

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Воронежский государственный архитектурно-строительный университет»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Воронеж 2014

УДК 543(07)

ББК 24.4я7

А 64

Авторский коллектив:

О.Б. Кукина, О.В. Слепцова, Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков

Рецензенты:

кафедра физической и аналитической химии ФГБОУ ВПО

«Воронежский государственный университет

инженерных технологий»;

*В.Ф. Селеменев, доктор хим. наук, заведующий кафедрой
аналитической химии ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный
университет*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ : учеб. пособие для студ. направл.
А 64 подготовки бакалавров «Химия, физика и механика материалов» /
О.Б. Кукина [и др.]; Воронеж. ГАСУ. – Воронеж, 2014. – 160 с.

Учебное пособие составлено в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования по дисциплине «Современная аналитическая химия» и предназначено для студентов направления подготовки бакалавров «Химия, физика и механика материалов».

Пособие в доступной форме включает в себя основные теоретические положения, лабораторные работы, вопросы к самоподготовке и задачи по наиболее важным разделам современной аналитической химии.

Ил. 39. Табл. 13. Библиогр.: 12 назв.

УДК 543(07)

ББК 24.4я7

*Рекомендовано к изданию научно-методическим советом
Воронежского ГАСУ*

ISBN

© Кукина О.Б., Слепцова О.В.,
Хорохордина Е.А.,
Рудаков О.Б. 2014
© Воронежский ГАСУ, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Основы качественного анализа.....	7
1.1. Качественный анализ неорганических веществ.....	11
1.1.1. Аналитическая классификация катионов.....	11
1.1.2. Аналитическая классификация анионов.....	14
Лабораторная работа №1. Обнаружение катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} клинкера портландцемента.....	16
Вопросы для самоподготовки по теме «Основы качественного анализа»..	17
Глава 2. Количественный химический анализ.....	18
2.1. Сущность и характеристика гравиметрического метода анализа.....	18
2.1.1. Операции гравиметрического анализа.....	19
2.1.2. Отбор средней пробы и подготовка ее к анализу.....	19
2.1.3. Расчет навески для анализа и взвешивание.....	20
2.1.4. Вскрытие навески.....	21
2.1.5. Устранение влияния мешающих компонентов.....	21
2.1.6. Осаждение определяемой составной части вещества в виде малорастворимого соединения.....	21
2.1.6.1. Механизм образования осадков.....	22
2.1.6.2. Влияние условий осаждения на структуру осадка.....	24
2.1.6.3. Причины загрязнения осадков.....	25
2.1.6.4. Старение осадков.....	28
2.1.7. Фильтрование и промывание осадков.....	29
2.1.7.1. Правила фильтрования.....	29
2.1.7.2. Промывные жидкости.....	30
2.1.7.3. Высушивание, прокаливание осадков.....	30
2.1.7.4. Техника получения гравиметрической формы и ее взвешивание.....	31
2.1.8. Расчет количества определяемого вещества.....	32
2.1.9. Метрологическая оценка результатов анализа.....	34
Лабораторная работа № 2. Химический анализ цементов и материалов цементного производства.....	42
Определение гигроскопичной воды.....	43
Определение SiO_2 в силикате.....	44
Определение оксида серы SO_3	45
Определение полуметаллических оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2	46
Вопросы для самоподготовки по теме «Сущность и характеристика гравиметрического метода анализа»	47
2.2. Сущность и характеристика титриметрического метода анализа.....	49
2.2.1. Стандартизация растворов титрантов.....	49
2.2.2. Основные приемы титрования.....	51

2.2.3. Расчеты в титриметрическом анализе.....	52
2.2.4. Кривые титрования.....	56
2.2.5. Основные методы титриметрического анализа.....	57
2.2.6. Кислотно – основное титрование.....	58
2.2.6.1. Рабочие растворы.....	58
2.2.6.2. Кривые титрования и выбор индикатора.....	58
Лабораторная работа № 3. Определение карбонатной (временной) жёсткости воды	69
2.2.7. Комплексонометрическое титрование.....	70
Лабораторная работа № 4. Определение оксидов кальция и магния в цементе и материалах цементного производства.....	72
2.2.8. Титрование по методу осаждения.....	73
2.2.8.1. Аргентометрия	73
2.2.8.2. Кривые титрования и способы обнаружения конечной точки титрования	74
Лабораторная работа № 5. Определение хлорид-ионов в образцах бетона.....	75
2.2.9. Окислительно – восстановительное титрование.....	77
2.2.9.1. Перманганатометрия.....	77
2.2.9.2. Способы обнаружения конечной точки титрования	78
Лабораторная работа № 6. Перманганатометрическое определение железа (II).....	78
Вопросы для самоподготовки по теме «Сущность и характеристика титриметрических методов анализа»	79
Глава 3. Спектральные методы анализа.....	81
3.1. Принципы аналитической оптической спектроскопии.....	81
3.2. Основные узлы и приборы для аналитической оптической спектроскопии	83
3.3. Молекулярная абсорбционная спектроскопия.....	84
3.3.1. Основной закон светопоглощения – закон Бугера–Ламберта–Бера.	85
3.3.1.1. Ограничения и условия применения закона Бугера-Ламберта-Бера	87
3.3.1.2. Аппаратура в молекулярной абсорбционной спектроскопии....	89
3.4. Молекулярная спектроскопия в инфракрасном диапазоне (ИКС)...	91
3.4.1. Задачи, решаемые инфракрасной спектроскопией.....	93
Лабораторная работа № 7. Фотоэлектроколориметрическое определение Cu^{2+} в водном растворе	94
Вопросы для самоподготовки по теме «Спектральные методы анализа»...	96
Глава 4. Электрохимические методы анализа.....	98
4.1. Потенциометрические методы.....	98
4.1.1. Методы проведения потенциометрического анализа	101
4.1.2. Потенциометрическое титрование.....	102

Лабораторная работа № 8. Прямая потенциометрия. Определение pH раствора водной вытяжки цементного камня с использованием стеклянного электрода.....	103
4.2. Кулонометрический анализ.....	108
4.2.1. Установка для кулонометрического титрования.....	110
4.3. Кондуктометрические методы анализа.....	112
4.3.1. Прямая кондуктометрия.....	114
4.3.2. Кондуктометрическое титрование.....	114
Лабораторная работа № 9. Кондуктометрическое определение гидрокарбонат-ионов.....	120
Вопросы для самоподготовки по теме «Электрохимические методы анализа».....	122
Глава 5. Хроматографические методы анализа.....	122
5.1. Хроматографические параметры	124
5.2. Обработка хроматограмм	127
5.3. Жидкостная хроматография	129
5.4. Газовая хроматография	134
5.5. Тонкослойная хроматография (ТСХ).....	138
5.5.1. Параметры тонкослойной хроматографии.....	139
5.5.2. Количественные характеристики эффективности разделения в ТСХ	140
Лабораторная работа № 10. Разделение и идентификация фенолов методом тонкослойной хроматографии.....	141
Лабораторная работа № 11. Высокоэффективная жидкостная хроматография.....	143
Вопросы для самоподготовки по теме «Хроматография».....	145
Глава 6. Микроскопические методы исследования.....	146
6.1. Принцип работы и конструкция СЗМ NanoEducator.....	147
6.2. Техническая спецификация оборудования NanoEducator.....	155
Лабораторная работа № 12. Исследование поверхности твердого тела.....	156
Вопросы для самоподготовки по теме «Микроскопические методы исследования».....	160
Заключение.....	160
Библиографический список литературы.....	160

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Современная аналитическая химия» относится к базовой части профессионального цикла учебного плана направления подготовки бакалавров «Химия, физика и механика материалов». Осуществление качественного и количественного анализа, использование синтетических и приборно-аналитических навыков позволяют экспериментально работать в различных областях материаловедения и современной технологии, использовать в материаловедении базовые положения современной аналитической химии, метрологические основы химического анализа, классические и современные комплексные методики анализа газов, жидкостей, пленок, керамики, монокристаллов, наноразмерных и микроразмерных структур и композитов.

Учебное пособие «Аналитическая химия» составлено из 6 глав, в которых освещаются теоретические основы качественного и количественного химического анализа, разнообразные виды титрования при определении многих составляющих строительных и композиционных материалов и наноматериалов, физико-химические (спектральные, электрохимические, микроскопические) методы анализа веществ. После изучения теоретических основ каждой главы предлагается выполнить лабораторные работы, в результате чего студенты приобретают практические навыки работы с химической посудой, реактивами, установками, приборами, могут определять химический, минеральный и фазовый состав композитов.

Глава 1

ОСНОВЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В практической деятельности исследователей часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания. С помощью химического анализа проводят: 1) оценку качества сырья; 2) контроль процесса производства; 3) определение качества выпускаемой продукции; 4) анализ отходов производства с целью их утилизации; 5) мероприятия по охране окружающей среды.

Научной основой химического анализа веществ является *аналитическая химия*. Методы аналитической химии основаны на получении и измерении *аналитического сигнала*. Аналитический сигнал – это любое проявление химических или физических свойств вещества, которые можно использовать для установления его *качественного* или *количественного состава*.

Анализ того или иного вещества или смеси веществ с целью установления его качественного состава называют **качественным анализом** в аналитической химии. Задачи качественного анализа сводятся к качественному обнаружению (открытию):

- 1) химических элементов, входящих в состав данного вещества *элементный анализ*;
- 2) ионов, образующихся при растворении исследуемого вещества в воде или других растворителях;
- 3) групп атомов или сложных ионов, составляющих исследуемые вещества – *функциональный анализ*;
- 4) молекул в смеси веществ – *молекулярный анализ*;
- 5) фаз, входящих в анализируемую систему – *фазовый анализ*.

Методы анализа

Различные химические элементы и их соединения могут быть обнаружены по их физическим признакам (агрегатному состоянию, цвету, блеску, запаху, способности плавиться или возгоняться, светиться и окрашивать пламя при прокаливании, твердости, хрупкости, растворимости и т.д.) и по их химическим свойствам (отношению к действию кислот, щелочей, солей, окислителей, восстановителей, и других соединений).

Химические методы анализа – это методы определения состава анализируемых веществ (или смесей), основанные на использовании химических свойств определяемых элементов, ионов, групп атомов (или компонентов смеси). В качественном химическом анализе к анализируемому объекту добавляют вещества, вызывающие химические превращения, в результате которых образуются соединения, обладающие специфическими свойствами: определенным

физическим состоянием (газ, жидкость или осадок), цветом, запахом, кристаллической или аморфной структурой и т.д.

