ответ:* $m = 2,36$ мг.

49. Раствор пикрата натрия (0,100 М) имеет оптическую плотность 0,279, обусловленную поглощением пикрат-иона; 0,300 М раствор пикриновой кислоты, помещенный в ту же кювету, что и в предыдущем измерении, при той же длине волны имеет оптическую плотность $A = 0,531$. Рассчитайте константу диссоциации пикриновой кислоты, учитывая, что молекулярная форма не поглощает в условиях измерения. *Ответ:* $K_a = 0,33$.

50. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности при $\lambda = 403$ нм в кювете с $l = 1,00$ см серии растворов акридина (L) с концентрацией $c_B = 2,00 \cdot 10^{-4}$ М при различных значениях pH. Ионная сила растворов поддерживалась равной 0,01, а температура 20 °С. Какую информацию можно получить из приведенных в таблице результатов измерений?

pH	A	pH	A
1,20	0,608	5,68	0,299
1,60	0,607	5,89	0,235
2,04	0,609	6,10	0,170
4,85	0,523	6,30	0,125
5,08	0,474	8,95	0,024
5,27	0,429	9,80	0,025
5,47	0,367	10,40	0,026

Ответ: $\epsilon_{403}(\text{HL}^+) = (3,04 \pm 0,01) \cdot 10^3$; $\epsilon_{403}(L) = (1,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$; $pK_a = 5,62 \pm 0,01$.

51. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности при $\lambda = 270$ нм раствора 4-метилпиноксима (H_2L) с концентрацией $c_{\text{H}_2L} = 7,95 \cdot 10^{-5}$ М при различных значениях pH ($l = 1,00$ см, ионная сила $I = 0,1$):

pH	A	pH	A
8,45	0,090	11,19	0,429
8,84	0,091	11,37	0,460
9,28	0,090	11,50	0,461
9,55	0,089	11,60	0,460
9,85	0,140	11,75	0,494
10,00	0,172	11,90	0,531
10,13	0,203	12,00	0,553
10,25	0,225	12,15	0,585
10,37	0,249	12,28	0,610
10,50	0,279	12,40	0,640
10,70	0,322	12,52	0,670
10,85	0,360	12,70	0,671
11,10	0,405	12,95	0,671

Как, используя данные таблицы: а) оценить численные значения констант диссоциации диоксима K_{a1} и K_{a2} ; б) определить молярные коэффициенты поглощения форм H_2L и L^{2-} при $\lambda = 270$ нм? *Ответ:*

$pK_{a1} = 10,5 \pm 0,1$; $pK_{a2} = 12,0 \pm 0,3$; $\epsilon_{270}(H_2L) = (7,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$; $\epsilon_{270}(L^{2-}) = (8,44 \pm 0,02) \cdot 10^3$.

52. В таблице представлены результаты спектрофотометрических измерений при $\lambda = 330$ нм в кювете с $l = 1,00$ см растворов 2,4-динитрозорезорцина (H_2L) с концентрацией $c = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М с разными pH:

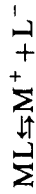
pH	A	pH	A
1,50	0,155	6,29	0,440
2,25	0,145	6,50	0,439
2,80	0,150	6,75	0,440
3,23	0,151	6,90	0,458
3,85	0,194	7,27	0,540
4,28	0,258	7,58	0,602
4,58	0,301	7,97	0,681
4,85	0,336	8,39	0,767
5,12	0,375	8,96	0,841
5,38	0,412	9,38	0,838
5,53	0,430	10,40	0,841
5,70	0,440	11,25	0,840
5,93	0,441	12,08	0,839

Какую информацию можно извлечь из представленных в таблице результатов? Как это сделать? *Ответ:* $pK_{a1} = 4,54 \pm 0,08$; $pK_{a2} = 7,76 \pm 0,04$; $\epsilon_{330}(H_2L) = (5,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$; $\epsilon_{330}(HL^-) = (1,467 \pm 0,004) \cdot 10^4$; $\epsilon_{330}(L^{2-}) = (2,800 \pm 0,005) \cdot 10^4$.

53. Молярные коэффициенты поглощения молекулярной (H_2L) и однократно ионизированной (HL^-) форм салициловой кислоты при $\lambda = 320$ нм равны $\epsilon_{320}^{H_2L} = 1,70 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹; $\epsilon_{320}^{HL^-} = 7,50 \cdot 10^2$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. Оптическая плотность насыщенного водного раствора салициловой кислоты при pH 3,30 в кювете с $l = 0,25$ мм при $\lambda = 320$ нм составляет $A^{320} = 0,492$. Рассчитайте растворимость молекулярной формы салициловой кислоты, если константы кислотности ее равны $pK_{a1}^0 = 2,97$; $pK_{a2}^0 = 13,4$. *Ответ:* $s_0 = 5,96 \cdot 10^{-3}$ М.

54. Оптическая плотность насыщенного раствора бензойной кислоты при pH 4,00, $\lambda = 286$ нм и $l = 1,00$ мм равна $A = 0,823$. Рассчитайте произведение растворимости бензойной кислоты, если молярные коэффициенты поглощения кислотной и основной форм при $\lambda = 286$ нм равны 450 и 50 л · моль⁻¹ · см⁻¹, соответственно, а растворимость бензойной кислоты в воде при pH 4,00 составляет 0,340 г в 100,0 мл. Мол. масса (C_6H_5COOH) 122,12. *Ответ:* $K_s = 1,07 \cdot 10^{-6}$.

55. Молярный коэффициент поглощения комплексного соединения ML при длине волны λ составляет $\epsilon_{ML}^{\lambda} = 9,00 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. В водном растворе комплекс ML диссоциирует



Ионы M^+ и L^- не поглощают электромагнитное излучение с длиной волны λ . Рассчитайте константу устойчивости этого комплекса, если оптическая плотность 0,100 М раствора его в 1,00 см кювете при длине волны λ равна $A^{\lambda} = 0,542$. *Ответ:* $\beta_1 = 1,66 \cdot 10^2$.

56. Ион Ni(II) образует с реагентом В хелат состава $NiVB^{2+}$, поглощающий электромагнитное излучение с $\lambda = 395$ нм. Ионы Ni(II) и молекулы органического реагента В не обладают заметным поглощением при этой длине волны. Если в растворе присутствует 10-кратный избыток В по отношению к иону никеля, оптическая плотность такого раствора зависит только от концентрации иона металла. Какие количественные характеристики можно получить из результатов эксперимента, приведенных в таблице?

$\epsilon_{Ni, M}^{\lambda=395 \text{ нм}}$	$c_{B, M}$	$A^{\lambda=395 \text{ нм}} (l=1,00 \text{ см})$
$2,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	0,765
$2,50 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	0,360

Ответ: $\epsilon(NiVB^{2+}) = 3,06 \cdot 10^3$; $\beta_1 = 1,0 \cdot 10^3$.

57. Оптическая плотность раствора, содержащего $2,30 \cdot 10^{-4}$ М цинка и $8,60 \cdot 10^{-3}$ М лиганда L, при $\lambda = 480$ нм равна $A = 0,690$ ($l = 1,00$ см). Оптическая плотность раствора, содержащего $2,30 \cdot 10^{-4}$ М цинка и $5,00 \cdot 10^{-4}$ М лиганда L, в тех же условиях равна $A = 0,540$. При указанной длине волны поглощает только комплекс ZnL . Рассчитайте константу устойчивости комплекса. *Ответ:* $\beta_1 = 1,13 \cdot 10^4$.

58. Ион металла M^+ образует с лигандом L^- комплекс состава ML, поглощающий электромагнитное излучение с длиной волны λ , причем $\epsilon_M^{\lambda} = \epsilon_L^{\lambda} = 0$. При указанной длине волны оптическая плотность раствора 1,00 М по металлу и $5,00 \cdot 10^{-4}$ М по лиганду в точности соответствует оптической плотности раствора, у которого $c(M^+) = c(L^-) = 5,00 \cdot 10^{-3}$ М. Рассчитайте константу устойчивости образующегося комплекса. *Ответ:* $\beta_1 = 25$.

59. Молярные коэффициенты поглощения метмиоглобина (Mb) и его комплекса (S) с азид-ионом N_3^- в буферном растворе следующие:

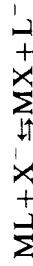
λ , нм	490	540
ϵ (Mб), л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	$8,50 \cdot 10^3$	$5,86 \cdot 10^3$
ϵ (S), л · моль ⁻¹ · см ⁻¹	$7,44 \cdot 10^3$	$1,028 \cdot 10^4$

Раствор, содержащий равновесную смесь Mb и S в кювете с $l=1,00$ см имеет оптическую плотность, равную

λ , нм	490	540
A	0,656	0,716

Рассчитайте константу равновесия реакции $Mb + N_3^- \rightleftharpoons S$, если общая концентрация N_3^- -иона в растворе равна $1,05 \cdot 10^{-4}$ М. Ответ: $K=2,8 \cdot 10^4$.

60. Ион M^+ образует с лигандом L^- комплекс состава ML , обладающий интенсивным поглощением при $\lambda=530$ нм ($\epsilon^{530}=5,25 \cdot 10^4$ л · моль⁻¹ · см⁻¹). Оптическая плотность раствора с эквивалентными концентрациями ионов M^+ и L^- $c\{M^+\}=c\{L^-\}=1,00 \cdot 10^{-5}$ М в кювете с $l=3,00$ см составляет $A^{530}=0,602$. При добавлении к этому раствору иона X^- в той же концентрации $c\{X^-\}=1,00 \cdot 10^{-5}$ М наблюдается уменьшение оптической плотности раствора до значения $A^{530}=0,442$ ($l=3,00$ см), связанное с образованием бесцветного комплекса MX



Используя результаты фотометрических измерений, рассчитайте значение константы устойчивости бесцветного комплекса MX , полагая $\epsilon_M^{530}=\epsilon_L^{530}=\epsilon_X^{530}=0$. Ответ: $\beta_1(MX)=1,25 \cdot 10^5$.

61. Ионы $Co(II)$ взаимодействуют с 2,4-динитрозорезорцином (H_2L), образуя анионные трис-комплексы $Co(HL)_3^-$, обладающие интенсивным поглощением при $\lambda=400$ нм. Используя данные в приведенной ниже таблице, рассчитайте: а) константу равновесия реакции Co^{2+} с 2,4-динитрозорезорцином



б) константу устойчивости трис-комплекса, если константы диссоциации 2,4-динитрозорезорцина составляют ($I=0,05$) $K_{a1}=3,02 \cdot 10^{-5}$, $K_{a2}=1,41 \cdot 10^{-8}$.

$c_{Co}=2,00 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{H_2L}=4,00 \cdot 10^{-4}$ М; $I=0,05$ (NaNO ₃); $\lambda=400$ нм; $l=1,00$ см			
pH	A	pH	A
2,02	0,111	2,42	0,427
2,07	0,149	2,50	0,480
2,10	0,175	2,60	0,520
2,14	0,201	2,80	0,563
2,21	0,255	3,00	0,574
2,26	0,299	3,15	0,581
2,30	0,332	3,40	0,580
2,35	0,371	3,63	0,579
2,38	0,397	3,85	0,580

Ответ: а) $lgK=3,54$; б) $lg\beta_3=17,10$.

62. Для определения состава комплекса $Fe(II)$ с 1-нитрозо-2-нафтолом методом наклонов приготовили две серии растворов. В I серии концентрация железа поддерживалась постоянной, а концентрация 1-нитрозо-2-нафтола была переменной. Во II серии концентрация 1-нитрозо-2-нафтола была неизменной, а концентрация железа изменялась. Постоянные концентрации компонентов (железа в I серии и 1-нитрозо-2-нафтола во II серии) и кислотность растворов в обеих сериях были одинаковы. Приготовленные растворы экстрагировали изоамиловым спиртом и измеряли светопоглощение экстракта в одних и тех же условиях. Результаты измерения светопоглощения приведены в таблице:

I серия $c_{Fe} = const$		II серия $c_{HL} = const$	
c_{HL} , М	A	c_{Fe} , М	A
$4,30 \cdot 10^{-6}$	0,095	$1,40 \cdot 10^{-6}$	0,100
$8,60 \cdot 10^{-6}$	0,196	$2,90 \cdot 10^{-6}$	0,220
$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,296	$4,30 \cdot 10^{-6}$	0,320
$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,390	$5,70 \cdot 10^{-6}$	0,410

Пользуясь этими данными, определите соотношение компонентов в комплексе железа с 1-нитрозо-2-нафтолом. Ответ: $Fe:L=1:1$.

63. В приведенной ниже таблице представлены результаты изучения состава комплекса $Zn(II)$ с красителем ксиленовым оранжевым H_6L . Условия проведения экспериментов при получении обеих серий результатов одинаковы: $\lambda=570$ нм; $l=1,00$ см; $pH=$

= 5,80. Оптическую плотность исследуемого раствора измеряли относительно раствора сравнения, содержащего краситель в концентрации, равной концентрации его в исследуемом растворе. Определите соотношение компонентов в комплексе.

$c_{Zn} = 2,14 \cdot 10^{-5}$ М		$c_{H_2L} = 2,14 \cdot 10^{-5}$ М	
c_{H_2L} , М	A	c_{Zn} , М	A
$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,123	$5,0 \cdot 10^{-6}$	0,100
$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,197	$8,0 \cdot 10^{-6}$	0,175
$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,270	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,245
$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,340	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,317
$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,414	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,390

Ответ: Zn : H₆L = 1 : 1.

64. В таблице приведены результаты измерений оптической плотности растворов, содержащих комплексы Fe(III) с тайроном (двуназриевая соль 1,2-доксибензол-3,5-дисульфокислоты) голубого и пурпурного цвета. Голубой комплекс ($\lambda_{\max} = 620$ нм) образуется при pH < 5,6, а пурпурный ($\lambda_{\max} = 560$ нм) — при 5,7 < pH < 6,9. Используя данные таблицы, определите соотношение компонентов в голубом и пурпурном комплексах.

Голубой комплекс, $\lambda_{\max} = 620$ нм (pH 4,00)			
$c_{Fe} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М		$c_{H_2L} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М	
c_{H_2L} , М	A	c_{Fe} , М	A
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,019	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,040
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,053	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,070
$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,084	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,103
$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,116	$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,145
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,148	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,167
$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,180	$1,20 \cdot 10^{-4}$	0,201

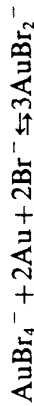
Пурпурный комплекс, $\lambda_{\max} = 560$ нм (pH 6,00)			
$c_{Fe} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М		$c_{H_2L} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М	
c_{H_2L} , М	A	c_{Fe} , М	A
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,026	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,037
$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,045	$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,084
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,068	$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,124

Продолжение табл.

Пурпурный комплекс, $\lambda_{\max} = 560$ нм (pH 6,00)			
$c_{Fe} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М		$c_{H_2L} = 3,00 \cdot 10^{-5}$ М	
c_{H_2L} , М	A	c_{Fe} , М	A
$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,113	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,163
$6,50 \cdot 10^{-5}$	0,129	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,245
$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,153		
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,174		

Ответ: голубой комплекс — Fe²⁺ : H₂L²⁻ = 1 : 1; пурпурный комплекс — Fe³⁺ : H₂L²⁻ = 1 : 2.

65. Раствор $3,20 \cdot 10^{-4}$ М по AuBr₄⁻ и 0,4 М по HBr, длительное время находившийся в контакте с золотой пластинкой, имеет оптическую плотность A = 0,445 при $\lambda = 382$ нм (l = 1,00 см). Рассчитайте константу равновесия окислительно-восстановительной реакции



и равновесные концентрации AuBr₄⁻ и AuBr₂⁻ в вышеуказанном растворе, если оптическая плотность раствора $8,54 \cdot 10^{-5}$ М по AuBr₄⁻ и 0,4 М по HBr в кювете с l = 1,00 см при $\lambda = 382$ нм равна 0,410, а раствор AuBr₂⁻ при этой длине волны не поглощает. Какое влияние будет оказывать ионная сила раствора на значение константы равновесия окислительно-восстановительной реакции? Ответ: K = $2,14 \cdot 10^{-5}$; от ионной силы практически не зависит; [AuBr₄⁻] = $9,27 \cdot 10^{-5}$ М; [AuBr₂⁻] = $6,82 \cdot 10^{-4}$ М.

66. Ионы меди образуют с сульфосалициловой кислотой при pH 5,00 комплекс, поглощающий электромагнитное излучение при $\lambda = 700$ нм. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности изомольярных растворов, содержащих хлорид меди и сульфосалициловую кислоту c(Cu²⁺) + c(H₂L⁻) = 0,045 М, при $\lambda = 700$ нм в кювете с l = 1,00 см, скорректированные на поглощение несвязанных в комплекс ионов меди:

c_{H_2L}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔA	0,107	0,221	0,328	0,410	0,435	0,407	0,321	0,219	0,105

Определите состав и реальную константу устойчивости сульфосалицилатного комплекса меди, если $K_{a1}^0(H_2L^-) = 3,10 \cdot 10^{-3}$; $K_{a2}^0(H_2L^-) = 2,00 \cdot 10^{-12}$. Ответ: Cu²⁺ : HL²⁻ = 1 : 1; lgβ₁(CuHL) = $3,1 \pm 0,4$.

67. При определении состава комплекса, образующегося при взаимодействии Fe^{2+} с 1,10-фенантролином, в кювете с $l=1,00$ см при $\lambda=512$ нм были измерены оптические плотности серии изоляционных растворов $c_{\text{Fe}} + c_L = 2,74 \cdot 10^{-4}$ М и получены следующие результаты:

α_{Fe}	A	α_{Fe}	A
0,08	0,231	0,45	0,531
0,12	0,346	0,56	0,422
0,17	0,491	0,65	0,334
0,22	0,632	0,75	0,241
0,28	0,691	0,83	0,162
0,36	0,615	0,91	0,087

Какова формула образующегося комплекса? Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса. *Ответ:* FeL_3^{2+} ; $\epsilon = 1,05 \cdot 10^4$.

68. Для определения состава комплекса In(III) с ализарином $\text{S} (\text{H}_2\text{L}^-)$ измеряли оптическую плотность серии растворов, приготовленных смешиванием эквимольных $(1,00 \cdot 10^{-3}$ М) растворов хлорида индия и ализарина S в различных соотношениях, с последующим разбавлением их до 50,0 мл аммонийно-ацетатным буфером (рН 6,00). Результаты измерений, скорректированные на поглощение незакомплексованного ализарина S , представлены в таблице:

$V_{\text{H}_2\text{L}^-}$, мл	V_{In} , мл	$\Delta A^{\lambda=553 \text{ нм}}$ ($l=1,00$ см)	$V_{\text{H}_2\text{L}^-}$, мл	V_{In} , мл	$\Delta A^{\lambda=553 \text{ нм}}$ ($l=1,00$ см)
0	4,00	0	3,00	1,00	0,528
0,50	3,50	0,106	3,20	0,80	0,403
1,00	3,00	0,211	3,50	0,50	0,302
1,50	2,50	0,317	3,75	0,25	0,174
2,00	2,00	0,430	4,00	0	0
2,50	1,50	0,528			

Каков состав комплекса индия с ализарином S ? Рассчитайте значение молярного коэффициента поглощения комплекса. *Ответ:* $\text{In} : \text{H}_2\text{L}^- = 1 : 2$; $\epsilon = (1,06 \pm 0,01) \cdot 10^4$.

69. Ион Cd(II) образует с анионом органической кислоты HA ($K_a^0 = 5,62 \cdot 10^{-8}$) комплекс, обладающий интенсивным поглощением при $\lambda=440$ нм. В таблице приведены оптические плотности ($\lambda=440$ нм, $l=1,00$ см) растворов с постоянной концентрацией ионов

кадмия $c_{\text{Cd}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$ М и переменной концентрации кислоты HA при рН 5,25 и $I=0,05$:

c_{HA} , М	A	c_{HA} , М	A
$5,00 \cdot 10^{-6}$	0,085	$6,00 \cdot 10^{-5}$	0,755
$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,160	$7,00 \cdot 10^{-5}$	0,796
$2,00 \cdot 10^{-5}$	0,321	$8,00 \cdot 10^{-5}$	0,800
$3,00 \cdot 10^{-5}$	0,475	$9,00 \cdot 10^{-5}$	0,798
$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,599	$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,802
$5,00 \cdot 10^{-5}$	0,695	$1,10 \cdot 10^{-4}$	0,800

Используя данные таблицы: а) определите состав комплекса; б) значение его молярного коэффициента поглощения; в) константу устойчивости комплекса. *Ответ:* а) $\text{Cd}^{2+} : \text{A}^- = 1 : 1$; б) $\epsilon(\text{CdA}^+) = (1,60 \pm 0,06) \cdot 10^4$; в) $\lg \beta = 8,5 \pm 0,2$.