Физические методы анализа – это методы анализа, основанные на изучении физических свойств анализируемых веществ: оптических, электрических, магнитных, тепловых и др.

Физико-химические методы анализа - это методы анализа, основанные на изучении физических явлений, которые происходят при химических реакциях.

Часто четкой границы между физическими и физико-химическими методами не проводят, объединяют их в *инструментальные методы анализа* и дают общее определение - это методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ (или смесей) и их составом.

Классификация химических методов анализа

Химические методы анализа по количеству исследуемого вещества разделяют на *макро-, полумикро- и микрометоды*.

При выполнении анализа *макрометодом* для проведения реакции берут 1-2 мл раствора, содержащего не менее 0,1 г вещества, и к испытуемому раствору добавляют не менее 1 мл раствора реактива. Реакции проводят в пробирках. Получаемые осадки можно отделить фильтрованием через бумажные фильтры.

Полумикрохимический метод анализа отличается тем, что для выполнения анализа требуется в 10-20 раз меньше вещества (до 0,01 г), чем по макрометоду. Реакции проводят в микропробирках. Получаемые осадки можно отделить с помощью центрифугирования или микрофильтрования под вакуумом при помощи маленьких воронок.

При выполнении анализа *микрометодом* для проведения реакции берут в 100 раз меньший объем раствора, содержащего в 100 раз меньшее количество вещества.

Для анализа очень малых количеств веществ (10^{-6} – 10^{-12} г) и малых объемов растворов (10^{-3} – 10^{-6} мл) прибегают к *ультрамикрохимическим* методам анализа. В двух последних случаях часто используют механические приспособления, а наблюдения проводят под микроскопом.

Химические методы анализа по технике проведения разделяют на несколько видов:

1) Анализ мокрым путем – анализ исследуемых веществ в растворах. Анализируемое вещество сначала растворяют (в воде, уксусной или минеральных кислотах, растворе аммиака, органических растворителях и др.), а затем действуют на полученный раствор соответствующими реактивами.

Чаще всего анализ мокрым путем проводят в пробирках – *пробирочный анализ*. Для этого небольшое количество испытуемого раствора помещают в пробирку и по каплям добавляют к нему реактив.

При *капельном анализе* отдельные реакции проводят на фарфоровых или стеклянных пластинах или на фильтровальной бумаге. Использование капель исследуемого вещества и реактива позволяет проводить микроанализ. Капиллярно-адсорбционные свойства бумаги повышают чувствительность метода.

Микрористаллоскопический анализ основан на обнаружении тех или иных элементов при помощи реакций, в результате которых образуются соединения, обладающие характерной формой кристаллов, которые наблюдают под микроскопом. Метод используется в качественном, микрохимическом анализе и его капельном варианте.

2) Анализ сухим путем проводят без перевода вещества в раствор.

Метод окрашивания пламени. Соединения некоторых элементов можно распознать по окрашиванию ими бесцветного пламени горелки. Для проведения испытания порошок анализируемого вещества на платиновой проволоке вносят в пламя и следят за изменением окраски.

Метод образования окрашенных перлов. Некоторые соли и оксиды при сплавлении в петле платиновой проволоки с тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бурой) или фосфатами $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («фосфорной солью») и последующем охлаждении полученного плава образуют характерные окрашенные перлы. Однако метод не слишком надежен, так как окраска перлов меняется в зависимости от концентрации вещества и температуры пламени.

Метод растирания порошков. Для обнаружения некоторых элементов иногда применяют метод растирания в фарфоровой ступке порошкообразного анализируемого вещества с твердым реагентом. Присутствие того или иного элемента обнаруживают по цвету или запаху образующихся соединений. Данный метод дает возможность проводить опыты с микроколичествами веществ.

Пирохимический анализ. При нагревании испытуемых веществ одни плавятся при определенной температуре, другие возгоняются, третьи разлагаются. При этом возможно появление запаха, изменение цвета плава, появление конденсата или осадка на стенках плавильной трубки. Наблюдение этих эффектов позволяет проводить качественный анализ.

Аналитические реакции в качественном химическом анализе

Для проведения качественного анализа в аналитической химии используют специальные реакции, называемые *качественными*.

Реакции, в которых при добавлении к анализируемому веществу других веществ возникает какой-либо характерный внешний эффект (изменение цвета, выпадение осадка, выделение газа, появление запаха) называют *качественными реакциями*. Вещества, вызывающие характерные превращения исследуемых веществ, называют *реактивами* или *реагентами*.

Требования, которым должны удовлетворять качественные реакции: 1) протекает быстро, практически мгновенно; 2) сопровождается характерным внешним эффектом; 3) практически необратима, т.е. протекает преимущественно в одном

направлении; 4) по возможности специфична и отличается высокой чувствительностью.

Различают *общие* и *частные* аналитические реакции. *Общими реакциями* называют реакции, при которых реактив реагирует с несколькими ионами. *Частными реакциями* называют реакции, при которых различные реактивы образуют характерные соединения с одним (частным) ионом.

Различают реакции *обнаружения* (*распознавания*) и *отделения* (*разделения*). Реакции *обнаружения* позволяют доказать наличие данного иона в системе. Реакции *отделения* позволяют отделить одни ионы от других. Часто реакции обнаружения являются реакциями отделения.

Выделяют *специфические* (*избирательные*) реакции - это реакции, которые в определенных условиях позволяют обнаружить одни ионы в присутствии других по специфическому внешнему эффекту.

Чувствительность реакции определяется наименьшим количеством искомого вещества, которое может быть обнаружено данным реактивом в капле раствора (1 мм^3). Чувствительность реакции выражают рядом взаимно связанных величин: открываемым минимумом, минимальной (предельной) концентрацией и предельным разбавлением.

Открываемым минимумом называют наименьшее количество вещества (мг), содержащееся в исследуемом растворе и открываемое данным реактивом при определенных условиях выполнения реакции.

Минимальная или *предельная концентрация* – величина, при которой в растворе данная реакция дает возможность еще открывать обнаруживаемое вещество из определенного объема (одной капли) (мг/V , г/мл) анализируемого раствора.

Предельное разбавление выражается числом миллилитров водного раствора, содержащего 1 г определяемого вещества (V/1 г , мл/г), которое открывают при помощи данной реакции. Предельное разбавление есть величина обратная предельной концентрации.

Таким образом, аналитическая реакция тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум, чем меньше предельная концентрации анализируемого вещества, чем больше предельное разбавление.

Повышение чувствительности возможно за счет:

- повышения концентрации определяемого иона (выпаривание, осаждение в виде трудно растворимого соединения);
- очистки от примесей и мешающих агентов (химическими и физико-химическими методами);
- маскировки мешающих ионов (взаимодействие с маскирующими комплексообразователями).

Понижение чувствительности реакции возможно за счет:

- нагревания, способствующего растворению осадка;
- добавления избытка реактива (приводит к повышению чувствительности, но иногда приводит к растворению осадка);

- неверная величина рН раствора (реакция может пойти в другом направлении или не идти совсем).

Понятие о дробном и систематическом методах анализа

Для обнаружения отдельных ионов в смеси не всегда сразу удастся подобрать специальный реактив, который дает характерный осадок или окраску с открываемыми ионами. Задача значительно затрудняется, если в системе присутствуют ионы, дающие тот же внешний эффект с реагентом, что и искомый ион, особенно при высоких концентрациях мешающего агента. Поэтому качественный анализ включает не только реакции обнаружения ионов, но и методы их разделения.

Существует два подхода к анализу сложной смеси ионов, называемые *дробным и систематическим анализом*.

Дробный анализ основан на применении реакций, позволяющих обнаруживать искомые ионы в отдельных порциях сложной смеси при условии устранения влияния посторонних ионов. Такие реакции называются *дробными*. Метод заключается в том, что отдельные небольшие пробы раствора обрабатывают реактивами или смесями реактивов, устраняющими влияние посторонних ионов. Затем обнаруживают искомые ионы при помощи характерных реакций. При этом порядок обнаружения катионов и анионов не имеет особого значения, метод не требует длительного времени на отделение ионов друг от друга, используют высокочувствительные избирательные реактивы.

Систематический анализ заключается в строго определенном порядке разделения и последующего открытия искомых ионов. Для исследования берут одну большую пробу анализируемого раствора. Разделение ионов на группы проводят, используя сходства или различия свойств ионов в отношении действия группового реактива. Группы ионов разделяют на подгруппы, а затем в пределах данной подгруппы обнаруживают отдельные ионы при помощи характерных реакций. То есть к обнаружению ионов приступают лишь после ряда последовательных операций удаления всех мешающих ионов.

1.1. Качественный анализ неорганических веществ

1.1.1. Аналитическая классификация катионов

Классификация катионов по аналитическим группам основана на растворимости некоторых образуемых ими солей. Согласно классификации Н.А. Меншуткина катионы делятся на две большие группы: 1) ионы, осаждаемые сероводородом (или сульфидом аммония); 2) ионы, не осаждаемые указанными реактивами. Ионы металлов, сульфиды которых растворимы в воде, подразделяются на ионы, осаждаемые и не осаждаемые карбонатом аммония. Таким об-

разом, сероводород, сульфид аммония и карбонат аммония являются групповыми реактивами.

Согласно этой классификации выделяют пять аналитических групп катионов (табл. 1.1):

I - катионы натрия, калия, лития, аммония, магния и др., не имеющие группового реактива, способного одновременно осадить все катионы этой группы при совместном присутствии.

Таблица 1.1

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Группа	Групповой реагент	Подгруппа	Характеристика подгруппы
I Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	нет	NH_4^+ , K^+	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$
		Li^+ , Na^+ , Mg^{2+}	Группового реагента нет
II Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере ($\text{pH} \approx 9$)	Не осаждаются сульфидом аммония или сероводородом в виде сульфидов (в отличие от катионов III, IV, V групп)	
III Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ti^{4+}	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ($\text{pH} \approx 7 - 9$) Не осаждаются сероводородом в кислой среде в виде сульфидов (в отличие от катионов IV, V групп)	Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+}	Фосфаты, оксиацетаты и гидроксиды (при действии Na_2HPO_4 , CH_3COONa , раствора NH_3 соответственно) не растворимы в воде и уксусной кислоте
		Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}	Фосфаты растворимы в уксусной кислоте, не осаждаются в виде оксиацетатов и гидроксидов
IV Ag^+ , $[\text{Hg}_2]^{2+}$, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}	Раствор H_2S при $\text{pH} = 0,5$ (HCl). Образующие сернистые соединения не растворимы в растворах полисульфида аммония	Ag^+ , Pb^{2+} , $[\text{Hg}_2]^{2+}$	Осаждаются хлористоводородной кислотой в виде хлоридов
		Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+}	Не осаждаются хлористоводородной кислотой
V Sr^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , As^{3+} , Sb^{5+} , As^{5+}	Раствор H_2S при $\text{pH} = 0,5$ (HCl)	Образующие сернистые соединения растворяются в растворах полисульфида аммония с образованием тиосолей	

II - катионы кальция, стронция, бария, радия, осаждаемые в нейтральной или щелочной среде карбонатом аммония в присутствии NH_4Cl в виде нерастворимых карбонатов.

III - двухвалентные катионы никеля, кобальта, марганца, цинка, железа и трехвалентные катионы алюминия, хрома, железа и др., осаждаемые из нейтрального и ще-

лочного раствора сульфидом аммония в виде сульфидов (ионы железа, марганца, цинка, никеля, кобальта) и гидроксидов (ионы алюминия и хрома).

IV - одновалентные катионы серебра и ртути, двухвалентные катионы свинца, меди, кадмия и ртути, трехвалентные катионы висмута и др., осаждаемые из кислых растворов сероводородом в виде сульфидов и тианогидридов, нерастворимых в воде, разбавленных кислотах и растворах полисульфида аммония.

V - двухвалентные катионы олова, трехвалентные ионы мышьяка, сурьмы, четырехвалентные ионы олова и ионы, образуемые пятивалентными мышьяком и сурьмой, и др., осаждаемые из кислых растворов сероводородом в виде сульфидов и тианогидридов, нерастворимых в воде и разбавленных кислотах, в растворах полисульфида аммония растворяются с образованием тиосолей.

Существуют другие классификации катионов, например, аммиачно-фосфатная и кислотно-основная. Аммиачно-фосфатная классификация катионов по аналитическим группам основана на использовании в качестве групповых реагентов двузамещенного ортофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в аммиачной среде (а также двузамещенного ортофосфата натрия Na_2HPO_4), азотной HNO_3 и хлороводородной HCl кислот. В рамках этой классификации катионы делят на пять аналитических групп (табл. 1.2).

Таблица 1.2

Аммиачно-фосфатная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	нет
II	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+};$ $\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Bi}^{3+***}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном аммиаке (25%)
III	$\text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, фосфаты растворимы в водном аммиаке ***
IV	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{As}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{5+}$	Раствор HNO_3
V	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Раствор HCl

* - фосфаты этих катионов растворимы в уксусной кислоте;

** - фосфаты этих катионов не растворимы в уксусной кислоте;

*** - иногда групповым реагентом считают водный раствор аммиака, осаждающий гидроксиды этих катионов, растворимые в избытке аммиака.

Кислотно-основная классификация катионов по аналитическим группам основана на использовании в качестве групповых реагентов водных растворов кислот и оснований: HCl , H_2SO_4 , NaOH , KOH (в присутствии пероксида водорода H_2O_2) и аммиака NH_3 . Эта классификация менее совершенна, чем сероводородная, и разработана менее детально, однако ее использование не требует получения и применения токсичного сероводорода (табл. 1.3).

Наиболее отработана и широко применяется сероводородная (сульфидная) классификация катионов.

Таблица 1.3

Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Раствор HCl
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор H_2SO_4
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Раствор NaOH в присутствии H_2O_2
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}$	Раствор NaOH или раствор аммиака (25%)
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Раствор аммиака (25%)

1.1.2. Аналитическая классификация анионов

Аналитическая классификация анионов по группам, в отличие от аналитической классификации катионов разработана не столь подробно. Не существует общепризнанной и повсеместно принятой классификации анионов. Любая классификация ограничена и не охватывает все анионы, представляющие аналитический интерес.

Деление анионов по группам основано на их отношении к различным реактивам: к растворам солей бария, стронция, кальция, магния, серебра, свинца и др., к кислотам, окислителям и т.д. С этими реактивами анионы образуют малорастворимые осадки, газообразные вещества и характерно окрашенные соединения.

Реактивы, дающие возможность определять принадлежность исследуемых анионов к определенной аналитической группе и отделять одну группу анионов от другой, по своему характеру действия можно классифицировать следующим образом:

- групповые реактивы, осаждающие определенные анионы в виде малорастворимых соединений, например:

а) растворимые соли бария; б) нитрат серебра; в) растворимые соли свинца; г) магниезиальная смесь ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$).

- групповые реактивы, окисляющие анионы-восстановители, например, KMnO_4 .

- групповые реактивы, восстанавливающие анионы-окислители, например, HI .

- групповые реактивы, позволяющие проводить пробы на анионы летучих кислот, например, разбавленная HCl .

5. Групповые реактивы, разлагающие анионы на более простые продукты реакции, например, концентрированная H_2SO_4 .

Рассмотрим классификацию, основанную на различной растворимости солей бария.

Классификация анионов, основанная на растворимости солей бария

Согласно этой классификации все анионы подразделяются на две аналитические группы (табл. 1.4).

К *первой* группе относят анионы, образующие растворимые в воде соли бария: Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , а также CN^- , NCS^- , Se^{2-} , Te_2^- , BrO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- . Следовательно, анионы первой группы не осаждаются ионами бария.

Ко *второй* группе относят анионы, образующие малорастворимые в воде соли бария, к которым относятся: CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^- . Относящиеся ко второй группе арсениты AsO_3^{3-} и арсенаты AsO_4^{3-} рассмотрены в разделе катионов.

Таблица 1.4

Классификация анионов, основанная на растворимости солей бария

Группа	Групповой реагент	Подгруппа	Характеристика подгруппы
I Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	BaCl_2 не осаждают анионы	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	соли серебра не растворимы в воде и холодной разбавленной кислоте
		NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	соли серебра, растворимые в воде
II CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , BO_2^-	BaCl_2 осаждают анионы из нейтральных или щелочных растворов	CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-}	соли магния не растворимы в воде
		SO_4^{2-}	соль бария не растворима в минеральных кислотах
		SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CrO_4^{2-} , BO_2^-	соли магния растворимы в воде, а соли бария растворимы в минеральных кислотах

Лабораторная работа № 1

Обнаружение катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} клинкера портландцемента

Цель работы

Овладеть техникой проведения качественных реакций обнаружения катионов клинкера портландцемента.

Теоретические сведения

При обжиге до спекания сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины (3 : 1), получается **клинкер портландцемента** минерального состава

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S трехкальциевый силикат),

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S двухкальциевый силикат),

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A трехкальциевый алюминат),

$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF четырехкальциевый алюмоферрит).

При растворении такой системы в хлористоводородной кислоте ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+} переходят в раствор, а SiO_2 остается в осадке.

Материалы, оборудование и реактивы

Проба портландцемента, концентрированная HCl , горячая дистиллированная вода, фарфоровая чашка, стеклянная палочка, колба, воронка, неплотный фильтр, пробирки, подставка для пробирок, растворы красной кровяной соли $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, роданида калия KCNS , оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, гидроксида аммония, аскорбиновой кислоты, алюминона.

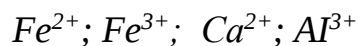
Порядок выполнения работы

Разложение портландцемента соляной кислотой (под тягой)!

Приготовленную лаборантом навеску портландцемента (около 1 г) поместите в фарфоровую чашку, смочите минимальным количеством воды, быстро и тщательно размешайте стеклянной палочкой. Отмерьте цилиндром 15 мл концентрированной соляной кислоты и медленно прилейте кислоту к содержимому в чашке до полного исчезновения темного цвета цемента. Вылейте в чашку 100 мл горячей воды и отфильтруйте содержимое в колбу. Фильтрат используйте для дальнейших исследований.

Напишите реакции разложения клинкерных минералов цемента соляной кислотой. Какие растворимые соединения присутствуют в получившемся фильтрате, и какое соединение осталось неразложившимся на дне чашки?

Проведение качественных реакций обнаружения ионов



Возьмите четыре пробирки и внесите в каждую по 2 мл полученного фильтрата.

Обнаружение ионов Fe^{2+}

В одну из пробирок добавьте красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдайте синее окрашивание. Напишите уравнение реакции обнаружения Fe^{2+} .

Обнаружение ионов Fe^{3+}

Во вторую пробирку добавьте роданид калия KCNS. Наблюдайте кроваво-красное окрашивание. Напишите уравнение реакции обнаружения Fe^{3+} .

Обнаружение ионов Ca^{2+}

В третью пробирку добавьте оксалат аммония $(NH_4)_2C_2O_4$, предварительно нейтрализовав раствор гидроксидом аммония. Наблюдайте появление белого осадка. Напишите уравнение реакции.

Обнаружение ионов Al^{3+}

В четвертой пробирке фильтрат нейтрализуйте раствором щелочи, затем добавьте 0,2 мл аскорбиновой кислоты и 1 мл алюминона. Появление красной окраски свидетельствует о наличии в растворе ионов Al^{3+} .

По катионам металлов, обнаруженным при выполнении опыта, запишите формулы оксидов, входящих в состав минералов клинкера портландцемента.

Выводы

На основании выполненного эксперимента представьте основные оксиды, входящие в состав клинкера.

Вопросы для самоподготовки по теме «Основы качественного анализа»

1. Какова задача качественного химического анализа?
2. В чём заключается частный анализ?
3. Какие химические реакции называются аналитическими?
4. Как практически осуществляется «мокрый» и «сухой» анализ?
5. Перечислите известные классификации групп катионов и анионов.

Перечень задач для самоподготовки по теме «Основы качественного анализа»

1. Напишите уравнения реакций взаимодействия минералов клинкера портландцемента с водой.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия минералов клинкера портландцемента и цементного камня с соляной кислотой.
3. Напишите уравнение реакции взаимодействия ионов Fe^{2+} с раствором красной кровяной соли и укажите наблюдаемый при этом эффект.
4. Напишите уравнение реакции взаимодействия ионов Fe^{3+} с раствором роданида калия и укажите наблюдаемый при этом эффект.
5. Напишите уравнение реакции взаимодействия ионов Al^{3+} с раствором алюминона в присутствии аскорбиновой кислоты и укажите наблюдаемый при этом эффект.
6. Напишите уравнение реакции взаимодействия ионов Ca^{2+} с раствором оксалата аммония и укажите наблюдаемый при этом эффект.