70. Ион Fe(III) образует с тайроном (двуатриевая соль 1,2-диоксibenзол-3,5-дисульфокислоты, H_2L^{2-}) в щелочной среде комплекс красного цвета, поглощающий электромагнитное излучение с $\lambda=480$ нм. В таблице приведены результаты измерения оптической плотности ($l=1,00$ см при $\lambda=480$ нм) растворов с постоянной концентрацией ионов железа $c_{\text{Fe}} = 1,20 \cdot 10^{-4}$ М и переменной концентрацией тайрона (рН растворов поддерживали на уровне 9,60):

$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}$, М	A	$c_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}$, М	A
$4,20 \cdot 10^{-5}$	0,077	$5,32 \cdot 10^{-4}$	0,627
$1,00 \cdot 10^{-4}$	0,190	$6,16 \cdot 10^{-4}$	0,652
$1,56 \cdot 10^{-4}$	0,295	$7,46 \cdot 10^{-4}$	0,681
$1,98 \cdot 10^{-4}$	0,370	$8,66 \cdot 10^{-4}$	0,686
$3,22 \cdot 10^{-4}$	0,484	$9,79 \cdot 10^{-4}$	0,691
$4,06 \cdot 10^{-4}$	0,560	$1,08 \cdot 10^{-3}$	0,691

Какие сведения о комплексе можно извлечь из полученных результатов? Каким образом это можно сделать? *Ответ:* $\text{Fe}^{3+} : \text{H}_2\text{L}^{2-} = 1 : 3$, $\epsilon = (5,73 \pm 0,06) \cdot 10^3$; $\lg \beta_3 = 12,4 \pm 0,3$.

71. На основании приведенных результатов измерения оптических плотностей растворов чистых веществ А и В известной концентрации выберите длины волн для фотометрического анализа их смеси по методу Фирордта.

λ , нм	Оптическая плотность	
	$c_A = 4,50 \cdot 10^{-4}$ М	$c_B = 2,50 \cdot 10^{-4}$ М
390	0,004	0,001
410	0,045	0,004
430	0,157	0,023
450	0,306	0,050
470	0,450	0,090
490	0,495	0,145
510	0,450	0,250
530	0,338	0,503
540	0,292	0,360
550	0,243	0,335
570	0,158	0,200
590	0,081	0,085
610	0,027	0,022
630	0,005	0,003

Ответ: $\lambda_1 = 470$ нм; $\lambda_2 = 530$ нм.

72. Спектры поглощения водных растворов комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1,10-фенантролином имеют изобестическую точку при $\lambda = 396$ нм с $\varepsilon = 3,40 \cdot 10^3$. При $\lambda = 450$ нм для комплексов Fe(II) и Fe(III) $\varepsilon = 8,62 \cdot 10^3$ и $\varepsilon = 1,31 \cdot 10^3$, соответственно. К исследуемому раствору, содержащему Fe(II) и Fe(III), добавили 1,10-фенантролин и измерили его оптические плотности при $\lambda = 396$ и 450 нм. Они оказались одинаковыми. Каково отношение концентраций Fe(II) и Fe(III) в этом растворе? Ответ: $c_{Fe(II)}/c_{Fe(III)} = 0,40$.

73. Для приготовления стандартных растворов Ti(IV) и V(V) навеску стали, не содержащей указанных элементов, растворили в азотной кислоте и раствор разбавили до 100,0 мл. В первую мерную колбу вместимостью 50,0 мл отобрали 10,00 мл полученного раствора, 5,00 мл раствора, содержащего 2,5 мг/мл Ti(IV), пероксид водорода и довели водой до метки. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты кроме пероксида водорода, равна 0,435 при $\lambda = 415$ нм и 0,246 при $\lambda = 455$ нм ($l = 1,00$ см). Во вторую колбу вместимостью 50,0 мл поместили 10,00 мл раствора стали, 5,00 мл раствора, содержащего 0,80 мг/мл V(V), пероксид водорода и довели до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты кроме пероксида водорода, равна 0,251 при $\lambda = 415$ нм и 0,377 при $\lambda = 455$ нм ($l = 1,00$ см). Из 0,2500 г стали, содержащей Ti и V, приготовили 100,0 мл раствора. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл ввели 10,00 мл

анализируемого раствора, добавили пероксид водорода, азотную кислоту и довели водой до метки. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты кроме пероксида водорода, равна 0,450 при 415 нм и 0,555 при 455 нм. Рассчитайте массовые доли (%) Ti и V в стали. Ответ: $\omega_{Ti}, \% = 14,8$; $\omega_V, \% = 20,4$.

74. Фурурол при конденсации с анилином образует соединение красного цвета: $\varepsilon_{518} = 6,20 \cdot 10^4$. Фурурол и его производные при конденсации с бензидином образуют соединения желтого цвета с $\varepsilon_{413} = 2,00 \cdot 10^2$ (фурурол) и $\varepsilon_{413} = 1,00 \cdot 10^3$ (метилфурурол и другие производные). Для анализа взяли 250 мл сточной воды производства пластмасс, отогнали фурурол и его производные в мерную колбу вместимостью 500 мл и довели объем водой до метки. К 5,00 мл этого раствора добавили смесь реактивов, содержащую анилин, и разбавили водой до 20,0 мл. Оптическая плотность этого раствора при $\lambda = 518$ нм ($l = 1,00$ см) равна 0,410. К другой аликовте объемом 50,0 мл добавили солянокислый раствор бензидина и разбавили до 100,0 мл водой. Оптическая плотность полученного раствора при $\lambda = 413$ нм равна 0,350 ($l = 5,00$ см). Рассчитайте концентрацию (мг/л) фурурола и его производных в расчете на метилфурурол в пробе воды. Мол. масса: (C_4H_9OCHO) 96,09; $((C_6H_5)_2C_4H_2OCHO)$ 110,12. Ответ: $c_{фур} = 5,1$ мг/л; $c_{афур} = 29,7$ мг/л.

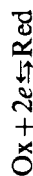
75. В растворе 1 М по HCl содержатся $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PtCl_6]$. Потенциал платинового электрода в таком растворе равен 0,700 В (СВЭ). Рассчитайте концентрации (мг/мл) $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[PtCl_6]$, если оптическая плотность раствора, измеренная при $\lambda = 420$ нм, равна 0,400 ($l = 1,00$ см), $\varepsilon_{420} \{PtCl_4^{2-}\} = 41,5$; $\varepsilon_{420} \{PtCl_6^{2-}\} = 56,0$. Мол. масса: $(K_2[PtCl_4])$ 415,08; $(K_2[PtCl_6])$ 485,99. $E_{PtCl_4/PtCl_6}^0 = 0,680$ В. Ответ: $c(K_2PtCl_4) = 3,12$ мг/мл; $c(K_2PtCl_6) = 0,77$ мг/мл.

76. Навеску стали массой 0,2150 г растворили, и окислили персульфатом аммония содержащиеся в полученном растворе марганец и хром до MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$, соответственно. Объем раствора довели до 100,0 мл и измерили его оптическую плотность в кювете с $l = 1,00$ см на фотометре при двух светофильтрах с $\lambda = 432$ нм и 533 нм. При построении градуировочного графика для определения хрома использовали стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$. При построении градуировочного графика для определения марганца использовали стандартный раствор $MnSO_4$. Марганец окисляли до MnO_4^- описанным выше способом. Стандартные растворы фотометрировали в тех же условиях, что и анализируемый. Определите содержание Mn и Cr в стали, исходя из таблицы.

Параметр	Стандартные растворы			Анализируемый раствор			
	КМпО ₄	К ₂ Сг ₂ О ₇					
С _{Мр} , мг/мл	0,01	0,02	0,03	0,05	0,10	0,15	??
A ⁴³²	0,083	0,165	0,245	0,215	0,428	0,644	0,555
A ⁵³³	0,213	0,430	0,647	—	—	—	0,450

Ответ: $\omega_{Mр}$, % = 0,96; ω_{Cr} , % = 4,20.

77. Окислительно-восстановительный индикатор претерпевает превращение по уравнению



Для двух растворов, содержащих смесь окисленной и восстановленной форм, измерили значения оптической плотности ($l = 1,00$ см) и потенциала Pt-электрода:

Номер раствора	A	E, В
1	0,820	0,708
2	0,368	0,731

Рассчитайте молярные коэффициенты поглощения окисленной и восстановленной форм, если общая концентрация индикатора в обоих растворах равна $2,5 \cdot 10^{-4}$ М, а стандартный окислительно-восстановительный потенциал $E_{Ox/Red}^0 = 0,720$ В. Ответ: $\epsilon(Ox) = 8,9 \cdot 10^2$; $\epsilon(Red) = 7,1 \cdot 10^3$.

78. Для определения органического вещества X образец массой 0,0500 г растворили в гексане и разбавили до 100,0 мл. Вещество X в гексане поглощает при $\lambda = 360$ нм ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^5$), а при 410 и 440 нм не поглощает. Присутствующие же в анализируемом образце смолообразные примеси вещества заметно поглощают при 410 и 440 нм, причем зависимость оптической плотности этих веществ от длины волны линейна в диапазоне 350 — 450 нм. Для анализируемого раствора в кювете ($l = 1,00$ см) получили следующие результаты:

λ , нм	360	410	440
A	0,640	0,120	0,030

Найдите массовую долю (%) вещества X в анализируемом образце, если его молярная масса равна 180,00. Ответ: ω , % = 10,3.

79. Органическое вещество Q в этанольном растворе осмолется с течением времени. Светопоглощение продуктов осмоления в диапазоне длин волн 245 — 335 нм линейно зависит от длины волны.

Пользуясь приведенной ниже таблицей, рассчитайте массовую долю (ω , %) вещества Q в этанольном растворе, содержащем продукты его осмоления, если 500 мл свежеприготовленного раствора содержат 0,09375 г вещества Q. Молярный коэффициент поглощения вещества Q в этаноле при $\lambda = 270$ нм равен $\epsilon_{270} = 1,54 \cdot 10^3$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. Мол. масса (Q) 300,00.

λ , нм	A ($l = 1,00$ см)	λ , нм	A ($l = 1,00$ см)
245	0,400	295	0,195
250	0,395	300	0,150
255	0,412	305	0,120
260	0,480	310	0,100
265	0,690	315	0,081
270	0,861	320	0,062
275	0,725	325	0,042
280	0,529	330	0,022
285	0,356	335	0,004
290	0,260		

Ответ: ω , % = 63,5.

Вопросы

1. Что служит критерием наблюдения основного закона светопоглощения? Какие причины вызывают отклонения от этого закона?
2. Какая разница между истинным и средним молярными коэффициентами поглощения?
3. Представьте графически зависимости: а) $A = f(c)$; $T = f(c)$; $\epsilon = f(c)$; б) $A = f(l)$; $T = f(l)$; $\epsilon = f(l)$.
4. На рис. 9.43 приведены электронные спектры поглощения трех растворов вещества B различной концентрации ($c_1 < c_2 < c_3$). Обозначьте оси координат на рисунках.

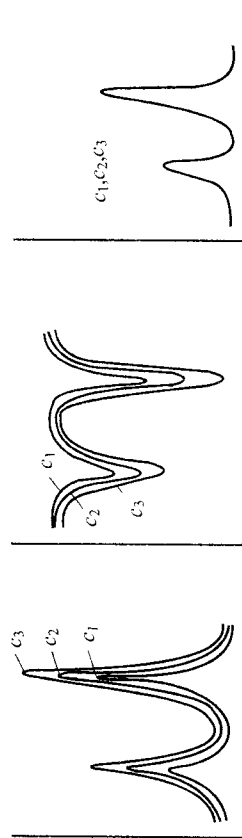


Рис. 9.43. Электронные спектры поглощения соединения B

5. Какой из графиков, приведенных на рис. 9.44, отвечает основному закону светопоглощения?

6. Сколько компонентов может содержаться в растворе, для которого зависимость $A=f(c)$ (рис. 9.45) имеет вид: а) прямой 1; б) прямой 2? Образец сравнения — чистый растворитель.

7. Показать, что любая линейная комбинация оптических плотностей при нескольких длинах волн, при которых исследуемое вещество подчиняется основному закону светопоглощения, пропорциональна концентрации вещества в растворе.

8. Для веществ с неизвестной молярной массой, а также в фармакопейном анализе концентрацию раствора выражают в массовых процентах и вместо молярного коэффициента поглощения ϵ используют удельный коэффициент поглощения $E_{1\text{см}}^1\%$. Выведите соотношения, связывающие величины ϵ и $E_{1\text{см}}^1\%$.

9. Выведите уравнение, связывающее пропускание смеси веществ с парциальными пропусканиями каждого компонента смеси.

10. Дайте определение понятия «фотометрическая реакция». Какие требования к ней применяются? Каким требованиям должен удовлетворять фотометрический реагент?

11. Какую величину используют для сравнительной оценки чувствительности фотометрических реакций?

12. Каким образом можно добиться снижения пределов обнаружения веществ методом молекулярной абсорбционной спектроскопии?

13. Какие фотометрические реакции используются для определения Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu? Укажите условия их проведения и изобразите формулы фотометрируемых соединений.

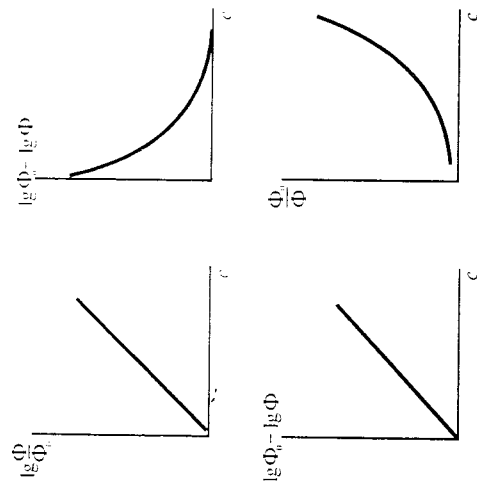


Рис. 9.44. К вопросу 5

14. Приведите примеры использования в фотометрическом анализе для получения окрашенных соединений следующих типов химических реакций: а) комплексообразования; б) образования малорастворимых соединений; в) окисления — восстановления; г) синтеза и разрушения органических соединений.

15. Что такое раствор сравнения в фотометрическом анализе? Каков его состав и назначение?

16. В каких случаях следует измерять оптические плотности анализируемых растворов относительно растворителя, а в каких случаях — относительно раствора контрольного опыта?

17. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?

18. Пользуясь рис. 9.46, укажите оптимальные значения pH и избытка реагента L для определения металла M в виде комплекса ML_2 , обладающего интенсивной полосой поглощения при длине волны λ . Объясните ход зависимостей.

19. Ион металла M^+ образует с лигандом L окрашенный комплекс состава ML_2^+ , поглощающий электромагнитное излучение при длине волны λ . Как будет меняться оптическая плотность A' растворов, содержащих постоянную концентрацию иона металла M^+

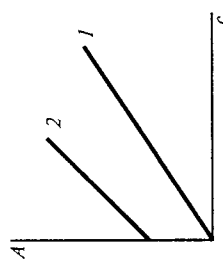


Рис. 9.45 Зависимость $A=f(c)$

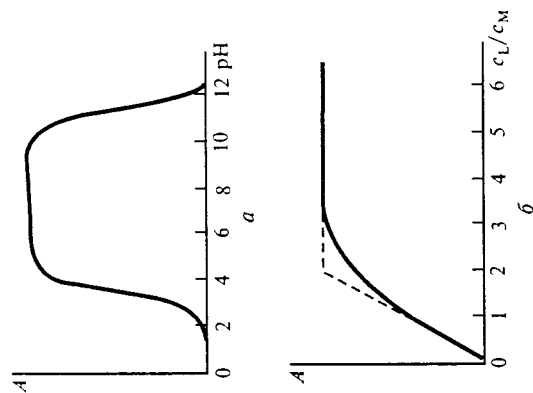


Рис. 9.46 Зависимость оптической плотности комплекса ML_2 при длине волны λ от pH (а) и избытка лиганда (б)

и переменные концентрации лиганда L , от соотношения c_1/c_m , если комплекс ML_2^+ : а) устойчивый; б) малоустойчивый?

20. Растворы с постоянными концентрациями $Hg(II)$ и дифенилкарбазона и переменной концентрации хлорид-иона экстрагировали хлороформом. Экстракт, содержащий комплекс ртути с дифенилкарбазоном, фотометрировали при $\lambda = 520$ нм в кювете с $l = 1,00$ см. На рис. 9.47 приведен график зависимости оптической плотности хлороформного экстракта от концентрации хлорид-иона в водной фазе. Чем объяснить снижение оптической плотности экстракта с увеличением концентрации ионов хлора в водной фазе?

21. В спектре MnO_4^- наблюдаются три полосы поглощения: 225 ($\epsilon > 3 \cdot 10^3$), 310 ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^3$) и 528 нм ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^3$). Оцените возможности определения марганца в стали при указанных длинах волн, если растворение стали и окисление Mn^{2+} до MnO_4^- проводят в азотной кислоте.

22. Фотометрическое определение фосфора в виде фосформolibденованадиевой гетерополихлориды проводят при $\lambda = 400$ нм. Применяемые реагенты — смесь молибдата и метаванадата аммония — обладают заметным поглощением при этой длине волны. Как проводят фотометрирование анализируемых образцов в этом случае?

23. Сероуглерод содержит следовые количества антрацена. В спектре поглощения антрацена имеются две полосы: 252 нм ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^5$) и 355 нм ($\epsilon = 3,7 \cdot 10^3$). Слой сероуглерода толщиной 1,00 см прозрачен до 380 нм (коротковолновая граница прозрачности). Каким образом можно определить концентрацию антрацена в сероуглероде?

24. Для контроля сточных вод на содержание токсичного вещества X можно использовать экстракционно-фотометрический метод, регистрируя интенсивность полосы поглощения этого вещества

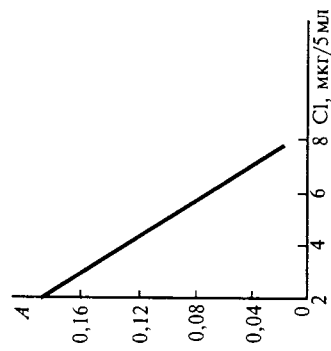


Рис. 9.47. Зависимость оптической плотности хлороформного экстракта, содержащего комплекс ртути с дифенилкарбазоном, от концентрации хлорид-иона в водной фазе

в области длин волн 240 — 260 нм. Какие из приведенных в таблице растворителей подходят для этих целей, учитывая, что все они экстрагируют токсичное вещество X практически нацело?

Растворитель	Коротковолновая граница прозрачности (нм) слоя растворителя $l = 1,00$ см	Растворитель	Коротковолновая граница прозрачности (нм) слоя растворителя $l = 1,00$ см
Диэтиловый эфир	215	1,2-Дихлорэтан	260
Хлороформ	250	Бензол	280
Тетрахлорид углерода	260	Гексан	210

25. При фотометрическом определении железа и кобальта в виде тиоцианатных комплексов в целях повышения чувствительности и точности анализа используют водно-ацетоновые (до 50% ацетона) и водно-этанольные (до 90% этанола) среды. Почему прибавление ацетона и этанола улучшает метрологические характеристики анализа в рассматриваемом случае?

26. Расчет относительной погрешности фотометрических изменений основан на формуле Туаймена — Лотмана

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,4343 \Delta T}{AT}$$

При каких допущениях была получена эта формула?

27. Каковы оптимальные интервалы измерения величин пропускания и оптической плотности? Чем они определяются?