Глава 2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Сущность и характеристика гравиметрического метода анализа

Сущность гравиметрического метода анализа заключается в измерении массы любого состава вещества, содержащего определяемый компонент. Таким образом, аналитическим сигналом в методе гравиметрии является масса. Известны два варианта метода: *осаждение* и *отгонка*. В методе отгонки определяемый компонент выделяют из пробы в виде летучего соединения и взвешивают отогнанное вещество или остаток. В методе осаждения определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, осадок обрабатывают и взвешивают.

Гравиметрический метод является классическим химическим абсолютным методом анализа. В отличие от большинства инструментальных методов он не требует наличия стандартных образцов для градуировки. Это одно из основных достоинств метода, поэтому его используют для приготовления самих стандартных растворов. Наличие высокочувствительных аналитических весов и хорошо разработанная техника эксперимента позволяют осуществлять анализ макро-, микро-, и ультрамикроспособом. Его относят к особо точным методам анализа. При анализе простых объектов с содержанием определяемого компонента 1 % и более точность обычного гравиметрического анализа редко удастся превзойти, используя другие методы: ошибка составляет 0,1 %, а в отдельных случаях – 0,01 %. При увеличении сложности образца ошибка возрастает. Потери на различных стадиях анализа обуславливают чувствительность метода. При макротехнике анализа не рекомендуется определять компоненты с содержанием их менее 0,1 % в пробе.

Для осаждения широко применяют (наряду с неорганическими) органические реактивы, что увеличивает возможности метода. Им можно определять почти все элементы, и такие вещества, как SO_2 , CO_2 , H_2O , йод, а также целый ряд органических соединений.

Метод характеризуется простотой выполнения, доступностью для любой лаборатории, дешевой аппаратурой. Основным недостатком является длительность выполнения определения.

2.1.1. Операции гравиметрического анализа

1. Отбор средней пробы вещества и подготовка его к анализу.
2. Расчет навески вещества для анализа и взвешивание.
3. Вскрытие навески.
4. Устранение влияния мешающих компонентов.
5. Осаждение определяемой составной части вещества в виде малорастворимого соединения.
6. Фильтрование и промывание осадка.
7. Высушивание и прокаливание осадка или только высушивание.
8. Взвешивание гравиметрической формы.
9. Расчет количества определяемого вещества. Метрологическая оценка результата анализа.

Перечисленные операции являются общими для данного метода. Ошибки, допущенные на каждой стадии, влияют на результат определения. Для успешного решения задачи необходимы знание теории аналитической химии, соблюдение правил и техники выполнения всех операций, хорошая организация рабочего места в лаборатории, своевременная и четкая запись экспериментальных данных в рабочий журнал.

2.1.2. Отбор средней пробы и подготовка его к анализу

Под средней пробой понимается небольшое количество образца материала, химический состав которого полностью соответствует среднему химическому составу всей массы или объема вещества, находящегося в любом агрегатном состоянии. Неправильный выбор пробы делает бесполезными результаты анализа.

Трудность взятия небольшой пробы, отображающей средний состав анализируемого материала, вытекает из его неоднородности. Применительно к твердому веществу существуют 4 основных правила:

- 1) пробы отбирают равномерно из всех частей партии;
- 2) число взятых проб – функция неоднородности вещества;
- 3) масса всех проб должна быть тем больше, чем больше размеры кусков и выше требуемая точность анализа;
- 4) нельзя делать анализ образца, содержащего куски разных размеров.

Подготовка вещества к анализу заключается в том, что пробу измельчают и постепенно уменьшают ее массу от нескольких килограмм до нескольких десятков грамм методом квартования и квадратования. Способы подготовки описаны в работе. Хранят пробу в склянке с притертой крышкой. Перед анализом проводят тонкое измельчение пробы в агатовой ступке.

Степень измельчения зависит от химической устойчивости пробы. Если проба химически не изменяется при растирании, то ее измельчают до степени дисперсности пудры. В этом случае вещество считают однородным. Процентный состав его меняется при изменении влажности. Поэтому анализируют либо абсолютно-сухое вещество, либо воздушно-сухое, тогда параллельно определяют содержание в нем адсорбированной воды и рассчитывают массовую долю в процентах определяемого компонента с учетом влажности.

2.1.3. Расчет навески для анализа и взвешивание

Для представления результатов в относительных единицах (процентах) необходимо знать массу анализируемого вещества. Величина навески анализируемого вещества лимитируется содержанием определяемого компонента в анализируемой пробе, состоянием получаемого осадка (кристаллический или аморфный), допустимой массой прокаленного осадка (гравиметрической формы). Если осадок кристаллический (типа BaSO_4), то масса навески должна соответствовать 0,25 – 0,50 г прокаленного осадка. При получении кристаллических осадков более легких, чем BaSO_4 (например, MgNH_4PO_4), достаточно взять такую навеску анализируемого объекта, чтобы масса гравиметрической формы ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) составила 0,10 – 0,15 г. В случае получения кристаллических, трудно прокаливаемых осадков, масса исходной навески должна быть такой, чтобы в конечном итоге получилось не более 0,07 – 0,10 г прокаленного вещества. При осаждении аморфных осадков ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$) масса навески образца должна соответствовать 0,07 – 0,15 г гравиметрической формы, получаемой после прокаливания. Эти ограничения связаны с обработкой осадков, приводящей к недопустимым потерям при не соблюдении указанных рекомендаций.

Зная состав и ориентировочную массу гравиметрической формы, по уравнению реакции находят массу прореагировавшего определяемого компонента. По массе последнего с учетом его примерного содержания рассчитывают величину навески вещества для анализа. Расчеты проводят ориентировочно, определяя лишь порядок величины. Затем на аналитических весах берут навеску, соответствующую порядку величины, но с точностью, лимитируемой точностью весов.

В зависимости от свойств и агрегатного состояния анализируемого вещества точную навеску берут *в небольших стаканчиках, бюксах, запаянных ампулах, часовых стеклах, но не на бумаге.*

Величину навески рассчитывают по разности между предметом с веществом и пустым предметом, если навеску количественно (без остатка) переносят в емкость для растворения. В случае, если вещество переносят не количественно, то необходимо после его пересыпания взвесить предмет с остатком вещества и по разности рассчитать величину навески для анализа.

2.1.4. Вскрытие навески

Растворитель для перевода вещества в раствор подбирают соответственно составу и свойству этого вещества. В идеальном случае он должен растворять всю исходную пробу быстро и в достаточно мягких условиях. Универсальных вскрывающих агентов нет. Чем сложнее объект, тем труднее подобрать условия растворения. Большинство металлов, сплавов оксидов растворяется в разбавленных или концентрированных индивидуальных кислотах или их смесях. Вещества, не растворимые ни в каких растворителях, переводят в раствор после предварительного сплавления их с веществами – плавнями. В качестве последних используют гидроксиды, пероксиды, карбонаты щелочных металлов (щелочные плавни) и др. Назначение плавней: снижать температуру плавления вследствие деформации кристаллической решетки анализируемого вещества, реагирующего с плавнем с образованием растворимых в воде и кислоте соединений. Тот или иной плавень выбирают в зависимости от состава объекта. О плавнях и посуде для сплавления даны сведения в работе.

2.1.5. Устранение влияния мешающих компонентов

Соединения или ионы, влияющие на прямое измерение определяемого вещества, называются мешающими. Отсутствие специфических свойств и реакций определяемого компонента, содержащегося в сложном объекте, ставит задачу разработки схемы анализа, предусматривающей либо отделение самого компонента или мешающих ионов, либо маскировку последних. Это усложняет анализ, удлиняет время его выполнения. Для разделения используют специальные методы: экстракцию, хроматографию, отгонку и др. Эта задача предполагает знание свойств всех элементов и их соединений, входящих в объект, теорию и практику методов разделения. Наиболее удобен способ маскировки. Он заключается в устранении влияния посторонних ионов путем их связывания подходящими реагентами. Для этой цели наиболее широко применяют органические реагенты.

2.1.6. Осаждение определяемой составной части вещества в виде малорастворимого соединения

Осаждение – основная операция анализа, которая требует строгого выполнения следующих условий: определенной кислотности, концентрации, тем-

пературы растворов, порядка и скорости их сливания, перемешивания. От природы осадителя, его количества и всех перечисленных условий зависят конечные результаты анализа.

Согласно цели количественного анализа определяемое вещество должно быть полностью выделено из раствора. Полнота осаждения при создании необходимых условий зависит от равновесной растворимости (S) осадка. Она должна быть достаточно низкой, чтобы потерей от растворимости можно было пренебречь. Это одно из основных требований, предъявляемых к осаждаемой форме. Верхний предел растворимости ограничен чувствительностью обычных аналитических весов – 0,1 мг. Следовательно, при контакте осадка с раствором объемом 250-500 мл (включая промывную жидкость) потеря не должна превышать 0,1 мг. При этом растворимость осадка со средней молярной массой 100 г/моль составит $(4-2) \cdot 10^{-6}$ моль/л. В обычном гравиметрическом анализе используются осадки с растворимостью менее $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Не менее важны в процессе анализа фильтруемость и легкость очистки осадков. Эти свойства связаны с размером частиц твердой фазы. Крупнозернистые осадки легко задерживаются фильтром, мало загрязняются примесями, быстро фильтруются и промываются. У мелкозернистых и аморфных осадков сильно развита поверхность, они легко загрязняются, трудно отмываются и фильтруются.

Размеры частиц зависят от индивидуальных свойств осадка, определяемых растворимостью, и от условий, в которых проводят осаждение, а также от обработки осадка перед фильтрованием.

Чтобы оценить влияние перечисленных факторов на размеры частиц, необходимо рассмотреть механизм возникновения осадков.

2.1.6.1. Механизм образования осадков

При смешении двух гомогенных растворов и образовании твердой фазы протекают два процесса: возникновение центров кристаллизации – зародышей и рост частиц.

Мельчайшая частица, способная к самопроизвольному росту, называется критическим зародышем. Есть два разных подхода к оценке его размеров: один из них допускает, что зародыш может включать до 100 частиц; согласно другому – он содержит от 2 до 9 ионов осаждаемого вещества.

Скорость роста частиц определяется либо диффузией, либо кристаллизацией, которые могут влиять на вид и форму получающихся частиц.

От соотношения скоростей двух процессов возникновения зародышей и их роста зависят размеры частиц свежесосажденного вещества (тип осадка). Для каждого растворенного вещества и растворителя при данной температуре существует предельная концентрация – сверхрастворимость. Состояние растворов при определенных концентрациях и температурах иллюстрируется рис. 2.1.

Линия **abcd** характеризует процесс осаждения при добавлении реагента; линия **AC** – процесс охлаждения горячего ненасыщенного раствора и возможность выпадения осадка. В любой точке, расположенной ниже кривой **a**, растворы при соответствующих концентрациях и температуре не насыщены. Растворы с концентрациями, соответствующими точкам на кривой **a** – насыщены. Оба эти состояния устойчивы. Растворы с концентрациями, соответствующими точкам, расположенным между кривыми растворимости и сверхрастворимости – пересыщенные, метастабильные (не изменяющиеся, но и не находящиеся в состоянии равновесия). Растворы с концентрациями, превышающими сверхрастворимость, не устойчивы.

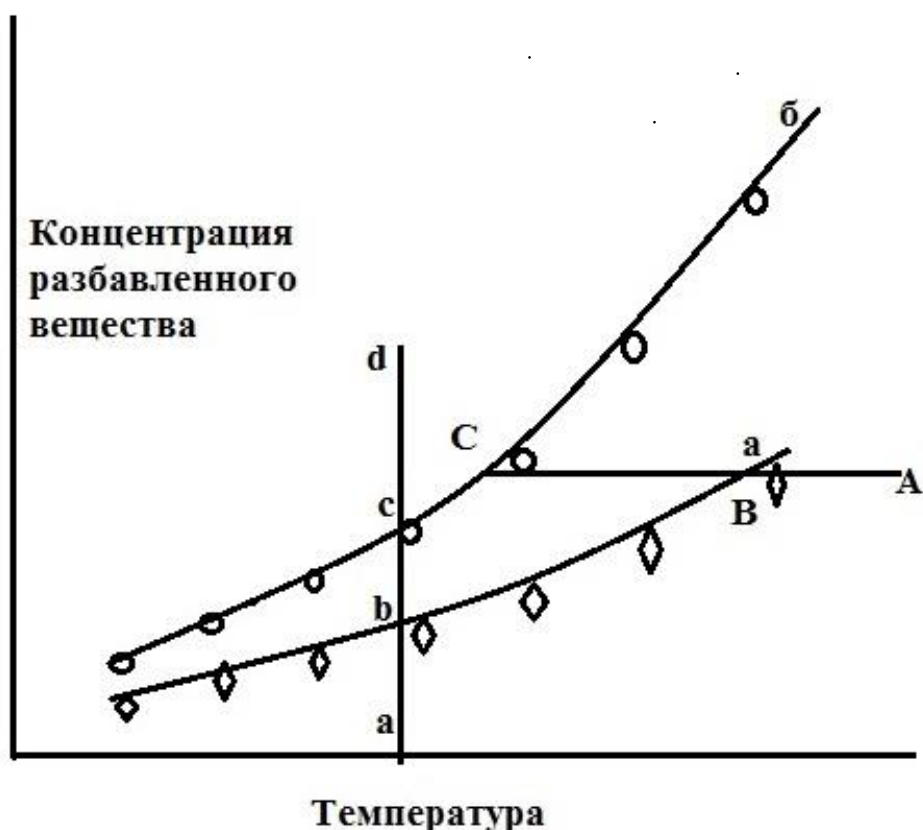


Рис. 2.1. Кривые зависимости растворимости (а) и сверхрастворимости (б) от температуры

При добавлении осадителя к раствору, содержащему определенный ион, твердая фаза не появится, пока не будет достигнута критическая концентрация (точка **C** на прямой **abcd**) на кривой сверхрастворимости. После достижения критического пересыщения начинается процесс осаждения, который заканчивается при соответствии концентрации малорастворимого вещества состоянию насыщения (точка **в** на кривой растворимости). Если растворимость превышает, а сверхрастворимость не достигается (точка **x**), новых зародышей не образуется. Осаждение продолжается за счет роста уже имеющихся частиц. Если

порция осадителя большая и превышает сверхрастворимость (точка у), число зародышей увеличивается. Они могут расти (до добавления новой порции раствора) наряду с зародышами, образованными ранее. Рост и образование частиц протекает параллельно. Если каждый раз при приливании раствора резко повышается некоторое критическое пересыщение, то образуется множество частиц с малыми размерами. Размер частиц определяется разностью между сверхрастворимостью и равновесной растворимостью, наблюдаемой при равновесии.

Образование более или менее крупных кристаллов отмечено у веществ с большой равновесной растворимостью и достаточной разностью между нею и сверхрастворимостью. Влияние этой разности на дисперсность осадка можно показать на следующем примере. *Равновесные растворимости BaSO_4 и AgCl составляют $1,14 \cdot 10^{-5}$ и $1,34 \cdot 10^{-5}$ моль/л соответственно (высокие и близкие по величине), но при одинаковых условиях осаждения получают кристаллический осадок BaSO_4 и аморфный – AgCl , что объясняется большей разностью между сверхрастворимостью и равновесной растворимостью у сульфата бария, чем у хлорида серебра.*

У сульфидов металлов, гидроксидов железа, алюминия, кремниевой кислоты эта разность мала, и равновесная растворимость низкая. При их осаждении критическое пересыщение раствора наступает быстро, и достигается равновесная растворимость. Поэтому осадки состоят из очень мелких частиц, связанных в агрегаты. Их называют аморфными осадками.

2.1.6.2. Влияние условий осаждения на структуру осадка

Процесс образования центров кристаллизации можно в какой-то степени контролировать, создавая специальные условия для осаждения.

При осаждении кристаллических осадков с целью уменьшения пересыщения растворы веществ разбавляют, прибавляют по каплям осадитель, энергично перемешивают, выжидая некоторое время, пока установится равновесие. С целью повышения растворимости растворы нагревают до 70-80 °С. Осаждение часто проводят из кислых растворов.

Рассмотрим пример влияния концентрации растворов на размеры частиц BaSO_4 .

При быстром смешивании 1,5-3,5 М растворов, содержащих сульфат-ионы и ионы бария, сразу образуется студенистая масса, адсорбирующая всю воду; при смешивании 0,0001 М растворов осадок появляется через 6 месяцев; длина самых крупных кристаллов 30000 нм (30 мкм).

Растворимость сульфата бария изменяется с увеличением температуры следующим образом:

Температура, °С	0	10	25	50	100
Растворимость, мг/л	1,90	2,20	2,80	3,36	3,90

Растворимость сульфата бария в растворе хлористоводородной кислоты увеличивается с ростом ее концентрации:

<i>Концентрация HCl, моль/л</i>	<i>0,1</i>	<i>0,3</i>	<i>0,5</i>	<i>1,0</i>
<i>Растворимость, мг/л</i>	<i>10</i>	<i>29</i>	<i>47</i>	<i>87</i>

При медленном осаждении частицы получаются более компактными, а их удельная поверхность, т.е. отношение общей поверхности к массе осадка, уменьшается за счет уменьшения числа зародышей. Однако задача повышения растворимости в условиях анализа для получения осадков с возможно меньшей удельной поверхностью противоречит основной цели количественного осаждения определяемого иона.

Полноты осаждения достигают при введении не более чем полуторакратного избытка осадителя. Избыток иона, одноименного с осадком, приводит к понижению растворимости последнего. Большой избыток вносить не рекомендуется, так как могут возникнуть побочные процессы: образование комплексных соединений, кислых солей, солевой эффект, приводящие к растворению осадка.

Дисперсность некоторых осадков уменьшается в присутствии малых количеств органических веществ. Например, осаждение BaSO_4 проводят в присутствии пикриновой или салициловой кислот (10-20 мг на 100 мл раствора); при осаждении кремниевой кислоты добавляют желатин.

2.1.6.3. Причины загрязнения осадков

Одна из задач гравиметрии – получение чистого осадка. К загрязнению могут приводить процессы последующего осаждения примесей, совместного осаждения и соосаждения.

Последующее осаждение наблюдается после выпадения определяемого вещества из-за того, что при добавлении избытка осадителя раствор оказывается пересыщенным относительно примесей с растворимостью приблизительно такой же, как и у основного осадка, но с меньшей скоростью кристаллизации. Если избежать последующего осаждения нельзя, то осадок с примесями растворяют и вновь осаждают (перекристаллизовывают), в результате чего получается более чистый осадок.

Так, например, поступают при осаждении CaC_2O_4 (произведение растворимости (ПР) CaC_2O_4 $4 \cdot 10^{-9}$ моль²/л²) в присутствии примесей Mg^{2+} , который может осаждаться в виде MgC_2O_4 (константа растворимости K_s $\text{MgC}_2\text{O}_4 = 1 \cdot 10^{-8}$ моль²/л²).

При совместном осаждении посторонние вещества выпадают одновременно с определяемым веществом по причине достижения их произведения растворимости.

Например, при осаждении AgCl ($K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$ моль²/л²) из раствора, содержащего хлорид – и ацетат – ионы равных концентраций, может выпасть одновременно и AgCH_3COO ($K_S = 4,4 \cdot 10^{-3}$ моль²/л²), если быстро прибавлять концентрированный раствор нитрата серебра.

В какой-то момент создается такая концентрация ионов серебра, что достигается произведение растворимости более растворимого осадка. Во избежание этого нужно соблюдать порядок, скорость сливания растворов, разбавлять их и перемешивать.

При соосаждении примеси попадают в осадок в момент его выпадения даже в том случае, если их произведение растворимости не достигается, или они хорошо растворимы и не выпадают в данных условиях в отсутствие определяемого осадка.

Известно несколько видов соосаждения: *инклюзия, адсорбция, окклюзия, образование твердого раствора (изоморфизм).*

Инклюзия – механический захват части раствора, окружающего растущую частицу вследствие неравномерного роста кристалла или срастания нескольких коллоидных частиц так, что в полости, образованной их поверхностями, остается немного раствора. Процесс инклюзии молекул растворителя наблюдается часто при быстром росте кристаллов. Эти молекулы удаляются при термической обработке, поэтому инклюзия мало значима для гравиметрии.

Адсорбция – поверхностное соосаждение примесей. По механизму адсорбции аморфные осадки, образующиеся в результате коагуляции коллоидных частиц, загрязняются не только собственными, но и посторонними ионами.

Например, при добавлении избытка NaCl к раствору AgNO_3 получается осадок AgCl , ионы Cl^- , Na^+ , который содержит NaCl в качестве примеси.

В случае получения аморфных осадков важен порядок сливания растворов, от которого зависит, какими ионами будет загрязнен осадок. Для решения вопросов о порядке сливания растворов нужно представлять механизм образования коллоидных систем, позволяющий предсказать, какие ионы будут адсорбироваться преимущественно.