28. При каком значении оптической плотности (пропускания) относительная погрешность абсолютных фотометрических измерений достигает минимального значения? Ответ иллюстрируйте соответствующими формулами.

29. Растворы, содержащие воднорастворимый комплекс диметилглиоксимата никеля, имеют оптические плотности выше 2,5. Какой способ следует использовать при фотометрировании этих растворов, чтобы обеспечить минимальную погрешность измерения?

30. Чем обусловлено повышение точности спектрофотометрического определения вещества при дифференциальных измерениях? Ответ иллюстрируйте графически.

31. В каких случаях применяется дифференциальный спектрофотометрический метод?

32. На рис. 9.48 представлены результаты измерения оптической плотности серии растворов хромата калия относительно раствора сравнения с концентрацией $c(1/3K_2CrO_4) = 1 \cdot 10^{-3}$ М при $\lambda = 372,5$ нм.

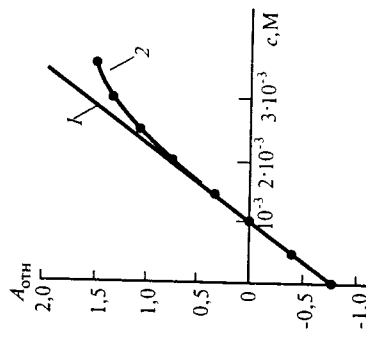


Рис. 9.48. Градуировочные графики для определения хрома калия дифференциальным методом:
 1 — без введения нейтральных светофильтров; 2 — с установкой перед кюветами нейтральных светофильтров НС-8 толщиной 4,0 мм

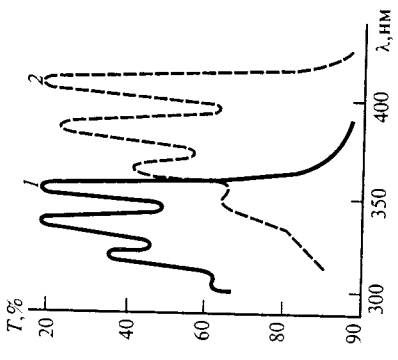


Рис. 9.49. Спектры поглощения пентаэна (1) и микрогептина (2) в метаноле ($c = 1,0 \cdot 10^{-3}\%$; $l = 1,000$ см)

Измерения выполнялись дважды: без введения нейтральных светофильтров (1) и с установкой перед кюветами нейтральных светофильтров НС-8 толщиной 4 мм (2). Объясните нарушение линейности градуировочного графика во втором случае.

33. Имеется проба, содержащая органическую кислоту НА и неидентифицированную примесь. В области полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм кислоты НА поглощение смеси имеет экспоненциальный характер. Предложите способ определения кислоты НА в пробе, учитывая различие в спектрах поглощения пробы в 0,1 М HCl и 0,1 М NaOH и инертность примеси к обработке растворами кислот и щелочей.

34. На рис. 9.49 изображены спектры поглощения антибиотиков — пентаэна (1) и микрогептина (2) в метаноле. Предложите способ определения примеси пентаэна в микрогептине.

35. На использовании каких законов основан спектрофотометрический метод определения констант равновесия?

36. Какие условия следует соблюдать при экспериментальном определении константы диссоциации кислоты спектрофотометрическим методом?

37. Пользуясь рис. 9.12, изобразите графики зависимости $A = f(\text{pH})$ при λ , нм: 250, 275 и 321. Какую характеристику определяет точка пересечения кривых $A^{250} = f(\text{pH})$ и $A^{321} = f(\text{pH})$?

38. На практике часто приходится иметь дело с равновесиями типа

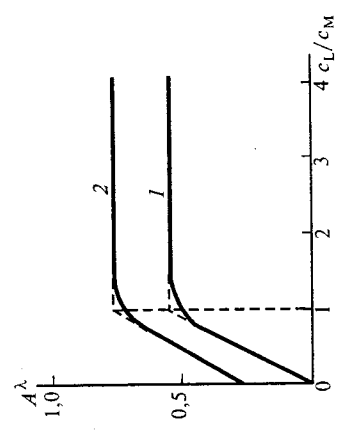


Рис. 9.50. Кривые насыщения комплексом ML (1) и M'L (2)

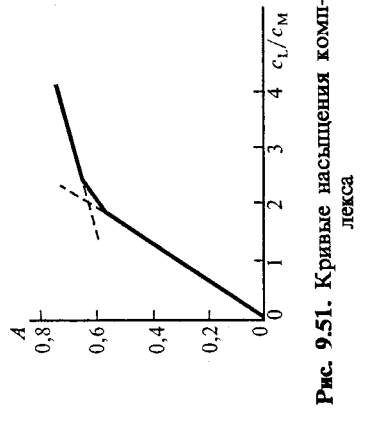


Рис. 9.51. Кривые насыщения комплексом

где поглощает только продукт реакции Т. Если константа К такого равновесия мала, то молярный коэффициент поглощения продукта реакции ϵ_T определить непосредственно не удается. Выведите уравнение, связывающее константу равновесия К с исходными концентрациями компонентов G и Q, молярным коэффициентом поглощения продукта реакции ϵ_T и оптической плотностью раствора, содержащего все компоненты реакции. Укажите, как, используя выведенное уравнение, можно определить значения K и ϵ_T .

39. На рис. 9.50 приведены кривые насыщения комплексом ML и M'L. Какой из ионов металла обладает собственным поглощением при длине волны λ ?

40. На рис. 9.51 приведена кривая насыщения комплекса. Чем объяснить, что наклон прямой за точкой эквивалентности отличен от нуля?

41. На рис. 9.52 приведены результаты исследования комплексов ML_2^+ и MA_2 методом изомолярных серий ($c_M + c_L = c_M + c_A$; $\epsilon_{ML_2^+} \approx$

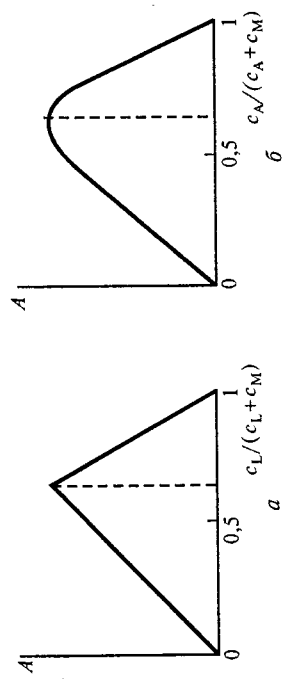


Рис. 9.52. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора:
 а — система M — L; б — система M — A

$\approx \varphi_{\text{м.л.}}$; $r\text{H}_{\text{м.л.}} \approx r\text{H}_{\text{м.л.}}$; $K_2 \{ \text{HL}^+ \} \approx K_2^0 \{ \text{HA}^+ \}$. Какой из двух комплексов устойчивее?

42. На чем основан фотометрический анализ смеси веществ без их разделения?

43. Какими критериями руководствуются при выборе аналитических длин волн при анализе двухкомпонентных смесей по методу Фирордта?

9.3.2. Люминесцентный анализ

Интенсивность люминесценции и концентрация люминофора. Если интенсивность люминесценции характеризовать числом квантов, испускаемых люминофором в единице объема в единицу времени, то зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора в растворе будет выражаться формулой

$$I = \varphi_r I_0 (1 - T) = \varphi_r I_0 (1 - 10^{-kcl}), \quad (9.69)$$

где I_0 — интенсивность возбуждающего излучения (число возбуждающих квантов, падающих на единицу объема в единицу времени); T — пропускание люминофора при длине волны возбуждения; k — коэффициент поглощения при длине волны возбуждения.

Если доля поглощенного люминофором возбуждающего излучения мала ($kcl \ll 0,05$), то уравнение (9.69) упрощается:

$$I = 2,303 \varphi_r I_0 kcl. \quad (9.70)$$

Таким образом, интенсивность люминесценции пропорциональна квантовому выходу, интенсивности возбуждающего излучения, коэффициенту поглощения и концентрации люминофора. Уравнение (9.70) является математическим основанием количественного люминесцентного анализа. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора часто сохраняет линейный характер в пределах трех-четырёх порядков величины концентрации. Отклонения от линейности вызваны рядом причин:

- невыполнением соотношения $kcl \ll 0,05$;
- явлением концентрационного тушения, ограничивающим верхний диапазон линейности концентраций на уровне 10^{-4} М;
- эффектами внутреннего фильтра — экранирующим эффектом и эффектом реабсорбции.

Эффект экранирования связан с поглощением части возбуждающего излучения посторонними веществами, вследствие чего уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором.

ром. Это вызывает снижение интенсивности люминесценции последнего. С учетом эффекта экранирования выражение для интенсивности люминесценции при монохроматическом возбуждении примет вид:

$$I = \varphi_r I_0 (1 - T') A / (A' + A), \quad (9.71)$$

где A и T' — оптическая плотность и пропускание люминофора; A' и T' — оптическая плотность и пропускание посторонних веществ. Отношение $A/(A' + A)$ показывает долю излучения, поглощенного люминофором.

Под реабсорбцией понимают поглощение квантов в толще раствора. Испускаемые люминофором фотоны люминесценции могут поглощаться как самим люминофором, так и молекулами других веществ, присутствующих в растворе. Реабсорбция минимальна в случае:

- слабо поглощающих растворов;
- если возбуждение люминесценции проводят при длине волны, соответствующей максимуму поглощения люминофора.

Тушение люминесценции. Выход люминесценции зависит от концентрации люминофора в растворе, температуры, присутствия посторонних веществ. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием этих факторов называют тушением люминесценции.

Концентрационные тушение проявляется при довольно высоких концентрациях люминофора, начиная с некоторой «пороговой» концентрации c_0 . При этом имеет место экспоненциальная зависимость выхода люминесценции от концентрации:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\theta(c-c_0)}, \quad (9.72)$$

где φ_0 — выход люминесценции при бесконечном разбавлении; θ — константа.

Величина «пороговой» концентрации c_0 и константа θ специфичны для различных веществ. При $c \ll c_0$ $\varphi = \varphi_0 = \text{const}$. Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов выход люминесценции вновь достигает максимального значения, указывая на отсутствие сложных физико-химических превращений молекул люминофоров.

Уменьшение квантового выхода с увеличением концентрации люминофора вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава, а с другой — миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным. Концентрационное тушение может развиться вследствие миграции энергии от возбужденных молекул на нелюминесцирующие агрегаты молекул люминофора.

Температурное тушение. Повышение температуры вызывает уменьшение выходов флуоресценции и фосфоресценции. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. Охлаждение, наоборот, увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. В области комнатных температур выход флуоресценции обычно возрастает на несколько процентов при уменьшении температуры на 1 °С. Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда температура и вязкость раствора становятся благоприятными для испускания квантов фосфоресценции. При дальнейшем охлаждении раствора выход флуоресценции остается постоянным, а выход фосфоресценции возрастает до тех пор, пока их сумма не приблизится к единице.

Тушение посторонними веществами. Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых тушителями. Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.

В первом случае тушение обусловлено образованием нелюминесцирующих продуктов взаимодействия Z между люминофором L и тушителем Q :



Если поглощение люминофора L и комплекса Z одинаково, то можно записать

$$\varphi/\varphi_Q = 1 + \beta[Q], \quad (9.73)$$

где φ , φ_Q — выход люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно; β — константа устойчивости нелюминесцирующего комплекса. Если поглощение комплекса отлочно от поглощения люминофора, то уравнение (9.73) не соблюдается. Однако для слабо поглощающих растворов справедливо отношение

$$I/I_Q = 1 + \beta[Q]. \quad (9.74)$$

Отличительными признаками химического тушения являются: — уменьшение доли молекул люминофора, обладающих люминесценцией;

— изменение спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;

— неизменность выхода люминесценции раствора люминофора, содержащего тушитель, при разбавлении;

— наличие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя.

Когда взаимодействие люминофора и тушителя имеет физический характер, тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии от электронно-возбужденных молекул люминофора к частицам тушителя. В этом случае степень тушения люминесценции частицами тушителя выражается уравнением Штерна — Фольмера:

$$\varphi/\varphi_Q = 1 + K[Q], \quad (9.75)$$

где K — константа тушения.

Если в присутствии тушителя поглощение люминофора не изменяется, уравнение (9.75) можно представить в виде:

$$I/I_Q = 1 + K[Q]. \quad (9.76)$$

Уравнения (9.75) и (9.76) идентичны уравнениям (9.73) и (9.74), соответственно.

Отличительными признаками физического тушения являются:

— неизменность спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;

— отсутствие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя;

— сокращение длительности люминесценции (или среднего времени жизни возбужденного состояния) молекул люминофора.

Пример 1. Ниже приведены результаты измерений фосфоресценции трех растворов, содержащих вещество В: раствора анализируемого образца и двух стандартных растворов:

t , мс	I , у.е.		t , мс	I , у.е.	
	$c_1 = 3$ мкг/мл	$c_2 = 9$ мкг/мл		$c_1 = 3$ мкг/мл	$c_2 = 9$ мкг/мл
10	47,5	117,0	60	13,4	33,5
20	36,4	91,0	70	10,4	26,1
30	28,5	70,8	80	8,1	20,3
40	22,0	55,5	90	6,3	15,8
50	17,3	43,0	100	4,9	12,3

Предполагая, что интенсивность фосфоресценции убывает во времени по экспоненциальному закону, рассчитайте: постоянную времени затухания фосфоресценции τ ; концентрацию вещества В в растворе.

Решение. а) Рассчитав значения $\lg I$:

$t, \text{мс}$	$\lg I$		$t, \text{мс}$	$\lg I$	
	$c_1 = 3 \text{ мкг/мл}$	$c_2 = 9 \text{ мкг/мл}$		$c_1 = 3 \text{ мкг/мл}$	$c_2 = 9 \text{ мкг/мл}$
10	1,67	2,07	60	1,12	1,52
20	1,56	1,96	70	1,02	1,41
30	1,45	1,85	80	0,91	1,30
40	1,34	1,74	90	0,80	1,20
50	1,23	1,63	100	0,69	1,09

и построив графики зависимости $\lg I - t$ (рис. 9.53), находим значения $I_{i,0}$, отпечатывая значение $t=0$:

$$c_x, \text{ мкг/мл} \dots\dots\dots c_1 = 3 \quad c_2 = 9 \quad c_x = ?$$

$$I_{i,0}, \text{ у.е.} \dots\dots\dots 151,0 \quad 60,3 \quad 85,1$$

Так как значениям $\lg I = \lg I_0 - \lg e$ отвечает $t = \tau$, находим из рис. 9.54:

для c_1 $\lg I = 1,78 - 0,43 = 1,35$ $\tau_1 = 41 \text{ мс}$
 для c_2 $\lg I = 1,93 - 0,43 = 1,50$ $\tau_2 = 40 \text{ мс}$
 для c_x $\lg I = 2,18 - 0,43 = 1,75$ $\tau_3 = 39 \text{ мс}$
 $\tau_{\text{ср}} = 40 \text{ мс}$

б) концентрацию вещества В в анализируемом образце находим из любой серии данных $I - t$, отвечающих одному времени t . В частности, из значений $I_{i,0}$, найденных графическим путем, рассчитываем концентрацию вещества В в анализируемом образце, используя расчетную формулу метода двух стандартов:

$$c_x = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{I_{x,0} - I_{1,0}}{I_{2,0} - I_{1,0}} = 3 + \frac{9 - 3}{151,0 - 60,3} (85,1 - 60,3) = 4,64 \text{ мкг/мл.}$$

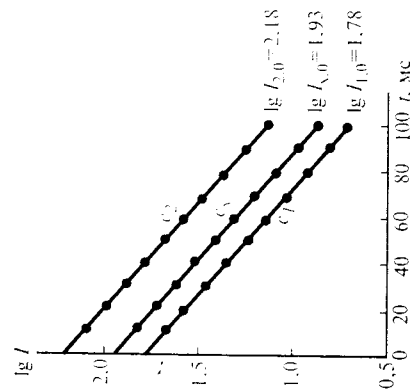


Рис. 9.53. Зависимость логарифма интенсивности люминесценции от времени

Пример 2. Ниже приведены результаты измерения квантового выхода флуоресценции органо-люминофора X с увеличением его концентрации в водном растворе:

$c_x \cdot 10^4, \text{ М}$	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00	11,00	13,00	15,00
φ	0,901	0,899	0,900	0,571	0,353	0,232	0,141	0,090

Как можно интерпретировать полученные результаты?

Решение. Уменьшение квантового выхода с ростом концентрации органолюминофора свидетельствует о разности концентрационного тушения, описываемого соотношением (9.72). Преобразовав формулу (9.72) имеем:

$$\lg \frac{\varphi_0}{\varphi} = \theta (c - c_0) \lg e.$$

При $c \leq 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ $\varphi = \varphi_0 = 0,900$. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \varphi_0/\varphi$:

$c_x \cdot 10^4, \text{ М}$	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00	11,00	13,00	15,00
$\lg \varphi_0/\varphi$	0,000	0,000	0,000	0,198	0,406	0,589	0,805	1,000

и построим график зависимости $\lg \varphi_0/\varphi$ от c (рис. 9.54). Из графика находим пороговую концентрацию $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. По величине тангенса угла наклона рассчитываем константу концентрационного тушения:

$$\theta = \frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{\lg e} = 2,30 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}.$$

Пример 3. В присутствии вещества Q интенсивность флуоресценции люминофора F снижается:

$c_Q \cdot 10^3, \text{ М}$	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,00
$I, \text{ у.е.}$	100,0	80,0	66,7	50,2	40,0	33,3	25,1	20,0	16,6

Спектры поглощения и флуоресценции люминофора F в отсутствие и в присутствии тушителя Q не изменяются. Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов? Можно ли использовать этот эффект для аналитических целей?

Решение. В рассматриваемом случае тушение люминесценции, вероятно, имеет физический характер. Степень тушения флуоресценции люминофора F веществом Q описывается уравнением (9.76). Рассчитываем из экспериментальных данных отношение I/I_0 , приняв $I = 100,0$:

$c_Q \cdot 10^3, \text{ М}$	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80	1,00
I/I_0	1,25	1,50	1,99	2,50	3,00	3,98	5,00	6,02

и строим график зависимости I/I_0 от c_Q (рис. 9.55). Прямая пропорциональность между степенью тушения I/I_0 и концентрацией тушителя Q может быть использована для определения концентрации тушителя. Из рис. 9.55 находим константу

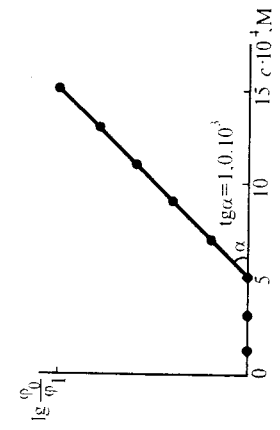


Рис. 9.54. Зависимость логарифма относительного квантового выхода от концентрации

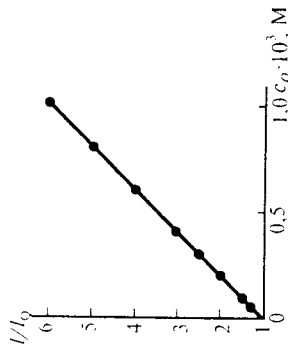


Рис. 9.55. Зависимость относительной интенсивности люминесценции от концентрации тушителя

тушения: $K = 5,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$. Константа тушения характеризует чувствительность определения тушителя Q .

Пример 4. Навеску урановой руды массой 0,1500 г растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили водой до 100,0 мл. Интенсивность флуоресценции раствора составила 60,0 у.е. После добавления к 20,0 мл этого раствора 5,0 мкг урана интенсивность флуоресценции увеличилась до 110,0 у.е. Рассчитайте массовую долю урана (ω , %), считая, что интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации урана, а интенсивность флуоресценции контрольного опыта эквивалентна флуоресценции 1 мкг урана. Какое количество урана (кг) содержится в 1 т руды?