Существует эмпирическое правило: прежде всего адсорбируется ион, одноименный с осадком и находящийся в избытке над осадком. В приведенном примере Cl^- - ион является одноименным с осадком, а Na^+ - противоион. Адсорбированные примеси всегда увеличивает массу осадка.

Степень адсорбции зависит от избыточной концентрации осадителя, от прочности связи адсорбируемого иона с осадком, от размера частиц. Всякий фактор, вызывающий увеличение размера частиц, способствует получению более чистого и быстрее промываемого осадка. Установлено, что более плотные с меньшей удельной поверхностью аморфные осадки получаются при их осаждении из концентрированных растворов. Для уменьшения адсорбированных примесей после выделения осадка раствор разбавляют горячей водой.

Окклюзия – включение примеси внутрь частицы. Она является следствием адсорбции примеси на частице и последующего нарастания ее при росте

кристалла. Этот вид соосаждения более характерен для кристаллических осадков. Окклюдированные примеси распределяются, в основном, по местам деформации кристаллической решетки. Природа окклюдированного вещества зависит от того, какой ион находится в избытке при осаждении определяемого вещества, а, следовательно, от порядка сливания растворов. Например, при осаждении BaSO_4 серной кислотой адсорбируются избыточные ионы Ba^{2+} , к которым электростатически притягиваются противоионы Cl^- и осадок загрязняется окклюдированным хлоридом бария (BaSO_4 , Ba^{2+} , Cl^-). При обратном порядке сливания растворов растущие частицы BaSO_4 будут содержать окклюдированную серную кислоту. Часто в растворе содержатся несколько катионов и анионов.

Чтобы предсказать, каким противоионом загрязняется осадок, необходимо помнить следующие правила: 1) из двух противоионов с одинаковыми концентрациями предпочтительнее адсорбируется ион с более высоким зарядом; 2) из двух ионов с одинаковыми зарядами преимущественно адсорбируется противоион с большей концентрацией; 3) из двух противоионов с одинаковыми концентрациями и зарядами адсорбируется тот, который образует более прочную связь с адсорбированным ионом. Для оценки прочности связи нужно сравнить растворимость солей, устойчивость комплексов или ионных пар, образуемых адсорбированным ионом с противоионами. Знание этих правил необходимо для создания оптимальных условий осаждения и промывания. Окклюзию можно уменьшить, если очень медленно осаждают. По возможности растворы сливают в таком порядке, чтобы в качестве противоионов осадок содержал либо летучий компонент, либо такой, который можно легко заменить на летучий при промывании.

Загрязнение осадка за счет образования твердых растворов, *изоморфизм* происходит в том случае, если осаждаемый ион и примесь имеют близкие радиусы и способны образовывать однотипные по формулам соединения, кристаллизующиеся в одинаковых геометрических формах. Например, вместе с BaSO_4 в образовании кристаллической решетки может участвовать PbSO_4 или CaSO_4 . Предотвратить этот процесс можно лишь удалением мешающих ионов до осаждения.

Какой из четырех видов соосаждения доминирует в данном конкретном случае, зависит от условий анализа.

В практике гравиметрического анализа есть прием осаждения из гомогенного раствора, при котором осадитель образуется в растворе в результате медленно протекающей химической реакции. Например, гидроксиды железа (III), алюминия и др. получают из гомогенного раствора, в котором OH^- - ионы образуются из мочевины по реакции:



Очень медленное образование осадителя приводит к возникновению минимума зародышей, способствует росту частиц, уменьшает степень адсорбции и окклюзии. Это приводит к получению осадков, имеющих более ценные ана-

литические свойства, чем полученные при непосредственном добавлении осадителя: они плотнее, чище, легче отделяется фильтрованием.

На основании вышесказанного о процессе осаждения можно сделать вывод о некотором различии условий аналитического выделения аморфных и кристаллических осадков.

Кристаллические осадки выделяют из горячих разбавленных (0,010 М - 0,001 М) растворов, прибавляя медленно по каплям раствор осадителя и энергично перемешивая. Аморфные - из горячих более концентрированных растворов (0,10 М - 0,01 М). Осадитель прибавляют быстро при перемешивании. Нагревание растворов в обоих случаях имеет различную цель. Раствор с аморфным осадком после охлаждения разбавляют горячей водой, а с кристаллическим - не разбавляют. Первый оставляют стоять в теплом месте на 15-20 мин. до полной коагуляции и некоторого уплотнения, и фильтруют из горячего раствора, промывая горячей промывной жидкостью. Кристаллические - оставляют стоять под маточным раствором на время от 3 до 12 ч. в зависимости от природы осадка, и фильтруют холодный раствор.

2.1.6.4. Старение осадков

Старение включает все необратимые структурные изменения, происходящие в осадке с момента его образования: **1)** рекристаллизацию первичных частиц; **2)** соединение их при рекристаллизации с образованием агломератов; **3)** термическое старение; **4)** превращение метастабильной модификации в устойчивую; **5)** химическое старение, происходящее в результате изменения состава.

Основную роль в процессе старения играет рекристаллизация осадка, которая начинается вслед за началом осаждения и продолжается при настаивании осадка с маточным раствором. Свежеобразованный осадок имеет несовершенные по форме и различные по размеру частицы. Несовершенство формы может быть как за счет неидеальных условий осаждения, так и за счет окклюзии различных веществ. С поврежденной поверхности ионы переходят в раствор быстрее, чем с более совершенной. Из раствора они осаждаются на поверхности частиц, но более медленно, чем при прибавлении осадителя к раствору. Образуются кристаллы более совершенной формы с меньшим запасом энергии и меньшей поверхностью. При этом окклюдированные примеси переходят в раствор.

Скорость рекристаллизации определяется константами скоростей растворения и осаждения. Увеличение температуры способствует процессу рекристаллизации. Рекристаллизация сопровождается остwaldовским созревaniem, при котором мелкие частицы растворяются, а крупные - за их счет растут. Большая растворимость мелких частиц по сравнению с крупными наблюдается у тех веществ, которые имеют высокое поверхностное натяжение. Например, растворимость частиц BaSO_4 в радиусе 20 нм почти в 1000 раз больше крупных. Различные по размеру частицы осадка AgCl , у которого поверхностное

натяжение мало, имеют практически одинаковую растворимость, и при настаивании с маточным раствором получается лишь уплотненный осадок.

Время контакта маточного раствора с осадком определяется природой последнего. Процесс старения очень важен с аналитической точки зрения, так как приводит к получению более чистых осадков с меньшей поверхностью, что способствует ускорению процесса промывания, фильтрования и получению более точных результатов анализа.

2.1.7. Фильтрование и промывание осадков

2.1.7.1. Правила фильтрования

Фильтрование осадков начинают с декантации, т.е. сливания маточного раствора на фильтр, не взмучивая осадка, и последующего двух - трех кратного промывания осадка в стакане небольшими порциями воды или промывной жидкости. Сливание промывной жидкости с осадка начинается после отстаивания его в течение 3-5 минут. Затем осадок с помощью промывной жидкости в несколько приемов количественно переносят на фильтр и продолжают промывание до отсутствия в последних порциях промывной жидкости, стекающей с фильтра, того иона, по которому осуществляется контроль за степенью чистоты осадка. Например, при промывании осадка кремниевой кислоты делают качественную реакцию на ион Fe^{3+} ; отрицательная реакция на ион железа может быть критерием чистоты осадка.

Таким образом, фильтрование состоит из четырех стадий: сливание маточного раствора, промывание в стакане, количественное перенесение осадка на фильтр, промывание его на фильтре. От процесса фильтрования зависит качество и продуктивность аналитической работы. Неправильно выбранный и заложённый в воронку фильтр, неправильно выбранная промывная жидкость, ее объем приводят к замедленному процессу фильтрования и большим потерям осадка.

Фильтруют через беззольные фильтры, полученные путем обработки фильтровальной бумаги хлористоводородной и фтористоводородной кислотами, затем аммиаком и водой. В зависимости от диаметра фильтра масса золы после сжигания составляет 0,00003-0,00080 г и лежит за пределами чувствительности весов. Плотность фильтра отмечается цветом упаковочной ленты. Соответственно увеличению размера пор пачки отечественных фильтров, опоясывают синей, белой, розовой, черной лентами, а на их общей упаковке ставят штамп соответствующего цвета. Их использование зависит от типа осадка. Для мелкокристаллических осадков типа BaSO_4 используют наиболее плотные фильтры с синей (реже с белой) лентой, чтобы частицы не проходили через его поры. Аморфные осадки способны забивать поры фильтра, удерживаться в них и резко замедлять фильтрование, поэтому применяют фильтр с розовой лентой.

Для фильтрования студенистых осадков рекомендуют фильтры с черной лентой.

Размеры воронки и фильтра определяются количеством осадка. Он не должен занимать более половины фильтра. Фильтр должен быть ниже края воронки на 3-5 мм. Скорость фильтрования зависит от качества закладки фильтра. Последний должен плотно прилегать к краям воронки и не касаться стекла по всей его нижней части. В случае полного прилегания к стенкам воронки до самого конуса фильтрующая способность будет наименьшей. По этой же причине фильтр не складывают ровно вчетверо, а чуть смещают его края друг относительно друга.

Скорость фильтрования особенно важна при обработке студенистых осадков. *Раствор и осадок переносят на фильтр только по палочке.* Уровень раствора на фильтре должен быть ниже его краев на 5 мм. К концу промывания порции жидкости уменьшают. При промывании дают стечь жидкости с фильтра до конца, а затем наливают новую порцию небольшого объема.

2.1.7.2. Промывные жидкости

Для выбора промывной жидкости учитывают свойства осадков: растворимость, склонность к пептизации (процесс, обратный коагуляции) и др. Промывная жидкость часто содержит добавки, уменьшающие эти характеристики или подавляющие кислотно-основную диссоциацию. Если растворимость осадка значительно меньше допустимой, и он не претерпевает никаких изменений при промывании, то его промывают водой. Часто для понижения растворимости используют растворы аммонийных солей, содержащих одноименный с осадком анион. Аморфные осадки, имея низкую растворимость, склонны к пептизации. Их промывают растворами аммиака, кислот, аммонийных солей. Во всех случаях используются растворы летучих электролитов (1-3 %), удаляющихся при прокаливании осадка. При необходимости промывают горячей промывной жидкостью.

2.1.7. Высусивание, прокаливание осадков

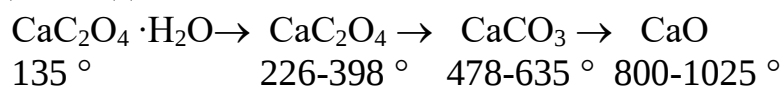
После промывания получают осадок, содержащий неопределенное количество воды и летучих компонентов промывной жидкости. Высусивание или прокаливание до постоянной массы проводят с целью получения вещества известного стехиометрического состава. Знание стехиометрии необходимо для расчета количества определяемого вещества по массе взвешиваемого осадка (гравиметрической формы). Для перевода осадка в гравиметрическую форму применяют три способа: высусивание без нагревания, высусивание при высокой температуре, прокаливание.

К высусиванию прибегают тогда, когда при прокаливании получаются вещества неизвестного стехиометрического состава. В большинстве случаев

для получения гравиметрической формы осадки прокаливают при определенной температуре в муфельной печи.

Температура, необходимая для получения желаемого продукта, зависит от природы осадка. Если химический состав осаждаемой формы при переходе его в гравиметрическую не изменяется, то прокаливают при сравнительно невысокой температуре, при которой озольется фильтр, удаляется вода и летучие компоненты промывной жидкости. Например, осажженный BaSO_4 можно прокалить при 900°C . При очень высокой температуре он может частично разлагаться на оксид бария и летучий SO_3 . Если превращение осадка в гравиметрическую форму сопровождается изменением химического состава, то требуется высокая температура. Например, для превращения гидроксидов железа, алюминия или кремниевой кислоты в оксиды необходима температура $1000-1100^\circ\text{C}$. При прокаливании осадка MgNH_4PO_4 вода и аммиак удаляются при 100°C , а превращение его в гравиметрическую форму $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ протекает при 900°C .

Необходимый интервал температур и соответствующий ему состав осадка определяют с помощью термовесов. Этот прибор фиксирует изменение массы вещества при медленном повышении температуры до 1000°C . Кривая этой зависимости называется термогравиграммой. Она может иметь сложный вид. Например, оксалат кальция в зависимости от температуры претерпевает ряд изменений. При 135°C удаляется адсорбированная вода, а моногидрат разлагается до оксида по схеме:



При температурах, лежащих между указанными интервалами, состав осадка смешанный, и расчет количества вещества невозможен.

Следовательно, аналитик должен соблюдать строго определенный для каждого осадка интервал температур и знать соответствующий ему состав вещества.

Во время прокаливания могут протекать побочные процессы: восстановление, окисление, улетучивание части вещества вследствие его разложения. Эти процессы необходимо предвидеть и предотвратить созданием необходимых условий.

Гравиметрическая форма должна быть устойчивой во время аналитических операций и при хранении.

2.1.7.4. Техника получения гравиметрической формы и ее взвешивание

1. Высушивают осадок на фильтре в воронке на воздухе или в сушильном шкафу при температуре $80-100^\circ\text{C}$ до слегка влажного состояния. Пересушивание недопустимо по причине возможных потерь осадка вследствие разрыва фильтра при закладке его в тигель. Кроме того, пересушенный фильтр воспа-

меняется при озолении, что недопустимо. В случае пересушивания фильтр и осадок смачивают 2-3 каплями воды.

2. Прокаливают пустой фарфоровый тигель в муфельной печи при температуре, необходимой для прокаливания осадка, до постоянной массы. Тигель не должен содержать трещин и дефектов краев. Его нельзя мыть перед прокаливанием во избежание его разрушения. Прокаленный в течение 30-40 минут тигель переносят в эксикаторе в весовую комнату, охлаждают до температуры окружающего воздуха и взвешивают на аналитических весах. Эти операции повторяют до тех пор, пока масса пустого тигля будет отличаться от предыдущей не более чем на 0,1 - 0,2 мг. Последнюю массу считают постоянной.

3. Переносят фильтр с осадком в тигель и постепенно обугливают фильтр и озолотят на горелке или в муфельной печи (300 °C).

4. Прокаливают осадок при необходимой температуре до постоянной массы. Время первого прокаливания – 30 - 40 мин., последующих – 20 мин. Время охлаждения зависит от температуры окружающего воздуха. Оно должно быть постоянным и строго одинаковым при повторных операциях.

5. При взвешивании сначала нагружают гирьки, а затем вынимают из эксикатора и ставят на чашку весов тигель. Порядок разгрузки обратный. Масса осадка считается постоянной, если она отличается от предыдущей не более, чем на 0,1 - 0,2 мг.

2.1.8. Расчет количества определяемого вещества

В гравиметрическом анализе рассчитывают:

- 1) величину навески для анализа;
- 2) количество осадителя;
- 3) количество кислоты для создания требуемого pH среды;
- 4) объем и концентрацию промывной жидкости;
- 5) количество возможных потерь при промывании;
- 6) количество определяемого вещества и массовую долю.

Первые пять относят к предварительным ориентировочным расчетам, последний должен быть выполнен с допустимой точностью.

Зная состав гравиметрической формы осадка и его точную массу, проводят расчет количества определяемого вещества с учетом стехиометрических коэффициентов, связывающих гравиметрическую и определяемую формы.

Состав определяемого вещества иногда совпадает с составом гравиметрической формы. Например, кремниевую кислоту в силикатах определяют и взвешивают в форме SiO_2 . В этих случаях процентное содержание определяемого вещества в анализируемом образце рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{m(\text{SiO}_2)}{m_a} \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

где $m(\text{SiO}_2)$ – масса гравиметрической формы, г;

m_a – масса абсолютно-сухой навески анализируемого образца, г.

Чаще всего определяемый компонент является составной частью взвешиваемой массы (например, барий – в BaSO_4 , магний – в MgP_2O_7). В этих случаях нужен пересчет массы гравиметрической формы на определяемую.

При единичных стехиометрических коэффициентах, как в случае бария, масса определяемого элемента ($m_{\text{опр}}$) так относится к массе гравиметрической форме ($m_{\text{гр}}$), как относятся их молярные массы:

$$\frac{m_{\text{опр}}}{m_{\text{гр}}} = \frac{M_{\text{опр}}}{M_{\text{гр}}}, \quad (2.2)$$

$$m(\text{Ba}) = m_{\text{гр}}(\text{BaSO}_4) \cdot \frac{M(\text{Ba})}{M(\text{BaSO}_4)} \quad (2.3)$$

В примере с магнием учитывают стехиометрию:

$$m(\text{Mg}) = m_{\text{гр}}(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \quad (2.4)$$

При определении массы Fe_3O_4 по массе Fe_2O_3 рассчитывают таким образом:

$$m(\text{Fe}_3\text{O}_4) = m_{\text{гр}}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (2.5)$$

Второй член в уравнениях (2.1 – 2.5) называется фактором пересчета или гравиметрическим фактором (F). Его физический смысл: он показывает, какому количеству определяемого вещества соответствует 1 г гравиметрической формы. Общая формула для расчета массы определяемого вещества по гравиметрической массе:

$$m_{\text{опр}} = m_{\text{гр}} \cdot F \quad (2.6)$$

Общая формула для расчета процентного содержания определяемого компонента в анализируемом образце:

$$\omega\% = \frac{m_{\text{опр}}}{m_a} \cdot 100 = \frac{m_{\text{гр}} \cdot F}{m_a} \cdot 100 \quad (2.7)$$

Чем меньше величина F, тем точнее анализ. На практике редко используют осадки с небольшой молярной массой.

При одной и той же потере осадка MgO и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ потеря магния при его определении будет больше в первом случае, т.к.:

$$F_1 = \frac{M(\text{Mg})}{M(\text{MgO})} \text{ больше чем, } F_2 = \frac{2M(\text{Mg})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \quad (2.8)$$

Величина F должна содержать четыре значащие цифры, например:

$$F_1 = \frac{X \cdot M_{\text{опр}}}{Y \cdot M_{\text{гр}}} = 0,07745 \quad \text{или} \quad F_2 = \frac{X \cdot M_{\text{опр}}}{Y \cdot M_{\text{гр}}} = 1,785$$

2.1.9. Метрологическая оценка результатов анализа

Важнейшими характеристиками любого метода анализа являются его метрологические характеристики. Конечная **цель** количественного анализа – определение (измерение) содержания химических элементов, соединений, фаз и т.п. в исследуемом материале. Содержание определяемого компонента устанавливают по зависящим от него величинам – *аналитическим сигналам*. Связь между аналитическим сигналом и содержанием компонента называется градуировочной характеристикой, которая может быть представлена в виде формул, графиков или таблиц. Значение первой производной градуировочной функции при данном содержании компонента называют коэффициентом чувствительности или *чувствительностью*. Следует отметить, что анализ представляет собой совокупность взаимосвязанных операций (пробоподготовка, очистка поверхности, растворение, концентрирование, собственно анализ, обработка и оценка полученных результатов).

Каждый аналитический метод имеет свою область применения и характеризуется:

- временем, необходимым для выполнения анализа;
- порогом чувствительности определения;
- точностью (воспроизводимость) результатов;
- правильностью результата.

Время, необходимое для выполнения анализа с учетом проведения параллельных определений, должно быть меньше, чем время изменения состава пробы. Особенно важно сокращение времени выполнения анализа в тех случаях, когда объект нестойкий – изменяется с течением времени.

Порог чувствительности метода характеризуется величиной обнаруживаемого минимума вещества. Она может быть выражена в *мкг* или % (минимальное содержание элемента по отношению к сухому веществу). **Чем меньшее количество вещества, обнаруживаемого данным методом, тем более чувствителен метод.** Возможность определения очень малых содержаний характеризуют двумя понятиями: **предел обнаружения** и **нижняя граница** определяемых содержаний.

Предел обнаружения – наименьшая концентрация или масса компонента, по которой его можно качественно обнаружить в объекте по данной методике с заданной доверительной вероятностью. Предел обнаружения характеризует потенциальные возможности методики для определения малых (следовых) содержаний вещества. Задача определения микропримесей по своей сущности сходна с задачей определения слабого сигнала на фоне холостого шума. Поэтому при анализе необходимо проводить холостой (контрольный) опыт, который

учитывает аналитический сигнал для пробы, практически не содержащей определяемого компонента. Предел обнаружения можно оценить по формуле:

$$П.О. = 3S_k, \quad (2.9)$$

где: П.О. – предел обнаружения; S_k – стандартное отклонение от аналитического сигнала в контрольном опыте; 3 – условно принятый коэффициент, который выбран таким образом, что вероятность найти компонент при его фактическом отсутствии в пробе составляет 0,05.