Решение. Массовая доля урана равна

$$\omega, \% = \left(\frac{0,1500\omega}{100} + 1,0 \cdot 10^{-6} \right) \cdot \frac{20,00}{100,00} = 60$$

$$\left(\frac{0,1500\omega}{100} + 1,0 \cdot 10^{-6} \right) \cdot \frac{20,00}{100,00} + 5,0 \cdot 10^{-6} = 110$$

$$\omega, \% = 1,9 \cdot 10^{-2},$$

следовательно, в 1 т урановой руды содержится 0,19 кг урана.

Задачи

1. На основании данных, характеризующих зависимость интенсивности флуоресценции раствора соединения люминола с аммиачным комплексом меди и пероксидом водорода от концентрации ингибитора — флороглюцина:

$c_{\text{лг}}$, М	I , у.е.	$c_{\text{лг}}$, М	I , у.е.
0	180	$1,41 \cdot 10^{-4}$	38,5
$1,30 \cdot 10^{-5}$	143	$4,46 \cdot 10^{-4}$	20,2
$2,30 \cdot 10^{-5}$	90,4	$7,08 \cdot 10^{-4}$	14,3
$7,10 \cdot 10^{-5}$	53,3		

а) постройте график зависимости $\lg I$ от $\lg c_{\text{лг}}$ и на основании его рассмотрения получите аналитическое выражение этой зависимости в виде функции $\lg I = f(\lg c_{\text{лг}})$;

б) исходя из функции $\lg I = f(\lg c_{\text{лг}})$, рассчитайте коэффициент чувствительности флуориметрического определения флороглюцина. Ответ: а) $\lg I = -0,55 \lg c - 0,55$; б) $d \lg I / d \lg c = -0,55$.

2. Зависимость интенсивности флуоресценции раствора триазинилсульфоксона от концентрации $C_{\text{Т}}$ характеризуется следующими данными:

$c_{\text{Т}} \cdot 10^7$, М	0	0,4	1,2	2,3	4,4	8,3	12	16
I , у.е.	100	95	87	79	68	56	49	44

а) постройте график зависимости I/I^2 от $c_{\text{Т}}$ и получите аналитическое выражение этой зависимости;

б) оцените коэффициент чувствительности определения хрома (мл/мкг) по тушению флуоресценции триазинилсульфоксона. Ответ: $S = 5,03 \cdot 10^{-3}$ мл/мкг.

3. Для различных значений оптической плотности люминесцирующего раствора ($\epsilon l c$: от 0,001 до 2,000) рассчитайте величины относительной погрешности, обусловленной использованием вместо точной формулы (9.69) упрощенной формулы (9.70) и представьте результаты расчета в виде таблицы. По данным таблицы постройте график зависимости относительной погрешности от оптической плотности люминесцирующего раствора. При каком значении оптической плотности относительная погрешность: а) не превышает 1%; б) не превышает 5%? Ответ: а) $\epsilon l c \leq 0,009$; б) $\epsilon l c \leq 0,043$.

4. Интенсивность флуоресценции растворов, содержащих комплекс алюминия с салицилаль-о-аминофенолом, с учетом концентрации тушения описывается эмпирической формулой

$$I = 100(1 - e^{-0,685c - 0,13c})e^{-0,13c}$$

где I — интенсивность флуоресценции, у.е.; c — концентрация алюминия, мкг/мл. Влияние концентрационного тушения в приведенной формуле учитывается множителем $e^{-0,13c}$.

а) Пользуясь эмпирической формулой, постройте график зависимости I от c и определите область его линейности (т.е. область, в которой отличие сигнала от величины, рассчитанной с использованием линейного приближения, не превышает 5%).

б) Оцените коэффициент чувствительности определения алюминия с салицилаль-о-аминофенолом (мл/мкг).

в) Принимая, что член $e^{-0,13c} = 1$ в приведенной выше формуле, постройте график зависимости I от c , пренебрегая концентрационным тушением.

г) Сравнивая оба графика, определите диапазон концентраций, в котором концентрационным тушением можно пренебречь (т.е. диапазон, в котором различные сигналов, рассчитанных с учетом и без учета тушения, не превосходит 5%). *Ответ:* а) $c \leq 0,1$ мкг/мл; б) $S_{\text{инт}} = 65,6$ мл/мкг, $(dI/dc)_{c \rightarrow 0} = 68,0$ мл/мкг; г) $c \leq 0,38$ мкг/мл.

5. В таблице представлены результаты изменения квантового выхода родамина Б с изменением его концентрации в метаноле:

$c \cdot 10^3$, М	φ	$c \cdot 10^3$, М	φ
1,00	0,971	9,00	0,498
1,50	0,966	10,0	0,453
2,00	0,970	11,0	0,400
2,50	0,974	12,0	0,352
3,00	0,969	14,0	0,279
5,00	0,807	16,0	0,219
6,00	0,728	18,0	0,178
7,00	0,641	20,0	0,140
8,00	0,558		

Какие характеристики можно получить из этих данных? *Ответ:* $c_0 = 3,4 \cdot 10^{-3}$ М, $\theta = 1,17 \cdot 10^2$ л/моль.

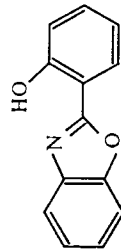
6. Ниже приведены результаты измерения интенсивности флуоресценции родамина Б в присутствии комплекса цинка $Zn(SCN)_4^{2-}$:

c_{Zn} , мкг/мл	$c_{\text{род}} = 1,60 \cdot 10^{-5}$ М; $c_{KSCN} = 0,17$ М; pH 4,50	
	I , у.е.	c_{Zn} , мкг/мл
0	100	1,0
0,1	82,5	1,2
0,2	71,0	1,4
0,4	54,0	1,6
0,6	44,5	1,8
0,8	37,0	2,0

Как можно интерпретировать полученные результаты? Можно ли использовать эти результаты для аналитических целей? *Ответ:* а) можно использовать для определения цинка; б) рассчитать константу тушения $K = 2,15 \cdot 10^3$ мл/мкг.

7. 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазол (НЛ) обладает зеленой флуоресценцией, которая ослабляется в присутствии ионов $Cu(II)$. Считая, что ослабление флуоресценции связано с образованием нефлуоресцирующего комплексного соединения, определите его состав, исходя из следующих данных:

$c_{НЛ} = 5,00$ мкг/мл			
c_{Cu} , мкг/мл	I_L , у.е.	c_{Cu} , мкг/мл	I_L , у.е.
0	53,5	0,60	12,7
0,10	47,0	0,70	6,00
0,20	40,1	0,80	3,00
0,30	32,9	0,90	2,94
0,40	26,3	1,00	3,00
0,50	20,0	1,10	3,06



2-(*o*-оксифенил)-бензоксазол (НЛ)

Каково соотношение компонентов в комплексе меди с 2-(*o*-оксифенил)-бензоксазолом? Мол. масса: (НЛ) 212,22; (Cu) 63,5. *Ответ:* Cu : НЛ = 1 : 2.

8. В таблице приведены результаты измерений флуоресценции трех растворов, содержащих вещество Q: раствора анализируемого образца и двух стандартных растворов.

t , мс	I , у.е.		
	$c_1 = 7$ мкг/мл	$c_2 = 10$ мкг/мл	c_x
25	72,7	109,0	81,8
50	44,1	66,1	49,6
75	26,7	40,1	30,1
100	16,2	24,3	18,2
125	9,8	14,7	11,1

Пользуясь результатами измерений, рассчитайте: а) максимальную интенсивность флуоресценции растворов I_{i0} ; б) постоянную времени затухания флуоресценции τ , считая, что интенсивность флуоресценции вещества Q убывает во времени по экспоненциальному закону; в) концентрацию вещества Q в анализируемом образце. *Ответ:* а) I_{max} : 120,0; 179,9; 134,9; б) $\tau = 50$ мс; в) $c = 7,8$ мкг/мл.

9. В таблице приведены результаты измерения при длине волны λ интенсивности фосфоресценции раствора, содержащего смесь двух веществ X и Y:

t , мс	I_x , у.е.	t , мс	I_y , у.е.	t , мс	I , у.е.
0	1,796	35	1,422	70	1,288
5	1,720	40	1,395	75	1,274
10	1,652	45	1,372	80	1,261
15	1,591	50	1,352	85	1,248
20	1,538	55	1,334	90	1,236
25	1,492	60	1,318	95	1,223
30	1,454	65	1,303	100	1,211

По полученным данным: а) оцените относительные концентрации этих веществ в растворе, учитывая, что чувствительность фосфориметрического определения веществ X и Y при длине волны λ одинакова; б) определите среднее время жизни молекул X и Y в возбужденном состоянии. *Ответ:* а) $c_X : c_Y = 4,8$; б) $\tau_X = 490$ мс, $\tau_Y = 20$ мс.

10. Навеску руды массой 0,2500 г, содержащей цирконий, перенесли в раствор и довели объем до 25,0 мл. Затем 2,00 мл этого раствора поместили в мерную колбу на 25,0 мл, добавили морин и измерили интенсивность фосфоресценции. Она оказалась равной 35 у.е. Стандартный раствор цирконий-моринового комплекса, содержащий 2 мкг циркония в 25,0 мл, имеет фосфоресценцию 70 у.е. В оба раствора ввели избыток ЭДТА, подавляющего фосфоресценцию цирконий-моринового комплекса. Остаточная фосфоресценция для анализируемого раствора равна 3 у.е., а для стандартного раствора — 4 у.е. Рассчитайте массовую долю (ω , %) циркония в руде. *Ответ:* ω , % = $4,8 \cdot 10^{-3}$.

11. Две навески SiHCl_3 массой по 10,0000 г, в одну из которых ввели 0,02 мкг Ta_2O_5 , разложили HF, добавили родамин 6Ж и проэкстрагировали образовавшиеся ионные ассоциаты $[\text{ВН}^+][\text{TaF}_6^-]$ бензолом. Интенсивность фосфоресценции полученных экстрактов (I_x , $I_{x+\Delta}$), а также экстракта контрольного опыта (I_0) измерили на флуориметре и получили следующие результаты (у.е.): $I_0 = 4,0$; $I_x = 16,0$; $I_{x+\Delta} = 22,0$. Рассчитайте массовую долю (ω , %) Ta_2O_5 в SiHCl_3 . *Ответ:* ω , % = $4 \cdot 10^{-7}$.

12. Взяли три навески трихлорсилана массой по 5,0000 г. Первую навеску разложили HF и HCl и после добавления лмокупферона получили 50,0 мл раствора, интенсивность люминесценции которого составила 55,0 у.е.

Из второй навески в результате соответствующей обработки получили 10,00 мл раствора, добавили 5,0 мкг меди, лмокупферон, а затем разбавили до 50,0 мл. Интенсивность фосфоресценции этого раствора равна 110 у.е.

Третью навеску, не содержащую следов меди, обработали также как и первую, и получили 50,0 мл раствора, интенсивность фосфоресценции которого оказалась эквивалентной интенсивности фосфоресценции 1,5 мкг меди. Рассчитайте массовую долю меди (%) в трихлорсилане. *Ответ:* ω , % = $7,0 \cdot 10^{-5}$.

13. Навеску диоксида кремния массой 2,0000 г разложили смесью HF и H_2SO_4 , к полученному раствору добавили родамин 6Ж, бензол и проэкстрагировали. Измерили интенсивность фосфоресценции экстракта пробы и экстрактов двух стандартных образцов. С учетом поправок на величину сигнала контрольного опыта получили следующие результаты:

	$I_{\text{ст.рр}}, \text{мкг}$	I , у.е.
Анализируемый образец	x	14
Стандартный образец 1	0,1	8
Стандартный образец 2	0,3	24

Рассчитайте массовую долю (ω , %) оксида тантала в диоксиде кремния. *Ответ:* ω , % = $8,8 \cdot 10^{-6}$.

14. При флуориметрическом определении пенициллина в моче его предварительно экстрагируют хлороформом. К экстракту добавляют смесь бензола, ацетона, уксусной кислоты и производного акридина. Последний образует с пенициллином продукт конденсации, который реэкстрагируют подкисленным водным раствором. Реэкстракт обладает интенсивной желтой фосфоресценцией. При анализе указанным способом двух проб мочи ($V_x = 10,00$ мл) с добавками 1,00 и 2,00 мкг пенициллина измеренные значения интенсивности фосфоресценции составили 59,5 и 77,5 у.е., соответственно. Рассчитайте концентрацию пенициллина (мкг/мл) в пробе мочи, если контрольная проба дает сигнал 9,5 у.е. *Ответ:* $c = 0,18$ мкг/мл.

15. Для флуориметрического определения меди лмомогаллионом использовали стандартный раствор меди с концентрацией 1,0 мкг/мл. Различные объемы этого раствора после обработки раствором лмомогаллиона разбавили водой до 100,0 мл и затем измерили интенсивность их фосфоресценции. Получили следующие результаты:

$V_{\text{ст.рр}}, \text{мл}$	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	13,0
I , у.е.	12,1	26,2	40,9	55,3	70,5	83,5	97,1

Навеску металла массой 1,0000 г, содержащего следы меди, растворили в кислоте и разбавили раствор в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Из 5,00 мл этого раствора получили 50,0 мл раствора, интенсивность флуоресценции которого составила 80,5 у.е. Рассчитайте массовую долю меди в металле (%). *Ответ:* $\omega, \% = 0,64 \pm 0,02$.

16. Рассчитайте минимальную массовую долю циркония ($\omega, \%$), которая может быть определена в трихлорсилане флуориметрическим методом, пользуясь следующими данными. Из пробы трихлорсилана объемом 7,50 мл ($\rho = 1,344 \text{ г/см}^3$) после соответствующей обработки получают 2,50 мл анализируемого раствора. В пробирку с анализируемым раствором добавляют 0,5 мл спиртового раствора морина и через 15 мин измеряют интенсивность флуоресценции комплекса циркония с моринем. Минимальная величина аналитического сигнала, регистрируемого флуориметром, составляет 5 у.е. Максимальная величина аналитического сигнала, регистрируемого флуориметром, равна 100 у.е. и соответствует концентрации циркония 0,05 мкг/мл. Аналитический сигнал контрольного опыта составляет 5 у.е. *Ответ:* $\omega_{\text{мин}}, \% = 8 \cdot 10^{-8}$.

Вопросы

1. Какая функциональная зависимость лежит в основе люминесцентного анализа?
2. Объясните, почему градуировочный график при флуориметрических определениях линеен только в ограниченной области концентраций?
3. Почему люминесцентный метод анализа является более чувствительным, чем спектрофотометрический в УФ- и видимой областях? Чем объясняется более высокая селективность люминесцентного метода анализа по сравнению со спектрофотометрическим в УФ- и видимой областях?
4. Как добиться повышения чувствительности флуориметрических определений?
5. Дайте определение следующим терминам: экранирующий эффект, эффект реабсорбции, эффект внутреннего фильтра.
6. Что понимают под терминном тушение люминесценции? Какие виды тушения существуют?
7. Как влияет охлаждение раствора на величину квантовых выходов флуоресценции и фосфоресценции?
8. Тионин в разбавленных водных растворах существует в мономерной форме, а в концентрированных растворах димеризуется: $2R^+Cl^- \rightleftharpoons (R^+Cl^-)_2$. Укажите, как будет влиять повышение температуры

туры на квантовый выход люминесценции: а) разбавленного раствора тионина; б) концентрированного раствора тионина.

9. Почему возбуждение люминесценции следует осуществлять при длине волны, отвечающей максимуму поглощения люминофора?

10. По каким признакам можно установить механизм тушения люминесценции посторонними веществами?

11. Как меняется интенсивность флуоресценции вследствие эффекта экранирования? Приведите аналитическое выражение этой зависимости.

12. Независимо от характера взаимодействия тушителя Q с молекулами люминофора отношение квантовых выходов люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя связано с концентрацией тушителя соотношением

$$\varphi/\varphi_K = 1 + K[Q].$$

Каков физический смысл константы тушения K: а) в случае химического тушения; б) в случае физического тушения?

13. Какая часть спектра флуоресценции (коротковолновая или длинноволновая) подвергается наибольшему искажению вследствие реабсорбции, вызванной молекулами самого люминофора? Ответ иллюстрируйте графически.

14. На рис. 9.56 приведена зависимость интенсивности флуоресценции фенола от его концентрации. Объясните качественно ход приведенной зависимости.

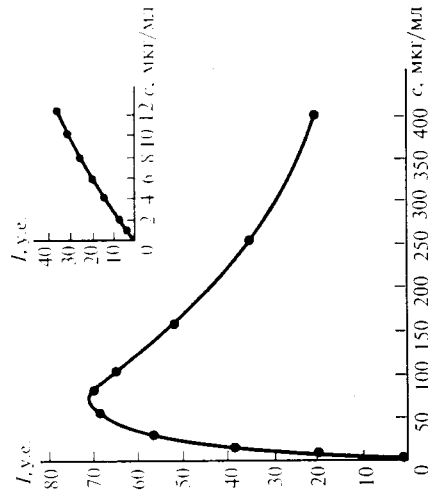


Рис. 9.56. Зависимость интенсивности флуоресценции фенола от концентрации ($\lambda_{\text{фл}} = 330 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{возб}} = 296 \text{ нм}$; pH 6,50) (верхний рисунок является увеличенным изображением начального участка нижнего рисунка)

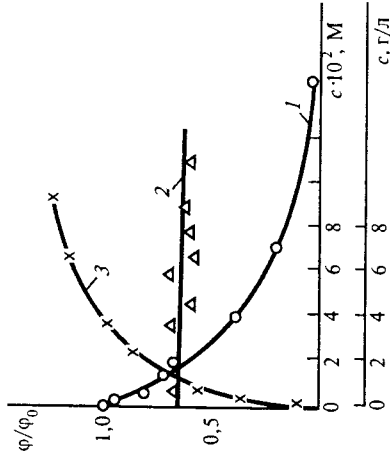


Рис. 9.57. Влияние концентрации растворов веществ на величину их относительного квантового выхода:

1 — аморфный лёд; 2 — антрацен в этаноле; 3 — 3,3-дифенилизоиндан в воде. Нижняя шкала относится к кривой 3

15. Чем обусловлено снижение интенсивности люминесценции родаминовых красителей в концентрированных растворах?

16. Для получения спектров фосфоресценции применяют органические растворители, стеклующиеся при низких температурах. Каким требованиям должны удовлетворять эти растворители?

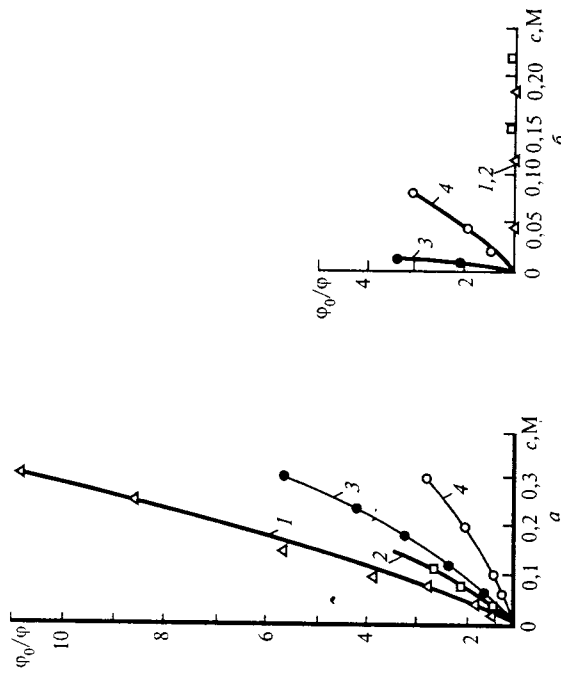


Рис. 9.58. Изменение относительного квантового выхода флуоресценции флуоресцина (а) и хининсульфата (б) от концентрации посторонних веществ:

1 — антрацен; 2 — гидрохинон; 3 — глицерин; 4 — глицерол

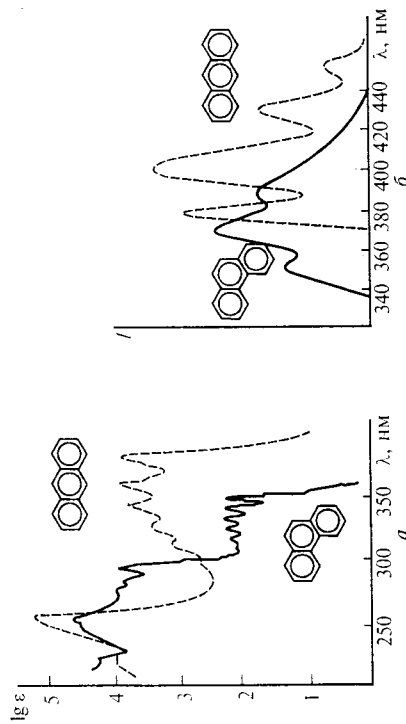


Рис. 9.59. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) антрацена и фенантрена

17. Чем объяснить, что диапазон линейности градуировочного графика в методе фосфориметрии значительно шире, чем в методе флуориметрии?

18. Какие способы иммобилизации молекул люминофора используют для получения спектров фосфоресценции?

19. Почему при проведении люминесцентного анализа предъявляются повышенные требования к чистоте реактивов и посуды?

20. Приведите формулы 5 — 6 люминесцентных реагентов, наиболее часто применяемых для флуориметрических определений. Для определения каких элементов указанные реагенты могут быть использованы?

21. На рис. 9.57 представлено влияние концентрации растворов веществ на величину их относительного квантового выхода. Какие выводы можно сделать из этих зависимостей?

22. На рис. 9.58 представлено изменение относительного квантового выхода люминесценции флуоресцина (а) и хининсульфата (б) от концентрации посторонних веществ в растворе. Какие выводы можно сделать из рисунка?

23. На рис. 9.59 приведены спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) антрацена и фенантрена. Предложите способы определения антрацена и фенантрена в их смеси флуориметрическим методом.

9.4. Приборы для оптического спектрального анализа

9.4.1. Спектральные приборы и их характеристики

Для проведения анализа по спектрам испускания и поглощения применяют спектральные приборы, осуществляющие селекцию монохроматических составляющих из излучения источника.

Наиболее распространены спектральные приборы с пространственной селекцией частот (длин волн) — дисперсионные спектральные приборы (рис. 9.60). Излучение от источника фокусируется на входную щель 1 спектрального прибора. Коллиматорный объектив 2, в фокальной плоскости которого расположена входная щель, формирует параллельный пучок лучей и направляет его на диспергирующее устройство 3 (призму, дифракционную решетку). Камерный объектив 4 фокусирует параллельные монохроматические пучки лучей и создает в фокальной плоскости последовательный ряд монохроматических изображений входной щели — спектр. Выходная щель 5, расположенная в фокальной плоскости камерного объектива, вырезает из спектра определенный интервал частот (длин волн). Такой прибор называется монохроматором. Чтобы зарегистрировать спектр, формируемый в фокальной плоскости монохроматора, необходимо переместить его относительно выходной щели или сканировать. В монохроматоре сканирование спектра часто осуществляется поворотом диспергирующего элемента.

Если в фокальной плоскости элемента не одна, а несколько выходных щелей, то такой прибор называют полихроматором. Другим типом полихроматора является спектрограф. В нем отсутствует выходная щель, а вместо нее в фокальной плоскости помеща-

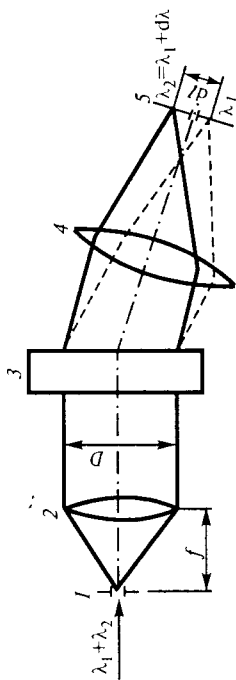


Рис. 9.60. Принципиальная схема спектрального прибора: 1 — входная щель; 2 — коллиматорный объектив (D — диаметр; f — фокусное расстояние); 3 — диспергирующее устройство; 4 — камерный объектив; 5 — выходная щель

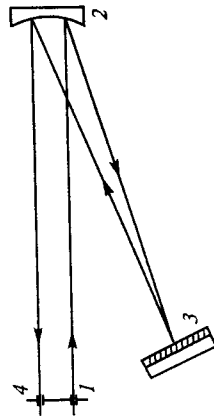


Рис. 9.61. Автоколлимационная схема монохроматора с дифракционной решеткой: 1 — входная щель 2 — зеркальная линза; 3 — дифракционная решетка; 4 — выходная щель

ется фотопластинка, обеспечивающая непрерывную регистрацию одновременно всех участков спектральных приборов построено по автоколлимационной схеме, что делает их более компактными (рис. 9.61).

Каждый дисперсионный спектральный прибор обладает набором параметров, с помощью которых можно сравнить их возможности и класс. Такими параметрами являются: спектральный диапазон работы, дисперсия, спектральная полоса пропускания, разрешающая способность и светосила.

Спектральный диапазон работы определяется прозрачностью оптических материалов объективов и призм и областью работы дифракционной решетки.

Обратная линейная дисперсия D^{-1} характеризует величину спектрального интервала $d\lambda$ (нм), приходящегося на определенный линейный интервал dI (мм) в фокальной плоскости камерного объектива (см. рис. 9.60):

$$D^{-1} = d\lambda/dI. \quad (9.77)$$

В УФ- и видимой областях обратную линейную дисперсию выражают в нм/мм, а в ИК-области — в $\text{см}^{-1}/\text{мм}$.

У переменных спектральных приборов обратная линейная дисперсия тем меньше, чем больше:

- число (или кратность прохождения) призм;
- преломляющий угол призм;
- показатель преломления материала призм;
- дисперсия материала призм, которая характеризует изменение показателя преломления призм с длиной волны;
- фокусное расстояние камерного объектива.

У дифракционных спектральных приборов обратная линейная дисперсия равна:

$$D^{-1} = d \cos \varphi / (kf), \quad (9.78)$$

где d — постоянная решетки (расстояние между штрихами); φ — угол дифракции; k — порядок спектра; f — фокусное расстояние камерного объектива.

Обратная линейная дисперсия определяет размеры спектра — чем она меньше, тем сильнее растянут спектр. В УФ- и видимой областях спектра обратная линейная дисперсия призмённых спектральных приборов с увеличением длины волны растёт, а в ИК-области спектра — уменьшается. У дифракционных спектральных приборов величина D^{-1} не зависит от длины волны.

Полоса пропускания спектрального прибора $\Delta\lambda_s$ определяет интервал длин волн излучения, выделяемый выходной щелью монохроматора, когда его входная щель освещается монохроматическим источником излучения. Значения $\Delta\lambda_s$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta\lambda_s = D^{-1}\omega, \quad (9.79)$$

где ω — ширина (мм) входной или выходной щели, если они равны, и ширина наибольшей из щелей, если они не одинаковы.

Знания величины D^{-1} недостаточно, чтобы ответить на вопрос, будут ли две спектральные линии разрешены, т.е. наблюдаться раздельно.

Разрешающую способность спектрального прибора R оценивают отношением

$$R = \lambda/d\lambda, \quad (9.80)$$

где $d\lambda$ — минимальный спектральный интервал между ближайшими монохроматическими линиями λ_1 и $\lambda_2 = \lambda_1 + d\lambda$ равной интенсивности, которые прибор еще разделяет; $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$. Чем больше величина R , тем более подробной выглядит картина спектра.

Разрешающая способность призмы может быть представлена через ее геометрические размеры следующей формулой:

$$R = mt \frac{dn}{dx}, \quad (9.81)$$

где m — число призм или прохождений призм; t — ширина основания призмы; dn/dx — дисперсия материала призмы.

Разрешающая способность дифракционной решетки равна

$$R = kN, \quad (9.82)$$

где k — порядок спектра; N — общее число штрихов.

Светосила характеризует способность спектрального прибора собирать и пропускать излучение. Она определяется:

— относительным отверстием камерного объектива D/f ;
— пропусканием спектрального прибора (отношение мощности монохроматического потока, прошедшего через прибор, к мощности падающего на входную щель монохроматического потока).

Светосила спектрального прибора тем выше, чем короче фокусное расстояние и больше число оптических элементов (объектива, а также, чем меньше число оптических решеток), на которых происходят потери излучения за счет поглощения, отражения и рассеяния.

В бездисперсионных спектральных приборах селекция излучения осуществляется с помощью полосовых светофильтров. Каждый такой светофильтр характеризуется определенной кривой пропускания. Основными параметрами этой кривой являются: длина волны максимального пропускания λ_{max} , ширина полосы пропускания $\Delta\lambda$, величина максимального пропускания T_{max} (рис. 9.62). По принципу действия полосовые светофильтры делятся на абсорбционные и интерференционные.

К бездисперсионным спектральным приборам относится интерферометр Майкельсона. Он позволяет зарегистрировать интерферограмму, содержащую информацию обо всех монохроматических компонентах, испускаемых источником. С помощью выполняемого ЭВМ фурье-преобразования зарегистрированной интерферограммы получают результирующий спектр. Интерферометр характеризуются высокой разрешающей способностью и большой светосилой. Это делает его перспективным для регистрации мало интенсивных спектров. Интерферометр Майкельсона используется преимущественно для регистрации спектров в ИК-области.

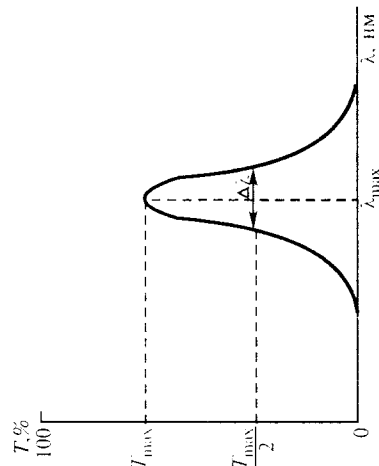


Рис. 9.62. Спектральные характеристики полосового светофильтра

9.4.2. Нагретые тела как источники излучения

Любое вещество с температурой, отличной от 0 К, испускает электромагнитное излучение в результате теплового движения электронов. Закон Планка описывает мощность излучения идеализированного источника — абсолютно черного тела как функцию температуры T и длины волны λ . Согласно этому закону мощность излучения в диапазоне длин волн от λ до $\lambda+d\lambda$, испускаемого абсолютно черным телом с площади S , равна:

$$d\Phi_\lambda = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{S}{e^{hc/k\lambda T} - 1} d\lambda, \quad (9.83)$$

где $d\Phi_\lambda$ — мощность излучения в интервале длин волн от λ до $\lambda+d\lambda$; h — постоянная Планка; c — скорость света; k — постоянная Больцмана.

Таким образом, с повышением температуры мощность излучения возрастает, а ее максимум сдвигается в коротковолновую область спектра.

Положение максимума мощности излучения можно определить из выражения (9.83), приравняв нулю первую производную. В результате преобразований получим выражение (закон смещения Вина):

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{1}{4,96} \frac{hc}{kT} \quad (9.84)$$

где λ_{max} — длина волны, при которой мощность излучения максимальна.

После подстановки численных значений выражение (9.84) приобретает вид:

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{2,8978 \cdot 10^6}{T}, \text{ нм}. \quad (9.85)$$

Абсолютно черное тело испускает излучение видимого и ИК спектральных диапазонов. Для получения УФ излучения абсолютно черного тела должно иметь очень высокую температуру, что делает его непригодным для этой цели.

Излучение реальных веществ значительно слабее, чем абсолютно черного тела.

9.4.3. Измерение длин волн спектральных линий

В процессе выполнения качественного спектрального анализа встает задача измерения длин волн спектральных линий анализируемого образца по линиям реперного спектра с целью их последующей идентификации. Реперным обычно служит спектр железа. В нем характерные группы линий равномерно расположены по всему спектральному диапазону и хорошо изучены. При фотографической регистрации спектр железа фотографируют одновременно со спектром анализируемого образца. Если линии неизвестного элемента λ_x находится между известными линиями железа λ_1 и λ_2 , то

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{l_1}{l_1 + l_2} \quad (9.86)$$

где l_1 и l_2 — расстояния от линии λ_x до линий λ_1 и λ_2 .

Расстояния между линиями можно измерить с помощью измерительного микроскопа, спектропроектора или компаратора. Погрешность измерения расстояния между линиями с помощью измерительного микроскопа МИР-12 составляет $\pm 0,005$ мм. Компараторы позволяют проводить измерения с большей точностью.

Пример 1. Вычислите расстояние между линиями железа $\lambda_1 = 304,266$ нм и $\lambda_2 = 304,508$ нм в фокальной плоскости спектрографа, если обратная линейная дисперсия спектрографа $D^{-1} = 0,38$ нм/мм.

Решение. $\Delta\lambda/D^{-1} = (304,508 - 304,266)/0,38 = 0,64$ мм.

Пример 2. В спектре пробы между линиями $\lambda_1 = 640,803$ нм и $\lambda_2 = 641,166$ нм наблюдается еще одна линия. Вычислите длину волны этой линии, если на экране спектропроектора она удалена от первой линии на 7,0 мм, а от второй — на 1,5 мм.

Решение. По формуле (9.86) находим

$$\lambda_x = 640,803 + \left(\frac{641,166 - 640,803}{7,0 + 1,5} \right) \cdot 7,0 = 641,102 \text{ нм}.$$

Пример 3. Определите максимально допустимую ширину входной (ω_S) и выходной (ω_e) щелей квантометра, позволяющую избежать наложения линий серебра ($\lambda_{Ag} = 328,068$ нм) и меди ($\lambda_{Cu} = 327,396$ нм), если линейная дисперсия квантометра $D^{-1} = 1,3$ нм/мм, а линейное увеличение квантометра $m = 1,4$.

Решение.

$$\omega_e = D^{-1} = \frac{\lambda_{Ag} - \lambda_{Cu}}{m} = \frac{328,068 - 327,396}{1,3} = 0,52 \text{ мм};$$

$$\omega_S = \frac{\omega_e}{m} = \frac{0,52}{1,4} = 0,37 \text{ м}.$$

Пример 4. Обратная линейная дисперсия универсального монохроматора МУМ $D^{-1} = 3,5$ нм/мм. Какова полоса пропускания монохроматора $\Delta\lambda_x$, если ширина входной и выходной щелей одинакова и равна 1 мм?

Решение. Воспользовавшись формулой (9.79), находим:

$$\Delta\lambda_S = D^{-1} \omega = 3,5 \cdot 1 = 3,5 \text{ нм.}$$

Задачи

1. Предположим, что источник излучения близок к абсолютно черному телу. Вычислите: длину волны с максимальной энергией, если рабочая температура источника равна: 1000 К, 2000 К, 3000 К.
Ответ: λ_{max} : 2898 нм, 1449 нм, 966 нм.

2. Спектрограф снабжен двумя сменными камерами с фокусным расстоянием 120 и 270 мм. Во сколько раз изменится линейная дисперсия спектрографа при замене первой камеры на вторую?
Ответ: увеличится в 2,25 раза.

3. Вычислите расстояние между линиями основы ($\lambda_{\text{осн}}$) и определяемой примеси ($\lambda_{\text{пр}}$) в фокальной плоскости спектрографа, если обратная линейная дисперсия прибора $D^{-1} = 0,4$ нм/мм, а длины волн линий равны, соответственно: $\lambda_{\text{осн}} = 520,23$ нм, $\lambda_{\text{пр}} = 520,84$ нм.
Ответ: $l = 1,53$ мм.

4. Длины волн D -линий в эмиссионном спектре натрия равны 588,995 и 589,592 нм, соответственно. Какую длину должна иметь дифракционная решетка 600 штр/мм, чтобы разрешить эти линии в спектре первого порядка? *Ответ:* $L = 1,65$ мм.

5. Определите расстояние между линиями $\lambda_1 = 425,077$ нм и $\lambda_2 = 425,433$ нм в фокальной плоскости спектрографа ДФС-8, если его обратная линейная дисперсия с решеткой 1200 штр/мм $D^{-1} = 0,3$ нм/мм. *Ответ:* $l = 1,19$ мм.

6. Энергия возбуждения резонансных линий атомов лития и калия составляет 3,836 и 3,854 эВ, соответственно. Какую обратную линейную дисперсию должен иметь спектральный прибор, чтобы расстояние между линиями было не менее 0,50 мм? *Ответ:* $D^{-1} \leq 3$ нм/мм.

7. В эмиссионном спектре анализируемой пробы, зарегистрированном на фотопластинке, между линиями железа $\lambda_1 = 304,266$ нм и $\lambda_2 = 304,508$ нм имеется еще одна линия λ_x , удаленная от первой линии железа на 1,5 мм, а от второй — на 2,5 мм. Рассчитайте длину волны λ_x этой линии и обратную линейную дисперсию спектрографа. *Ответ:* $\lambda_x = 304,357$ нм, $D^{-1} = 0,0605$ нм/мм.

8. Расстояние между двумя спектральными линиями железа 307,57 нм и 308,37 нм равно 10,50 мм. Расстояние от первой линии до линии определяемого элемента (в сторону второй линии) составляет 8,40 мм. Рассчитайте длину волны этого элемента и дисперсию

спектрального прибора при этой длине волны. *Ответ:* $\lambda_x = 308,21$ нм, $D^{-1} = 0,0706$ нм/мм.

9. В спектре пробы между линиями $\lambda_1 = 402,187$ нм и $\lambda_2 = 402,474$ нм имеется еще одна линия λ_x . Вычислите длину волны этой линии, если на экране спектропроектора она удалена от первой линии на 7,0 мм, а от второй — на 5,5 мм. *Ответ:* $\lambda_x = 402,348$ нм.

10. Определите максимально допустимую ширину входной и выходной щелей квантометра, позволяющую избежать наложения линий $\lambda_1 = 231,096$ нм и $\lambda_2 = 231,147$ нм, если обратная линейная дисперсия прибора $D^{-1} = 0,27$ нм/мм, а его увеличение $m = 1$. *Ответ:* $\omega = 0,19$ мм.

11. Определите максимально допустимую ширину входной и выходной щелей квантометра, позволяющую избежать наложения линий $\lambda_1 = 404,598$ нм и $\lambda_2 = 404,763$ нм, если линейное увеличение квантометра $m = 1,3$, а обратная линейная дисперсия прибора $D^{-1} = 0,63$ нм/мм. *Ответ:* $\omega_S = 0,20$ мм, $\omega_2 = 0,26$ мм.

12. Автоколлимационный монохроматор однолучевого спектрофотометра имеет обратную линейную дисперсию:

λ , нм	200	400	750
D^{-1} , нм/мм	1,02	12,8	68,5

Рассчитайте полосу пропускания монохроматора при указанных длинах в лн для ширины щели 0,30 мм. Какой диспергирующий элемент используется в этом монохроматоре — призма или дифракционная решетка? *Ответ:* $\Delta\lambda_S$: 0,31 нм, 3,8 нм, 20,6 нм.

13. Оцените порядок величины разрешающей силы монохроматора, способного к разрешению спектральных линий, расположенных друг от друга на расстоянии 1 нм в области 400 нм. *Ответ:* $R = 400$.

Вопросы

1. Каково назначение спектральных приборов? Какую аналитическую информацию о веществе можно получить с помощью спектрального прибора? С какими спектральными приборами вам пришлось иметь дело? Для решения каких задач вы их использовали?

2. Приведите принципиальную схему спектрального прибора. Охарактеризуйте назначение его основных частей.

3. Какие типы классификации спектральных приборов возможны по: а) методу разложения исследуемого излучения в спектр; б) способу регистрации спектра; в) виду (спектрального) анализа; г) типу оптической части; д) рабочему спектральному диапазону?

4. Перечислите основные способы монохроматизации.

5. Дайте сравнительную характеристику абсорбционных и интерференционных светофильтров.

6. Дайте сравнительную характеристику призмы и дифракционной решетки как диспергирующих элементов.

7. Какой диспергирующий элемент используется в спектрофотометре?

8. Приведите принципиальную оптическую схему монохроматора и полихроматора.

9. Приведите принципиальные оптические схемы автоколлимационных монохроматоров с призмой и дифракционной решеткой. В чем преимущество автоколлимационных схем?

10. Как можно классифицировать спектрофотометры и фотометры по: а) числу каналов в фотометрической части (кюветном отделении); б) способу измерения?

11. В чем отличие спектрометров от спектрофотометров? Каково их назначение?

12. В чем отличие: а) монохроматора от спектрофотометра; б) спектрографа от спектрометра?

13. Какие оптические материалы используются для работы в: а) УФ-области спектра; б) видимой области спектра; в) ИК-области спектра?

14. Кварц прозрачен в УФ-, видимой и ИК-областях спектра (175 нм — 3,5 мкм). Однако призменные спектрофотометры с кварцевой оптикой менее пригодны для работы в области выше $\lambda = 600$ нм, чем призменные стеклянные спектрофотометры. Чем это объяснить?

15. Какие приемники излучения используются для работы в: а) УФ-области спектра; б) видимой области спектра; в) ИК-области спектра?

16. Перечислите основные характеристики спектрального прибора и дайте их толкование. Ответ иллюстрируйте формулами.

17. Какими основными параметрами определяется линейная дисперсия: а) призменного спектрального прибора; б) дифракционного спектрального прибора?

18. На рис. 9.63 приведены три микрофотограммы линии рения $\lambda = 645,188$ нм, зарегистрированной спектрографом. Условия регистрации были следующие:

- решетка 600 штр/мм; 1 порядок, $D = 0,44$ нм/мм;
- решетка 600 штр/мм; 2 порядок, $D = 0,24$ нм/мм;
- решетка 1200 штрих/мм; 2 порядок, $D = 0,1$ нм/мм.

Какая микрофотограмма какому режиму регистрации отвечает?

19. Какими основными параметрами определяется разрешающая способность: а) призменного спектрального прибора; б) дифракционного спектрального прибора?

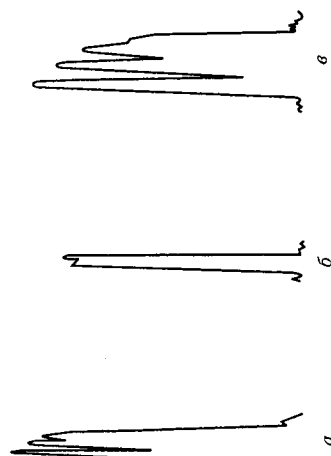


Рис. 9.63. Микрофотограммы линии рения $\lambda = 645,188$, зарегистрированные спектрографом ДФС-3 в различных условиях

20. На рис. 9.64 представлен контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах. Что можно сказать о дисперсии и разрешающей способности этих приборов?

21. На рис. 9.65 представлен контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах. Что можно сказать о дисперсии и разрешающей способности этих приборов?

22. Объясните роль светосилы монохроматора в спектральном анализе. Какие параметры прибора определяют его светосилу?

23. Как изменится обратная линейная дисперсия автоколлимационного спектрального прибора, если фокусное расстояние объектива увеличится в два раза?

24. В призменном монохроматоре, построенном по автоколлимационной схеме, излучение дважды проходит через призму. Как изменится дисперсия и разрешающая способность монохроматора, если число призм увеличится до двух?

25. Как изменится разрешающая способность дифракционного спектрального прибора, если дифракционную решетку установить так, чтобы она работала во II порядке вместо I порядка?

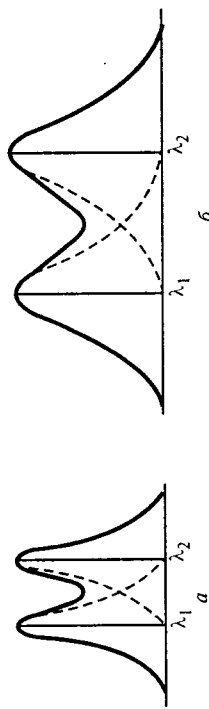


Рис. 9.64. Контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах

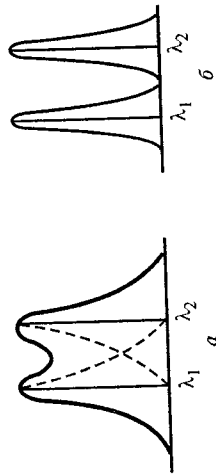


Рис. 9.65. Контур двух близких спектральных линий λ_1 и λ_2 , полученный на двух спектральных приборах

26. В каком виде получают аналитический сигнал: а) в пламенном фотометре; б) в фотоэлектроколориметре?
27. Что называется модуляцией сигнала? Почему она широко используется в спектральных приборах? Какие способы модуляции сигнала существуют?
28. В чем заключается процедура сканирования спектра?
29. Перечислите типы полосовых светофильтров.
30. Какие устройства могут служить приемниками оптического излучения?
31. Перечислите одноэлементные и многоэлементные приемники оптического излучения.
32. Перечислите основные достоинства и недостатки фотографической регистрации эмиссионных спектров.
33. Назовите источники непрерывного спектра в: а) УФ-области; б) видимой области; в) ИК-области.
34. Почему нагретые тела не могут быть использованы в качестве источников непрерывного излучения для УФ-области?
35. Укажите типичные источники излучения, в которых излучателем является нагретое тело.
36. На основании каких законов можно по температуре излучателя рассчитать положение максимума излучения теплового источника?
37. В каких спектральных областях используют тепловые источники излучения?
38. Назовите известные вам газоразрядные источники излучения.
39. В каких методах анализа применяются лампы с полым катодом?
40. В каких методах анализа используют пламя?
41. Как будет меняться воспроизводимость и величина предела обнаружения эмиссионного спектрального анализа при переходе от дугового способа возбуждения к искровому?
42. Почему при дуговом возбуждении спектров веществ элементы разогреваются до более высокой температуры, чем при искровом возбуждении?

43. Какой спектральный прибор применяют для быстрой идентификации сплавов по маркам?

44. Приведите оптическую схему пламенного фотометра. Какой способ ввода пробы в пламя используют в серийных пламенных фотометрах?

45. Приведите принципиальную оптическую схему квантового детектора.

46. В методах эмиссионной спектроскопии с непламенными источниками атомизации и возбуждения (дуга, искра) интенсивность характеристического излучения атомов измеряется путем накопления сигнала (интегрирования) в течение некоторого промежутка времени. С другой стороны, в методе пламенной эмиссионной спектроскопии берутся мгновенные значения сигнала. Почему необходимо интегрирование сигнала в случае непламенных источников атомизации и возбуждения?

47. Какие процессы протекают при облучении светом фотопластинки? Напишите соответствующие уравнения реакций.

48. Приведите блок-схему установки для бездисперсионной атомно-флуоресцентной спектроскопии.

49. Какие источники излучения используют в атомно-абсорбционных спектрофотометрах? Опишите их конструкцию.

50. Какие способы атомизации используют в серийных атомно-абсорбционных спектрометрах? Какой способ атомизации является наиболее экономичным?

51. Изменится ли и как величина сигнала, регистрируемого атомно-абсорбционным спектрофотометром, изображенным на рис. 9.66, если диск прерывателя поместить между целевой горелкой и монохроматором? Ответ мотивируйте.

52. Почему в атомно-абсорбционной спектроскопии обычно используют целевые горелки, а в пламенно-эмиссионной и атомно-флуоресцентной спектроскопии — горелки Бунзена? Ответ обоснуйте.

53. Для каких целей используют и в какой области спектра работают следующие спектральные приборы: а) стилоскоп; б) спектрограф; в) пламенный атомно-абсорбционный спектрофотометр; г) пламенный фотометр?

54. Какие приборы можно использовать для измерения спектров поглощения: а) УФ-области; б) видимой области; в) ИК-области?

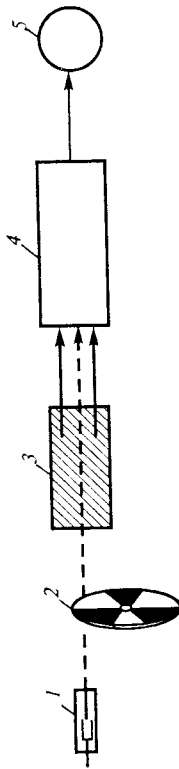


Рис. 9.66. Блок-схема атомно-абсорбционного спектрофотометра:

1 — лампа с полым катодом; 2 — прерыватель; 3 — атомный пар; 4 — монохроматор; 5 — ФЭУ

55. Приведите принципиальную оптическую схему: а) однолучевого одноволнового фотометра; б) двухлучевого одноволнового фотометра с одним и двумя фотоприемниками.

56. Приведите принципиальную оптическую схему двухлучевого двухволнового фотометра с двумя фотоприемниками.

57. В какой области спектра целесообразно использовать спектрофотометры с кварцевой оптикой? Укажите, в каких приборах используется кварцевая оптика, а в каких стеклянная?

58. Какие источники излучения используются в фотометрических приборах?

59. Почему в спектрофотометрах для УФ- и видимой областей спектра кюветное отделение обычно размещают между монохроматором и фотоприемником, а в инфракрасных спектрофотометрах кюветное отделение размещают между источником излучения и монохроматором?

60. Оптическую плотность растворов измеряют в кюветках одинаковой толщины на фотометре и спектрофотометре. В каких случаях результаты измерений будут различаться друг от друга?

61. Как будет меняться контур полосы поглощения, регистрируемой спектрофотометром, в зависимости от: а) полосы пропускания монохроматора; б) скорости сканирования?

62. В спектре MnO_4^- наблюдаются три полосы поглощения: 225 ($\epsilon > 3 \cdot 10^3$), 310 ($\epsilon = 1,5 \cdot 10^3$) и 528 нм ($\epsilon = 2,9 \cdot 10^3$). Какие фотометрические приборы следует использовать для измерения поглощения при каждой из трех длин волн?

63. Чем определяется выбор фотометрического прибора и длины кюветы при измерении поглощения исследуемого образца?

64. Как проверяется градуировка шкалы длин волн (волновых чисел) спектрофотометров: а) УФ-области; б) видимой области; в) ИК-области?

65. Как проверяются шкалы оптических плотностей (пропускания) спектрофотометров?

66. Какую комбинацию светофильтра и фотоэлемента из приведенных на рис. 9.67 следует выбрать для фотометрирования раствора вещества с максимумом поглощения $\lambda = 550$ нм?

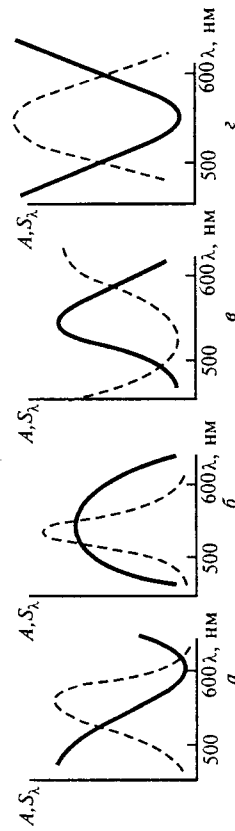


Рис. 9.67. Спектральная характеристика фотоэлемента (---) и светофильтра (---)

67. На рис. 9.68 приведены спектры поглощения хлорида празеодима, полученные на спектрофотометре при различной ширине щели монохроматора, выделяющей полосы пропускания $\Delta\lambda$: 0,24; 0,48 и 3,40 нм. Какая спектральная кривая отвечает какой полосе пропускания монохроматора?

68. Уровень рассеянного излучения у спектрофотометра UV 2100S фирмы Shimadzu составляет $\leq 0,05\%$ при $\lambda = 220$ нм. Уровень рассеянного излучения у спектрофотометра UV 3100S фирмы Shimadzu составляет $\leq 0,0001\%$ при $\lambda = 220$ нм. Какой спектрофотометр из перечисленных имеет двойной монохроматор, а какой — простой?

69. Перечислите основные узлы люминесцентного прибора.

70. Приведите блок-схему флуориметра.

71. Приведите схему спектрофлуориметра. Каков режим работы монохроматоров в случае регистрации спектров возбуждения и флуоресценции?

72. Дайте пояснение понятия «скрещенные светофильтры».

73. Укажите способы размещения источника возбуждения и фотоприемника относительно кюветного отделения с пробой при регистрации спектра флуоресценции. В каких случаях целесообразно использовать каждый из указанных способов?

74. Какие источники излучения применяются для возбуждения спектров флуоресценции?

75. Чем кюветы, предназначенные для регистрации спектров поглощения, отличаются от кювет, используемых для регистрации спектров флуоресценции?

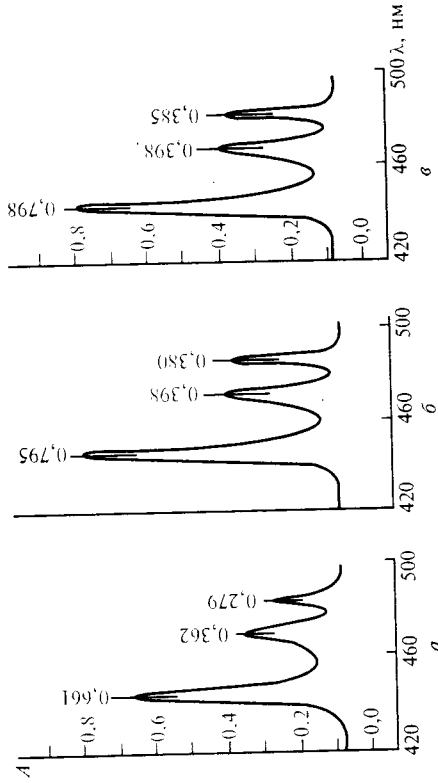


Рис. 9.68. Спектр поглощения раствора хлорида празеодима, зарегистрированный при различной полосе пропускания монохроматора

9.5. Методы рентгеновской спектроскопии

Аналитическая рентгеновская спектроскопия основана на изменении величины испускания или поглощения характеристического рентгеновского излучения атомами анализируемого образца. Основными методами рентгеновской спектроскопии являются: электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) и рентгеноабсорбционный анализ (РАА).

Характеристическое рентгеновское излучение возникает в результате электронных переходов между внутренними (остовными) электронными уровнями атома. При этом энергия излучения равна разности энергий соответствующих электронных уровней (E_0 и E_1) и пропорциональна частоте излучения (ν):

$$E_{\text{изл}} = E_0 - E_1 = h\nu, \quad (9.87)$$

где h — постоянная Планка.

Частота электромагнитного излучения обратно пропорциональна длине волны (λ):

$$\nu = c/\lambda, \quad (9.88)$$

где c — скорость света в вакууме. Положение характеристической линии в рентгеноэмиссионном спектре зависит от заряда атомного ядра (атомного номера химического элемента) и определяется *законом Мозли*:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi)^2}{h^3} \left[\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right], \quad (9.89)$$

где Z — атомный номер элемента; ξ — постоянная экранирования; n_0 и n_1 — главные квантовые числа начального и конечного состояний; e — заряд электрона; m_e — масса электрона. Необходимые условия проявления характеристической линии в эмиссионном рентгеновском спектре

$$E_{\text{возб}} > E_0, \quad (9.90)$$

$$\Delta l \neq 0 \quad (9.91)$$

где $E_{\text{возб}}$ — энергия первичного (возбуждающего) рентгеновского излучения (РФА) или кинетическая энергия пучка электронов (РСМА); Δl — изменение орбитального квантового числа при соответствующем электронном переходе в атоме.

Один из методов разложения полихроматической рентгеновской эмиссии анализируемого образца в спектр основан на физическом явлении рентгеновской дифракции, описываемом *законом Вульфа-Брегга*:

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (9.92)$$

где d — расстояние между кристаллографическими плоскостями кристалла-анализатора («постоянная решетка»); θ — угол между падающим лучом и отражающей плоскостью; λ — длина волны излучения; m — порядок отражения (номер отражающей кристаллографической плоскости). При этом спектральное разрешение есть функция нескольких переменных ($m, \theta, \lambda/d$).

Фактором, ограничивающим возможности количественного рентгеноэмиссионного анализа, являются *матричные эффекты*. К их чис. относится поглощение характеристического рентгеновского излучения атомами анализируемого образца. Интенсивность I_l рентгеновского излучения, прошедшего через слой вещества толщиной l , подчиняется экспоненциальному закону убывания от начального значения I_0 :

$$I_l = I_0 \exp(-\mu \rho l), \quad (9.93)$$

где μ — массовый коэффициент поглощения; ρ — плотность материала.

Пример 1. Длина волны излучения Na K_α равна 1,191 нм. Оцените длину волны излучения Mg K_α .

Решение. Воспользуемся законом Мозли (9.89): запишем соответствующие выражения для излучения Na K_α и Mg K_α . Поделив одно равенство на другое, получаем

$$\frac{\nu_{\text{Na}}}{\nu_{\text{Mg}}} = \frac{(Z_{\text{Na}} - \xi_{\text{Na}})^2}{(Z_{\text{Mg}} - \xi_{\text{Mg}})^2}$$

Поскольку натрий и магний — два s -элемента, атомные номера которых отличаются всего на единицу, полученную формулу можно упростить:

$$\frac{\nu_{\text{Na}}}{\nu_{\text{Mg}}} \approx \left(\frac{Z_{\text{Na}}}{Z_{\text{Mg}}} \right)^2$$

Перепишем эту формулу, используя выражение (9.88),

$$\frac{\lambda_{\text{Mg}}}{\lambda_{\text{Na}}} = \left(\frac{Z_{\text{Na}}}{Z_{\text{Mg}}} \right)^2$$

$$\lambda_{Mg} = 1,191 \left(\frac{11}{12} \right)^2 = 1,00 \text{ (нм)}.$$

Истинное значение длины волны излучения Mg K_{α} равно 0,989 нм.

Пример 2. Можно ли для возбуждения флуоресцентного излучения Cu K_{α} использовать излучение Au L_{α} (0,1276 нм)?

Энергии электронных оболочек атома меди, эВ			
1s _{1/2}	2s _{1/2}	2p _{1/2}	2p _{3/2}
8979	1096	951	931

Решение. Для возбуждения флуоресцентного излучения Cu K_{α} необходимо ионизировать K-уровень атома меди, т. е. 1s-оболочку. Следовательно, энергия первого рентгеновского кванта должна превышать энергию связи электрона на 1s-оболочке атома меди — 8979 эВ (критерий 9.90). Рассчитаем энергию квантов излучения золота L_{α} , используя формулы (9.87) и (9.88):

$$E_{AuL_{\alpha}} = hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4,136 \cdot 10^{-15} \text{ [эВ} \cdot \text{с]} \cdot 2,998 \cdot 10^{17} \text{ [нм/с]}}{0,1276 \text{ [нм]}} = 9718 \text{ (эВ)}.$$

Таким образом, излучение Au L_{α} можно использовать для возбуждения флуоресцентного излучения Cu K_{α} .

Пример 3. Используя данные таблицы из примера 2, рассчитайте длину волны самой низкочастотной K-линии меди из реально проявляющихся в рентгеновском спектре.

Решение. K-линии атомов меди в рентгеновском спектре проявляются при заполнении электронной вакансии на 1s-оболочке с любого электронного уровня атома, главное квантовое число которого превышает единицу. Согласно (9.87), энергия линии есть разность энергий соответствующих электронных оболочек атома. Следовательно, самая низкочастотная линия возникает при электронном переходе с ближайшего по энергии уровня:

$$2s \rightarrow 1s.$$

Однако в соответствии с правилами отбора (9.91) данный переход запрещен, поскольку изменение орбитального квантового числа равно нулю. Таким образом, длина волны самой низкочастотной K-линии меди равна

$$\lambda_{\text{min}} = \frac{hc}{E_{1s_{1/2}} - E_{2p_{1/2}}} = \frac{4,136 \cdot 10^{-15} \text{ [эВ} \cdot \text{с]} \cdot 2,998 \cdot 10^{17} \text{ [нм/с]}}{(8979 - 951) \text{ [эВ]}} = 0,1545 \text{ (нм)}.$$

Задачи

1. Оцените, во сколько раз длина волны излучения Mn K_{α} больше длины волны излучения Zn K_{α} . Ответ: в 1,44 раза.

2. Как известно, тормозное излучение рентгеновской трубки возникает в результате непрерывной потери энергии электронами,

предварительно ускоренными электростатическим полем, при их взаимодействии с атомами материала анода. Используя закон сохранения энергии, рассчитайте значение коротковолновой границы (λ_{min}) эмиссионного спектра рентгеновской трубки, если рабочее напряжение равно 40 кВ. Ответ: 31 пм.

3. На основании закона Вульфа-Брэгга выведите формулы зависимости спектрального разрешения ($R = \lambda/\Delta\lambda$) в рентгеноэмиссионных спектрах от порядка отражения (m) и от угла падения (θ) рентгеновских лучей на поверхность кристалла-анализатора. Оцените значения:

а) $R_{m=2}/R_{m=1}$. Ответ: 2.

б) $R_{\theta=60^\circ}/R_{\theta=30^\circ}$. Ответ: $\sqrt{3}$.

4. Рассчитайте толщину золотой фольги, если интенсивность излучения Mo K_{α} , прошедшего через нее, уменьшилась в 5 раз? Массовый коэффициент поглощения Mo K_{α} и плотность золота равны 111,3 см²/г и 19,28 г/см³ соответственно. Ответ: 7,5 мкм.

Вопросы

1. Что такое характеристическое и тормозное рентгеновское излучение?

2. Почему спектр испускания рентгеновской трубки содержит не только характеристические линии материала анода, но и непрерывную составляющую?

3. Какова энергия коротковолновой границы спектра испускания рентгеновской трубки, если ее рабочее напряжение составляет 1 кВ?

4. Можно ли использовать полихроматическое первичное рентгеновское излучение в РФА и РАА? Почему?

5. При прочих равных условиях атомы какого химического элемента будут сильнее поглощать рентгеновское излучение — Zn или Hg?

6. Какими факторами определяется предел обнаружения химических элементов методом РФА?

7. В каком методе — РФА и РСМА — относительная интенсивность фонового сигнала выше? Почему?

8. Перечислите факторы, влияющие на величину аналитического сигнала в методах РСМА и РАА.

9. Предложите инструментальные способы увеличения чувствительности и селективности метода РФА.

10. Какие химические элементы нельзя определять методом РФА? Почему?

11. Почему в рентгеновских спектрометрах с энергетической дисперсией, как правило, не используют кристаллы-анализаторы?

12. Для каких целей используют вакуумные рентгенофлуоресцентные спектрометры?

9.6. Методы электронной спектроскопии

Аналитическая электронная спектроскопия основана на измерении величины характеристической электронной эмиссии атомов поверхности анализируемого образца, возбужденной монохроматическим рентгеновским излучением (фотоэффект) или первичным электронным пучком (оже-эффект). Основными методами электронной спектроскопии являются: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и оже-электронная спектроскопия (ОЭС).

Положение характеристической фотоэлектронной линии в спектре определяется *законом фотоэффекта* Эйнштейна:

$$E = h\nu - E_{\text{св}} + \varphi, \quad (9.94)$$

где $h\nu$ — энергия квантов возбуждающего рентгеновского излучения; E — кинетическая энергия фотоэлектрона, $E_{\text{св}}$ — энергия связи электрона в атоме, φ — работа выхода электрона материала спектрометра (значение этого параметра в эксперименте сводят к нулю). Положение характеристической оже-электронной линии в спектре определяется только разностью энергий остовных уровней атома, участвующих в оже-процессе, и не зависит от энергии первичного электронного пучка.

Высокая чувствительность методов электронной спектроскопии к состоянию поверхности анализируемого образца обусловлена малыми значениями средней длины свободного пробега (т. е. без потерь энергии) фото- и оже-электронов в твердом теле. Для толстого гомогенного образца, равномерно возбуждаемого по глубине

$$\frac{n(x, E)}{n_0(E)} = \exp\left(-\frac{x}{\Lambda(E)}\right), \quad (9.95)$$

где n — количество фотоэлектронов, вышедших на поверхность образца без потерь энергии; n_0 — средняя плотность образования фотоэлектронов в образце; x — глубина выхода фотоэлектронов;

Λ — средняя длина свободного пробега фотоэлектронов. В аналитическом диапазоне энергий (> 100 эВ) средняя длина свободного пробега (и соответственно глубина выхода) фотоэлектронов в материале образца увеличивается с ростом их кинетической энергии. Величина выхода фотоэлектронов из приповерхностного слоя толщиной δ равна

$$\int_0^{\delta} n(x, E) dx. \quad (9.96)$$

Для толстого гомогенного образца интенсивность (I) фотоэлектронной линии химического элемента в спектре равна

$$I = FA\Lambda\sigma n, \quad (9.97)$$

где F — поток возбуждающего рентгеновского излучения; A — атомарная функция электронного спектрометра; σ — сечение фотоионизации соответствующего электронного уровня атома; n — атомная плотность определяемого элемента. Для расчета отношения содержаний химических элементов (1 и 2) на поверхности образца используют формулу

$$R = \frac{C_1}{C_2} = \frac{I_1 \sqrt{E_1}}{\sigma_1} \frac{I_2 \sqrt{E_2}}{\sigma_2}. \quad (9.98)$$

Для линий, близких по энергиям, используют упрощенную формулу

$$R = \frac{C_1}{C_2} = \frac{I_1}{\sigma_1} \frac{I_2}{\sigma_2}. \quad (9.99)$$

Пример 1. При каком отношении энергий фотоэлектронных линий использование для расчетов упрощенной формулы количественного РФЭС-анализа, не учитывающей влияние кинетической энергии фотоэлектрона, является вполне приемлемым? Относительная инструментальная погрешность метода РФЭС составляет 15%.

Решение. Для расчета отношения содержаний двух элементов на поверхности твердого тела ($R_{\text{т.очн}}$) по РФЭС-спектрам используют формулу (9.98). Для рутинного анализа ($R_{\text{тр.уб}}$) используют упрощенную формулу (9.99). Рассчитаем относительную систематическую погрешность результатов анализа при использовании формулы (9.99). Допустим, что $R_{\text{ф.ст}} = R_{\text{т.очн}}$. Тогда

$$\epsilon_{\text{ф.ст}} = \left| \frac{R_{\text{т.очн}} - R_{\text{тр.уб}}}{R_{\text{т.очн}}} \right| = \left| \frac{\sqrt{E_1} - \sqrt{E_2}}{\sqrt{E_1}} \right|$$

Формулу (9.99) можно использовать в том случае, когда

$$E_{\text{свст}} \leq E_{\text{квстр}}$$

Допустим, что $E_1 > E_2$, тогда

$$1 - \sqrt{\frac{E_2}{E_1}} \leq 0,15.$$

Следовательно,

$$\frac{E_1}{E_2} \leq (1 - 0,15)^{-2} = 1,384.$$

Пример 2. В РФЭ-спектре полимерного материала обнаружены линии углерода и кислорода: С 1s, O 1s и O 2s. Для возбуждения спектра использовали излучение Al K α (1486,6 эВ). Определите элементный состав поверхности и оцените характер распределения кислорода по глубине образца (равномерное, убывающее или возрастающее).

Линия	Энергия связи, эВ	Сечение фотоионизации, отв. ед.	Интенсивность линии, у. е.
С 1s	285	1,00	35
O 1s	531	2,93	40
O 2s	23	0,14	23

Решение. Рассчитаем отношение содержания углерода и кислорода на поверхности полимерного материала по линиям С 1s и O 1s, используя для определения кинетической энергии фотоэлектрона закон Эйнштейна [см. уравнение (9.94)]

$$\left(\frac{n_C}{n_{O,1}}\right) = \frac{35\sqrt{1486,6 - 285}}{1,0} \frac{40\sqrt{1486,6 - 531}}{2,93} = 2,8.$$

Рассчитаем отношение содержания углерода и кислорода на поверхности полимерного материала по линиям С 1s и O 2s:

$$\left(\frac{n_C}{n_{O,2}}\right) = \frac{35\sqrt{1486,6 - 285}}{1,0} \frac{23\sqrt{1486,6 - 23}}{0,14} = 0,19.$$

Поскольку кинетическая энергия фотоэлектронов, эмитированных с 1s-уровня кислорода, меньше кинетической энергии фотоэлектронов, эмитированных с 2s-уровня кислорода, средняя глубина выхода фотоэлектронов в первом случае меньше, чем во втором. Следовательно, на глубине кислорода заметно больше, чем на поверхности. Таким образом, распределение кислорода по глубине возрастающее.

Задачи

1. Рассчитайте, какую долю (в %) от общего числа характеристик моноэнергетических фотоэлектронов, испускаемых поверхностью толстого гомогенного образца, составляют фотоэлектроны, вышедшие из тонкого приповерхностного слоя толщиной 3А. Средняя глубина проникновения рентгеновского излучения много больше глубины отбора аналитической информации. *Ответ:* 95%.
2. Оцените предел обнаружения элементов методом РФЭС, если глубина отбора аналитической информации составляет 2 — 3 нм, а площадь анализируемой поверхности образца равна $\approx 1 \text{ см}^2$. Следует помнить что элемент может быть обнаружен, если его относительное содержание не ниже 0,01 ат. %. *Ответ:* 10^{-10} — 10^{-8} г.
3. Одной из стадий производства электронных микросхем является напыление на поверхность монокристалла кремния тонкой пленки меди. Для аналитического контроля процесса напыления можно использовать метод РФЭС. Рассчитайте среднюю скорость напыления пленки меди, если за 46 с интенсивность линии кремния $2s_{1/2}$ ($E_{\text{свст}} = 1338 \text{ эВ}$) уменьшилась на порядок. СДСП электронов с энергией 1338 эВ в меди равна 2,03 нм. *Ответ:* 0,1 нм/с.

Вопросы

1. Можно ли обнаружить оже-электронные линии в РФЭ-спектре, фотоэлектронные линии в ОЭ-спектре? Почему?
2. Каким образом можно отличить фотоэлектронную линию от оже-электронной линии в спектре?
3. Объясните, почему в электронных спектрах положение характеристик линии зависит от химического окружения атомов соответствующего элемента в анализируемом образце, а в рентгеновских спектрах — практически не зависит?
4. Почему методы электронной спектроскопии чувствительны к состоянию поверхности анализируемого образца? Предложите способы варьирования глубины отбора аналитической информации.
5. Почему инструментальное разрешение по поверхности анализируемого образца в методе ОЭС много больше, чем в методе РФЭС?
6. Предложите инструментальные способы увеличения чувствительности и селективности метода РФЭС.
7. Почему рентгеноэлектронный и оже-электронный анализ проводятся в условиях сверхвысокого вакуума?

8. На чем основан принцип работы электронного энергоанализатора?

9. Можно ли методами РФЭС и ОЭС анализировать жидкие материалы? Почему?

10. Какие образцы проще анализировать методами электронной спектроскопии — проводящие или непроводящие? Почему?

Приложение

I. Суммирование погрешностей*

Функция	Систематические погрешности		Случайные погрешности
	а	б	
$u = x + y$	$\Delta u = \Delta x + \Delta y$	$ \Delta u = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = x - y$	$\Delta u = \Delta x - \Delta y$	$ \Delta u = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = xy$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$	$\frac{ \Delta u }{u} = \frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y}$	$\frac{s_u}{u} = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2}$
$u = x/y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$	$\frac{ \Delta u }{u} = \frac{ \Delta x }{x} + \frac{ \Delta y }{y}$	$\frac{s_u}{u} = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x}\right)^2 + \left(\frac{s_y}{y}\right)^2}$
$u = x^p$	$\frac{\Delta u}{u} = p \frac{\Delta x}{x}$	$\frac{ \Delta u }{u} = p \frac{ \Delta x }{x}$	$\frac{s_u}{u} = p \frac{s_x}{x}$
$u = \ln x$	$\Delta u = \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u = \frac{ \Delta x }{x}$	$s_u = \frac{s_x}{x}$
$u = \lg x$	$\Delta u = 0,434 \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u = 0,434 \frac{ \Delta x }{x}$	$s_u = 0,434 \frac{s_x}{x}$

* При необходимости из относительной погрешности рассчитывают абсолютную и наоборот.

II. Значения Q-критерия (доверительная вероятность 0,90)

n	Q _{крит}	n	Q _{крит}
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

III. Значения функции Лапласа

u	$\theta(u)$	u	$\theta(u)$	u	$\theta(u)$
0,01	0,0040	0,90	0,3159	1,90	0,4713
0,03	0,0120	0,95	0,3289	1,95	0,4744
0,05	0,0199	1,00	0,3413	2,00	0,4772
0,07	0,0279	1,05	0,3531	2,10	0,4821
0,10	0,0398	1,10	0,3643	2,20	0,4861
0,15	0,0596	1,15	0,3749	2,30	0,4893
0,20	0,0793	1,20	0,3849	2,40	0,4918
0,25	0,0987	1,25	0,3944	2,50	0,4938
0,30	0,1179	1,30	0,4032	2,60	0,4953
0,35	0,1368	1,35	0,4115	2,70	0,4965
0,40	0,1554	1,40	0,4192	2,80	0,4974
0,45	0,1736	1,45	0,4265	2,90	0,4981
0,50	0,1915	1,50	0,4332	3,00	0,49865
0,55	0,2088	1,55	0,4394	3,20	0,49931
0,60	0,2257	1,60	0,4452	3,40	0,49966
0,65	0,2422	1,65	0,4505	3,60	0,49984
0,70	0,2580	1,70	0,4554	3,80	0,499928
0,75	0,2734	1,75	0,4599	4,00	0,499968
0,80	0,2881	1,80	0,4641	5,00	0,499997
0,85	0,3023	1,85	0,4678		

IV. Значения t для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность		
	0,90	0,95	0,99
1	6,31	12,7	63,6
2	2,92	4,30	9,93
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,90	2,37	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25

Число степеней свободы	Доверительная вероятность			
	0,90	0,95	0,99	0,999
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
∞	1,66	1,96	2,58	3,29

V. Значения F для доверительной вероятности 0,95 (уровень значимости $p = 0,05$)

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1

f_2 \ f_1	γ_i при I										
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞		
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0		
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0		
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9		
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9		
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8		
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8		
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7		
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7		
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7		
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6		
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5		
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3		
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0		

VI. Эффективные диаметры и коэффициенты активности ионов в водных растворах при 25 °С (по Килланду)

Ионы	$a_i, \text{Å}$	γ_i при I										
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1						
H_3O^+	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83						
$Li^+, C_6H_5COO^-$	6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80						
$Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, H_2AsO_4^-, CH_3COO^-$	4 - 4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78						
$OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, BrO_3^-, IO_4^-, MnO_4^-$	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76						
$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, HCOO^-$	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76						
$Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Be^{2+}$	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75						
	8	0,872	0,755	0,690	0,52	0,45						

Ионы	$a_i, \text{Å}$	γ_i при I				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+},$ фталат-ион	6	0,870	0,745	0,675	0,48	0,40
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, C_2O_4^{2-}$	5	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}$	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}$	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
$PO_4^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}, Tl^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}$	9	0,738	0,543	0,445	0,24	0,18
$Fe(CN)_6^{4-}, C_4H_5O_4^-$	4	0,725	0,505	0,395	0,16	0,10
	11	0,588	0,352	0,255	0,10	0,07
	5	0,571	0,310	0,201	0,05	0,02
		0,96	0,93	0,90	0,83	0,79

VII. Автопротолиз некоторых амфипротных растворителей

Растворитель, SH	Ион lyonия, SH ⁺	Ион лиата, S ⁻	Константа автопротолиза $K_{SH} = [SH_2^+][S^-]$	pH шкалы кислотности pSH ⁺	Нейтральная среда pH = $\frac{pSH^+}{2} = pK_{SH}$
HNO_3	$H_2NO_3^+$	NO_3^-	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0 - 2,6	1,3
H_2SO_4	$H_3SO_4^+$	HSO_4^-	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0 - 3,6	1,8
$HCOOH$	$HCOOH_2^+$	$HCOO^-$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	0 - 6,7	3,35
H_2O	H_3O^+	OH^-	$1,0 \cdot 10^{-14}$	0 - 14	7,0
CH_3COOH	$CH_3COOH_2^+$	CH_3COO^-	$3,5 \cdot 10^{-15}$	0 - 14,4	7,2
$NH_2CH_2CH_2NH_2$ (этилендиамин)	$NH_2CH_2CH_2NH_3^+$	$NH_2CH_2CH_2NH_2^-$	$5,0 \cdot 10^{-16}$	0 - 15,3	7,65
CH_3OH	$CH_3OH_2^+$	CH_3O^-	$5,0 \cdot 10^{-18}$	0 - 17,3	8,65
C_2H_5OH	$C_2H_5OH_2^+$	$C_2H_5O^-$	$1,0 \cdot 10^{-19}$	0 - 19	9,5
CH_3CN (ацетонитрил)	CH_3CNH^+	CH_2CN^-	$3,2 \cdot 10^{-20}$	0 - 19,5	9,75
NH_3 (жидкий)	NH_4^+	NH_2^-	$1,0 \cdot 10^{-22}$	0 - 22	11,0

VIII. Термодинамические константы кислотности и основности кислот и оснований (25 °С вода)

Название	Формула	K_a	pK_a
Теллуристая	H_2TeO_3	$K_1 = 2,7 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-8}$	2,57 7,74
Тиоциановая	$HSCN$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	0,85
Угольная	H_2CO_3	$K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Уксусная	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фенол	C_6H_5OH	$1,0 \cdot 10^{-10}$	10,0
Фосфорная	H_3PO_4	$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$	2,15 7,21 12,30
Хромовая	H_2CrO_4	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-1}$ $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-7}$	0,80 6,50
Щавелевая	$H_2C_2O_4$	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Этилендиаминтетрауксусная	$(HOOCCH_2)_2N-(CH_2)_2-N-(CH_2COOH)_2$	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$ $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$	2,00 2,67 6,16 10,26
Янтарная	$HOOC(CH_2)_2COOH$	$K_1 = 1,6 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 2,3 \cdot 10^{-6}$	4,21 5,63
Основания	K_b		
Аммиак	NH_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,76
Анилин	$C_6H_5NH_2$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	9,37
Гидразин	N_2H_4	$9,3 \cdot 10^{-7}$	6,03
Гидроксиламин	NH_2OH	$8,9 \cdot 10^{-9}$	8,05
Гуанидин	$(H_2N)_2CNH$	$3,55 \cdot 10^{-1}$	0,55
Диэтиламин	$(C_2H_5)_2NH$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	2,91
Метиламин	CH_3NH_2	$4,6 \cdot 10^{-4}$	3,34
Пиридин	C_5H_5N	$1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Тиомочевина	$SC(NH_2)_2$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	11,97
Триметиламин	$(CH_3)_3N$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	4,19
Триэтианоламин	$N(CH_2CH_2OH)_3$	$5,8 \cdot 10^{-7}$	6,24
Уротропин	$(CH_2)_6N_4$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	8,89
Этиламин	$CH_3CH_2NH_2$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	3,19

Название	Формула	K_a	pK_a
Кислоты			
Азидоводородная	HN_3	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,70
Азотистая	HNO_2	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойная	C_6H_5COOH	$6,3 \cdot 10^{-5}$	4,20
Борная	H_3BO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Винная	$H_2C_4H_4O_6$	$K_1 = 9,1 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-5}$	3,04 4,37
Галловая	$C_6H_2(OH)_3COOH$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	4,41
Глутаровая	$HOOC(CH_2)_3COOH$	$K_1 = 4,6 \cdot 10^{-5}$ $K_2 = 5,4 \cdot 10^{-6}$	4,34 5,27
Диметилглиоксим	$C_4H_8N_2O_2$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	10,58
Дихлоруксусная	$CHCl_2COOH$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	1,30
Иодная	HIO_4 (H_5IO_6)	$K_1 = 2,45 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 4,3 \cdot 10^{-9}$ $K_3 = 1,0 \cdot 10^{-15}$	1,61 8,33 15,0
Лимонная	$H_3C_6O_7H_5$	$K_1 = 7,4 \cdot 10^{-4}$ $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-5}$ $K_3 = 4,0 \cdot 10^{-7}$	3,13 4,66 6,40
Малеиновая	$HOOCCH=CHCOOH$	$K_4 = 1,0 \cdot 10^{-16}$ $K_1 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,0 \cdot 10^{-7}$	16,0 1,92 6,22
Малоновая	$HOOCCH_2COOH$	$K_1 = 4,2 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-6}$	1,38 5,68
Молочная	$CH_3CH(OH)COOH$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	3,83
Муравьиная	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Мышьяковая	H_3AsO_4	$K_1 = 5,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-7}$ $K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$	2,25 6,77 11,53
Мышьяковистая	H_3AsO_3	$5,9 \cdot 10^{-10}$	9,23
8-Оксихинолин	C_9H_7ON	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,90
Селенистая	H_2SeO_3	$K_1 = 1,8 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 3,2 \cdot 10^{-9}$	2,75 8,50
Серная	H_2SO_4	$K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Сернистая	H_2SO_3	$K_1 = 1,4 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$	1,85 7,20
Сероводородная	H_2S	$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 2,5 \cdot 10^{-13}$	6,99 12,60
Сянильная	HCN	$5,0 \cdot 10^{-10}$	9,30

IX. Значения силовых показателей (рK_a) некоторых кислот в различных растворителях

название	Кислота	Величина рK в растворителях				
		формула	вода	метанол	этанол	н-бу-тавол
Бензойная	C ₆ H ₅ COOH		4,2	10,4	9,4	—
Дихлоруксусная	CHCl ₂ COOH		1,3	6,3	7,1	7,3
Нитробензойная	C ₆ H ₄ (NO ₂)COOH		2,2	8,4	7,4	—
Пириновая	C ₆ H ₂ (OH)(NO ₂) ₃		0,8	3,8 — 4,8	3,8	4,5
Салициловая	C ₆ H ₄ (OH)COOH		3,0	8,7	7,9	—
Уксусная	CH ₃ COOH		4,7	9,7	10,4	10,4
Хлористоводородная	HCl		<0	1,0	2,0	—
Анилинная ион	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁺		4,6	6,0	5,7	3,8
Пираидиния ион	C ₅ H ₅ NH ⁺		5,2	5,6	4,3	—

X. Значения силовых показателей (рK_a) некоторых оснований в муравьиной кислоте

название	Основание	Величина рK в растворителях		
		формула	HCOOH	H ₂ O
Анилин	C ₆ H ₅ NH ₂		0,44	9,40
Бензидин	(C ₆ H ₄) ₂ (NH ₂) ₂		0,75	9,03 — 10,25
Диэтиламин	(C ₂ H ₅) ₂ NH		0,74	2,90
Мочевина	(NH ₂) ₂ CO		1,25	13,82
α-Нафтиламин	C ₁₀ H ₇ NH ₂		0,58	9,88
β-Нафтиламин	C ₁₀ H ₇ NH ₂		0,88	10,08
Пирадин	C ₅ H ₅ N		0,45	8,69
Формиат натрия	HCOONa		0,63	10,3

XI. Константы устойчивости некоторых комплексов

Комплекс	β ₁	β ₂	β ₃	β ₄	β ₅	β ₆
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	2,09 · 10 ³	1,62 · 10 ⁷				
Ag(CN) ₄ ³⁻		7,08 · 10 ¹⁹	3,55 · 10 ²⁰	2,63 · 10 ¹⁹		
Ag(SCN) ₄ ³⁻	5,62 · 10 ⁴	1,69 · 10 ⁸	2,82 · 10 ⁹	4,68 · 10 ⁹		
AgCl ₄ ³⁻	1,10 · 10 ³	1,74 · 10 ⁵	1,10 · 10 ⁵	1,38 · 10 ⁵		
Al(OH) ₄ ⁻	1,10 · 10 ⁹	5,01 · 10 ¹⁸	1,0 · 10 ²⁷	1,00 · 10 ³³		

Продолжение прилож. XI

Комплекс	β ₁	β ₂	β ₃	β ₄	β ₅	β ₆
Al(H ₂ PO ₄) ₃	10 ³	2,00 · 10 ⁵	3,98 · 10 ⁷			
Cd(NH ₃) ₄ ²⁺	3,24 · 10 ²	2,95 · 10 ⁴	5,89 · 10 ⁵	3,63 · 10 ⁶		
Cd(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻	1,00 · 10 ⁴	4,57 · 10 ⁵				
Cd(CN) ₄ ²⁻	1,51 · 10 ⁵	3,98 · 10 ⁹	8,32 · 10 ¹³	1,29 · 10 ¹⁷		
CdI ₄ ²⁻	1,91 · 10 ²	2,69 · 10 ³	3,09 · 10 ⁴	2,57 · 10 ⁵		
Co(NH ₃) ₆ ²⁺	97,7	3,16 · 10 ³	2,69 · 10 ⁴	1,18 · 10 ⁵	1,35 · 10 ⁵	2,45 · 10 ⁴
Cu(NH ₃) ₂ ⁺	8,51 · 10 ⁵	5,50 · 10 ⁶				
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	9,77 · 10 ³	2,14 · 10 ⁷	1,15 · 10 ¹⁰	1,07 · 10 ¹²		
Cu(CN) ₄ ³⁻		1,00 · 10 ²⁴	3,98 · 10 ²⁸	2,00 · 10 ³⁰		
Cu(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻	5,01 · 10 ⁶	2,51 · 10 ⁹				
FeCl ₂	1,45	2,51				
FeHPO ₄ ⁺	2,24 · 10 ⁹					
Fe(Ox) ₃	2,0 · 10 ¹²	3,98 · 10 ²³	7,94 · 10 ³³			
HgI ₄ ²⁻	7,41 · 10 ¹²	6,61 · 10 ²³	3,98 · 10 ²⁷	1,51 · 10 ³⁰		
HgBr ₄ ²⁻	1,12 · 10 ⁹	2,14 · 10 ¹⁷	5,50 · 10 ¹⁹	4,37 · 10 ²¹		
HgCl ₄ ²⁻	5,50 · 10 ⁶	1,66 · 10 ¹³	1,18 · 10 ¹⁴	1,66 · 10 ¹⁶		
LaF ₂ ⁺	3,63 · 10 ³					
Ni(OH) ₃ ⁻	9,33 · 10 ⁴	3,55 · 10 ⁸	2,14 · 10 ¹¹			
Ni(NH ₃) ₆ ²⁺	4,68 · 10 ²	4,17 · 10 ⁴	2,51 · 10 ⁶	2,09 · 10 ⁷	1,26 · 10 ⁸	1,02 · 10 ⁸
Ni(HD) ₂	2,2 · 10 ¹⁷					
Pb(OH) ₃ ⁻	7,94 · 10 ⁶	6,31 · 10 ¹⁰	2,00 · 10 ¹¹			
PbBr ₄ ²⁻	1,70 · 10 ²	1,00 · 10 ³	6,76 · 10 ²	8,51 · 10 ²		
PbI ₄ ²⁻	18,2	1,41 · 10 ³	8,32 · 10 ³	2,95 · 10 ⁴		
Pb(Ac) ₄ ²⁻	3,31 · 10 ²	8,91 · 10 ³	2,51 · 10 ⁶	3,16 · 10 ⁸		
Zn(OH) ₄ ²⁻	2,51 · 10 ⁶	2,00 · 10 ¹¹	1,38 · 10 ¹³	4,57 · 10 ¹⁴		

**XII. Константы устойчивости комплексов
некоторых ионов металлов с ЭДТА
($I=0,1, 25^\circ\text{C}$)**

Катион	β_{MY}	Катион	β_{MY}
Al(III)	$1,35 \cdot 10^{16}$	Cu(II)	$6,31 \cdot 10^{18}$
Ba(II)	$6,03 \cdot 10^7$	Fe(III)	$1,69 \cdot 10^{24}$
Ca(II)	$3,72 \cdot 10^{10}$	Mg(II)	$1,32 \cdot 10^9$
Cd(II)	$3,89 \cdot 10^{16}$	Ni(II)	$4,17 \cdot 10^{16}$
Co(II)	$1,62 \cdot 10^{16}$	Zn(II)	$3,16 \cdot 10^{16}$

XIII. Значения $\alpha_{Y^{4-}}$ в растворе ЭДТА при различных pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	10,00	$3,5 \cdot 10^{-1}$
5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

**XIV. Стандартные и формальные потенциалы
окислительно-восстановительных полуреакций при 25°C**

Полуреакция	$E^0, \text{В}$	$E^0, \text{В}$ (электролит)
$\text{Ag(I)} + e = \text{Ag}$	0,799	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,447	
$\text{Al(III)} + 3e = \text{Al}$	-1,66	
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,881	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,559	
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	1,087	
$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52	
$\text{Cd(II)} + 2e = \text{Cd}$	-0,403	
$\text{Cd(CN)}_4^{2-} + 2e = \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	-0,958	
$\text{Ce(IV)} + e = \text{Ce(III)}$	1,77	1,44 (1 M H_2SO_4) 1,70 (1 M HClO_4)

Полуреакция	$E^0, \text{В}$	$E^0, \text{В}$ (электролит)
$\text{Co(II)} + e = \text{Co(II)}$	1,81	
$\text{Cr(III)} + e = \text{Cr(II)}$	-0,41	
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	
$\text{Cu(II)} + e = \text{Cu(I)}$	0,153	
$\text{Cu(II)} + 2e = \text{Cu}$	0,337	
$\text{Fe(III)} + e = \text{Fe(II)}$	0,771	0,700 (1 M HCl) 0,68 (1 M H_2SO_4)
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,789	
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,826	
$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0,536	
$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,20	
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	
$\text{Ni(II)} + 2e = \text{Ni}$	-0,24	
$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6e = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,44	
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682	
$\text{Pb(II)} + 2e = \text{Pb}$	-0,126	
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,740	
$\text{SnCl}_6^{2-} + 2e = \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0,14	
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{S}$	0,141	
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,449	
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17	
$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8e = \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,31	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,219	
$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,10	
$\text{Ti(III)} + 2e = \text{Ti(I)}$	1,25	
$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,334	
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e = \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0,361	
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e = \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,000	1,02 (1 M HCl)
$\text{Zn(II)} + 2e = \text{Zn}$	-0,763	

XV. Произведения растворимости некоторых малорастворимых соединений (25 °С)

Формула соединения	Произведение растворимости, K_s^0	Формула соединения	Произведение растворимости, K_s^0
AgBr	$5,2 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) ₂	$7,4 \cdot 10^{-8}$
AgBrO ₃	$5,2 \cdot 10^{-5}$	CuSCN	$4,8 \cdot 10^{-15}$
AgCN	$1,2 \cdot 10^{-16}$	Fe(C ₉ H ₆ NO) ₃	$3,1 \cdot 10^{-44}$
Ag ₂ CO ₃	$8,1 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$
AgOOCCH ₃	$4,4 \cdot 10^{-3}$	Fe(OH) ₃	$4 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$3,5 \cdot 10^{-11}$	Hg ₂ Br ₂	$5,8 \cdot 10^{-23}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ CO ₃	$8,9 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ C ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-13}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,3 \cdot 10^{-18}$
AgIO ₃	$3,0 \cdot 10^{-8}$	Hg ₂ I ₂	$4,5 \cdot 10^{-29}$
Ag ₂ S	$6,3 \cdot 10^{-50}$	Hg ₂ (SCN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-20}$
AgSCN	$1,0 \cdot 10^{-12}$	Hg ₂ SO ₄	$7,4 \cdot 10^{-7}$
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
Al(OH) ₃	$2 \cdot 10^{-32}$	La(IO ₃) ₃	$6,2 \cdot 10^{-12}$
Ba(BrO ₃) ₂	$3,2 \cdot 10^{-6}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	MgCO ₃	$1 \cdot 10^{-5}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	MgC ₂ O ₄	$1 \cdot 10^{-8}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$1,8 \cdot 10^{-11}$
BaF ₂	$1,1 \cdot 10^{-6}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
Ba(IO ₃) ₂	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂	$4,3 \cdot 10^{-24}$
BaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$	NiCO ₃	$6,6 \cdot 10^{-9}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	Pb(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-20}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	PbBr ₂	$3,9 \cdot 10^{-5}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	PbC ₂ O ₄	$4,8 \cdot 10^{-10}$
Ca(IO ₃) ₂	$7,1 \cdot 10^{-7}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Ca(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-7}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-29}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
CaSO ₄	$3,0 \cdot 10^{-6}$	PbI ₂	$7,1 \cdot 10^{-9}$
CdC ₂ O ₄	$9 \cdot 10^{-8}$	Pb(IO ₃) ₂	$3,2 \cdot 10^{-13}$
CdS	$2 \cdot 10^{-28}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
Ce(IO ₃) ₃	$3,2 \cdot 10^{-10}$	PbS	$1 \cdot 10^{-28}$
CoCO ₃	$8,0 \cdot 10^{-13}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
CoC ₂ O ₄	$6 \cdot 10^{-8} M^2$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$
Co ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-35}$	SrC ₂ O ₄	$1,6 \cdot 10^{-7}$
Cu ₃ (AsO ₄) ₂	$7,6 \cdot 10^{-36}$	SrCrO ₄	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CuBr	$5,2 \cdot 10^{-9}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	Sr(IO ₃) ₂	$3,3 \cdot 10^{-7}$
Cu ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-8}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	ZnCO ₃	$1,4 \cdot 10^{-11}$
CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	ZnC ₂ O ₄	$2,8 \cdot 10^{-8}$
CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$

XVI. Значения фундаментальных физических постоянных

Величина (обозначение)	Значение
Скорость света в вакууме (c)	$2,99792458 \cdot 10^8$ м/с
Постоянная Планка (h)	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Ридберга для изотопов водорода	
H (R _H)	$109677,58$ см ⁻¹
D (R _D)	$109710,48$ см ⁻¹
T (R _T)	$109715,97$ см ⁻¹
Постоянная Ридберга (R _∞)	$109737,31534$ см ⁻¹
Постоянная Авогадро (N _A)	$6,0221367 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана (k)	$1,380658 \cdot 10^{-23}$ Дж·К ⁻¹
Температура абсолютного нуля (T=0 K)	0 K = -273,15 °C

Соотношения между единицами физических величин

Длина	
Ангстрем (Å)	1 Å = 10 ⁻¹⁰ м
Микрометр (мкм)	1 мкм = 10 ⁻⁶ м
Нанометр (нм)	1 нм = 10 ⁻⁹ м
Энергия	
Электрон-вольт (эВ)	1 эВ = 1,60217733 · 10 ⁻¹⁹ Дж
Эрг (эрг)	1 эрг = 10 ⁻⁷ Дж
Калория международная (кал)	1 кал = 4,1868 Дж

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Метрологические основы химического анализа	5
1.1. Значение цифры и правила округления	5
Задачи	8
1.2. Обработка результатов измерений	10
1.3. Построение градуировочного графика	20
1.4. Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний	24
Задачи	32
Вопросы	41
Глава 2. Химическое равновесие в гомогенных системах	43
2.1. Основные положения	43
Задачи	48
Вопросы	48
2.2. Кислотно-основное равновесие	51
Задачи	60
Вопросы	63
2.3. Равновесие реакций комплексообразования	64
Задачи	70
Вопросы	71
2.4. Окислительно-восстановительное равновесие	73
Задачи	81
Вопросы	83
Глава 3. Графические методы описания равновесий	85
3.1. Диаграммы для растворов слабых кислот	85
3.2. Диаграммы для растворов комплексных соединений	89
3.3. Диаграммы рМ — рН в комплексонометрии	91
3.4. Распределительная и концентрационно-логарифмическая диаграммы для окислительно-восстановительных систем	96
3.5. Диаграммы E — рН	100
Задачи	103
Вопросы	104
Глава 4. Равновесие в системе осадок — раствор. Гравиметрический метод анализа	106
4.1. Равновесие в системе осадок — раствор	106
Задачи	111
Вопросы	113
4.2. Гравиметрические методы	114
Задачи	120
Вопросы	124
Глава 5. Титриметрические методы	129
5.1. Основные положения	129
Вопросы	135
5.2. Кислотно-основное титрование	135
Задачи	143
Вопросы	146
5.3. Комплексонометрическое титрование	148
Задачи	151
Вопросы	154
5.4. Окислительно-восстановительное титрование	156
Задачи	162
Вопросы	164
5.5. Осадительное титрование	166
Задачи	167
Вопросы	169
Глава 6. Экстракция	172
Задачи	183
Вопросы	186
Глава 7. Хроматографические методы анализа	188
7.1. Хроматографические параметры	188
7.2. Размытие хроматографического пика и факторы, влияющие на него	194
7.3. Идентификация веществ	197
7.4. Методы количественного анализа в хроматографии	199
Задачи	200
Вопросы	205
Глава 8. Электрохимические методы анализа	209
8.1. Потенциометрические методы	209
Задачи	217
Вопросы	219
8.2. Кулонометрические методы	221
8.2.1. Прямая кулонометрия	222
8.2.2. Кулонометрическое титрование	225
Задачи	227
Вопросы	231
8.3. Вольтамперометрические методы	232
8.3.1. Классическая полярография	233
8.3.2. Другие разновидности полярографии	236
8.3.3. Амперометрическое титрование	237
Задачи	246
Вопросы	249
Глава 9. Спектроскопические методы анализа	252
9.1. Основы спектроскопии	252
9.1.1. Электромагнитное излучение	252
9.1.2. Основные характеристики спектров	253
9.1.3. Спектроскопия атомов	256
9.1.4. Электронные спектры поглощения молекул	260
9.1.5. Молекулярная люминесценция	264
Задачи	268
Вопросы	272
9.2. Аналитические методы атомной спектроскопии	281
9.2.1. Атомно-эмиссионный анализ	281
9.2.2. Атомно-абсорбционный анализ	283
Задачи	288
Вопросы	411

Вопросы	297
9.3. Аналитические методы молекулярной спектроскопии	305
9.3.1. Аналитическая абсорбционная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ- и видимой областях спектра	305
Задачи	326
Вопросы	351
9.3.2. Люминесцентный анализ	358
Задачи	364
Вопросы	370
9.4. Приборы для оптического спектрального анализа	374
9.4.1. Спектральные приборы и их характеристики	374
9.4.2. Нагретые тела как источники излучения	378
9.4.3. Измерение длин волн спектральных линий	379
Задачи	380
Вопросы	381
9.5. Методы рентгеновской спектроскопии	388
Задачи	390
Вопросы	391
9.6. Методы электронной спектроскопии	392
Задачи	395
Вопросы	395
Приложение	397

Учебное издание

Алов Николай Викторович, Барбалат Юрий Александрович,
Брыкина Галина Демьяновна, Витер Ирина Петровна,
Гаряш Андрей Викторович, Долманова Инга Федоровна,
Дмитриенко Станислав Григорьевич, Золотов Юрий Александрович,
Основа Елена Андреевна, Осолок Кирилл Владимирович,
Поленьва Татьяна Владимировна, Прохорова Галина Васильевна,
Тороченишкова Ирина Ивановна, Шаповалова Елена Николаевна,
Шведене Наталья Викторовна, Шеховцова Татьяна Николаевна,
Фадеева Валентина Ивановна.

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ

Редактор Т. С. Костян
Художник К. Э. Семенков
Художественный редактор Е. А. Вишнякова
Технический редактор Л. А. Овчинникова
Корректоры Н. Е. Жданова, В. А. Жилакина
Компьютерная верстка Н. С. Михайлова
Оператор В. Н. Новоселова

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.01.

Изд. № Х/Е-249. Подп. в печать 16.01.04.

Формат 60 × 88^{1/16}. Бум. газетная. Гарнитура «Таймс». Печать офсетная.
Объем 25,48 усл. печ. л., 25,48 усл. кр.-отт. 24,36 уч. изд. л.

Тираж 5000 экз. Заказ № 3648.

ФГУП Издательство «Высшая школа», 127994, Москва, ГСП-4,
Неглинная ул., 29/14.

Тел.: (095) 200-04-56

E-mail: info@v-shkola.ru http://www.v-shkola.ru

Отдел реализации: (095) 200-07-69, 200-59-39, факс: (095) 200-03-01

E-mail: sales@v-shkola.ru

Отдел «Книга-почтой»: (095) 200-33-36

E-mail: bookpost@v-shkola.ru

Набрано на персональных компьютерах издательства.

Отпечатано в ФГУП ордена «Знак Почета»
Смоленской областной типографии им. В.И. Смирнова,
214000, г. Смоленск, пр-т им. Ю. Гагарина, 2.