Воспроизводимость анализа – отражает степень близости друг к другу результатов, полученных по данной методике. Иногда этот термин используют только для результатов, полученных в разных условиях (различные лаборатории, исполнители, аппаратура), а для результатов, полученных в максимально близких условиях (на одном приборе, одним исполнителем), рекомендуется термин **сходимость**. **Воспроизводимость** по своему смыслу связана со случайной составляющей Δ суммарной погрешности результата анализа. Поэтому количественно воспроизводимость характеризуется стандартным (средним квадратическим) отклонением S или относительным стандартным отклонением S_r .

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.10)$$

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}, \quad (2.11)$$

где: x_i – результат единичного измерения; $\bar{x}$ – среднее арифметическое результатов отклонения; n – число единичных определений.

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 \dots + x_i + \dots + x_n}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{n} \quad (2.12)$$

Обычно воспроизводимость зависит от определяемых содержаний, поэтому в методиках анализа приводят зависимость $S=f(c)$ или $S_r=f(c)$. Часто стандартное отклонение нормируют в зависимости от содержания в виде таблиц, разбивая весь диапазон определяемых содержаний на небольшие интервалы. Результат анализа обычно выражают в виде доверительного интервала:

$$\bar{x} \pm \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.13)$$

где t_α – коэффициент Стьюдента, который зависит от числа параллельных определений и заданной вероятности и находится по таблице.

Если $n \geq 20$, а доверительная вероятность 0,95, то выражение (51) принимает вид:

$$\bar{x} \pm \frac{2S}{\sqrt{n}} \quad (2.14)$$

При разработке методики анализа производят достаточно большое количество определений (обычно не менее 20 для каждой концентрации). Для проведения текущих анализов обычно выполняют от двух до четырех параллельных определений, а доверительный интервал рассчитывают по значению S (S_r), указанному в методике анализа.

Правильность анализа отражает близость к нулю систематической погрешности $\Delta_{\text{сист}}$. Чаще всего для проверки правильности определяют содержание искомого компонента в стандартных или систематических образцах, которые должны соответствовать анализируемой пробе по химическому составу, а для многих методов – и по физико-механическим свойствам (адекватные стандартные образцы), и оценивают статически $\Delta_{\text{сист}}$.

Результаты, получаемые по данной методике, считают правильными, если $\Delta_{\text{сист}} = \bar{x} - a$ во всем диапазоне определяемых содержаний значимо не отличается от нуля: $\bar{x}$ – среднее из n определений; a – истинное или действительное значение определяемого содержания. Например, при нормальном распределении результатов параллельных определений систематическая погрешность незначима, если:

$$\frac{(\bar{x} - a)\sqrt{n}}{S} < t_{\alpha, f}, \quad (2.15)$$

где: $t_{\alpha, f}$ – табличный коэффициент для выбранного значения вероятности и числа степеней свободы f при оценки S .

Для полной характеристики метода необходимо сопоставлять воспроизводимость и правильность метода. Наряду с использованием стандартных образцов правильность часто проверяют по так называемой системе «введено – найдено» (метод добавок), для чего в холостую пробу вводят заданное количество компонента и определяют его с помощью данной методики. При этом физико-химическая форма вводимого компонента в пробах должна быть одинаковой. Эффективным способом установления правильности (особенно при определении малых содержаний) является сопоставление результатов анализа, полученных разными методами (круговой анализ). Если при этом сопоставлении значимые расхождения результатов анализа отсутствуют, анализ считают правильным; если значимые расхождения имеются, следует выяснить причину и провести дополнительную работу для их устранения (настроить аппаратуру, внести изменения в методику). В каждой методике следует указать рекомендуемые способы проверки правильности анализа. В тех случаях, когда ни один из способов контроля правильности в отдельности не является достаточно убедительным, применяют комбинации разных способов.

Характеристика методов анализа

<i>Метод анализа</i>	<i>Порог чувствительности</i>		<i>Правильность %</i>
	<i>моль/дм³</i>	<i>%</i>	
Гравиметрия	10^{-3}	10^{-1}	0,2
Титриметрия	10^{-3}	10^{-1}	0,5
Вольт-амперометрия	10^{-4}	10^{-3}	5
Потенциометрическое титрование	10^{-3}	10^{-1}	0,5
Амперометрическое титрование	10^{-6}	10^{-3}	5
Кондуктометрическое титрование	10^{-4}	10^{-3}	5
Фотоколориметрия	10^{-6}	10^{-5}	5
Спектральный	-	10^{-5}	2
Масс-спектральный	-	10^{-7}	2
Радиоактивационный	-	10^{-9}	5

Математическая обработка результатов количественного анализа

Проводя анализ, нельзя рассчитывать получить истинное значение определяемой величины, и при попытке воспроизвести опыты всегда обнаруживаем разброс результатов. Поэтому необходимо как-то указать, насколько полученный результат может быть близким к истинному значению, т.е. указать, какова точность анализа. Ошибки количественного анализа, как и ошибки в определении любой измеряемой величины, можно разделить на два типа – систематические и случайные. Особо большие случайные ошибки, превосходящие некоторые определенные пределы, называют промахами. Грубые ошибки – промахи – связаны с неверными отсчетами, с неправильными записями или недостаточной точностью в работе. Результаты с грубыми ошибками при обработке экспериментальных данных обычно отбрасываются.

Ошибки, которые зависят от постоянных причин и повторяются при всех наблюдениях, называются систематическими. Эти ошибки могут зависеть, например, от точности калибрования мерной посуды (в титриметрических определениях) или разновесов (в гравиметрических измерениях), от неправильно составленной методики определения. Систематическая ошибка остается практически постоянной и одинаковой по знаку на протяжении всей данной серии определений. Для выявления систематических ошибок вещество надо проанализировать другим методом.

Случайные ошибки связаны с несовершенством органов чувств наблюдения, а также зависят от случайных помех. Эти ошибки всегда присутствуют в анализе, в каждом отдельном случае приводят к результатам и могут быть как

положительные, так и отрицательные. Исключать их невозможно, но, применяя статистическую обработку результатов анализа, можно уменьшить их влияние на окончательный результат измерений. Систематические ошибки, которые можно обычно предусмотреть и устранить либо ввести соответствующие поправки, подразделяют на:

ошибки методические, зависящие от особенностей применяемого метода анализа, например, от не вполне количественного протекания реакции, на которой основано определение, от частичной растворимости примесей, от протекания наряду с основной реакцией каких-либо побочных, искажающих результаты титриметрических определений. Устранить такие ошибки трудно, и они составляют наиболее серьезную причину искажения результатов количественных определений;

ошибки оперативные, которые возникают от неправильного или недостаточно тщательного выполнения аналитических операций. Например, использование для промывания осадка недостаточного количества промывной жидкости ведет обычно к завышенным результатам, а излишнее промывание осадка – к систематическим потерям;

ошибки индивидуальные, зависящие от индивидуальных особенностей самого аналитика, например, его неспособности точно улавливать перемены окраски раствора при титровании.

Систематические ошибки не поддаются анализу методами математической статистики, поэтому на них лучше смотреть как на эффекты, которые необходимо выявить и устранить. Случайные же ошибки можно обнаружить путем повторных определений. При определении величины ошибки количественных определений пользуются понятиями абсолютной, относительной и квадратичной ошибок.

На правильность результатов анализа влияет точность измерений и вычислений. Измерения, проводимые в анализе, делятся на прямые, косвенные и совокупные. При прямых измерениях числовое значение измеряемой величины сразу получается из показаний прибора, например, по шкале бюретки. При косвенных измерениях находят сначала с помощью прямых измерений ряд вспомогательных величин, которые затем подставляют в известные аналитические формулы, определяющие искомую величину.

Совокупным называется измерение, при котором непосредственно наблюдаемая величина является функцией от определяемых неизвестных величин. Очевидно, что прямые измерения обладают большей точностью, чем косвенные и совокупные. Это обстоятельство следует также учитывать при оценке правильности результатов анализа. Задачей методов количественного определения является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученного результата.

Точность определения, выраженная в процентах от среднего значения $\bar{x}$, называется **относительной ошибкой** прямого определения:

$$\Delta = \frac{|x_{уст} - \bar{x}|}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (2.16)$$

При обработке результатов анализа величины, являющиеся грубыми ошибками, отбрасываются. При небольшом числе анализов их устанавливают при помощи критерия Q:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R}, \quad (2.17)$$

где R – размах варьирования и равен $x_{max} - x_{min}$ – разница между двумя крайними значениями в ряду величин x_i , расположенных в порядке возрастания; x_1 – подозрительно выделяющееся значение; x_2 – соседнее с ним значение.

Вычисленную величину Q сопоставляют с табличным значением $Q_{\alpha,n}$ (табл.7). Наличие грубой ошибки доказывается, если $Q > Q_{\alpha,n}$.

Таблица 2.2

Критерий Q при $P=0,95$

Число измерений n	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{\alpha,n}$	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,44	0,42

Другим способом такой оценки является критерий 3S. Грубые ошибки отсутствуют, если отклонение от среднего ($x_i - \bar{x}$) не выходит за пределы величины 3S.

Влияние отдельных ошибок на конечный результат

Общая ошибка при анализе обычно складывается из нескольких частных ошибок. Для уменьшения ее следует найти оптимальные условия измерения, которые устанавливаются по законам распространения ошибок. При этом должны быть известны формулы, связывающие измеряемые величины и частные ошибки различных стадий измерения, предполагая, что все величины измерений не зависимы друг от друга. Суммарная ошибка измерения δ_y всегда больше, чем ошибка отдельного члена, следовательно, случайная ошибка результата увеличивается за счет суммарного действия нескольких содержащих ошибки некоррелированных частных значений. В аналитической химии при вычислении результатов анализа особенно часто приходится иметь дело с четырьмя основными видами уравнений.

<i>Расчетная формула</i>	<i>Общая ошибка</i>
$\left. \begin{aligned} y &= x_1 + x_2 \\ y &= x_1 - x_2 \end{aligned} \right\}$	$\delta_y^2 = \delta_{x_1}^2 + \delta_{x_2}^2$
$\left. \begin{aligned} y &= x_1 \cdot x_2 \\ y &= \frac{x_1}{x_2} \end{aligned} \right\}$	$\left(\frac{\delta_y}{y} \right)^2 = \left(\frac{\delta_{x_1}}{x_1} \right)^2 + \left(\frac{\delta_{x_2}}{x_2} \right)^2$

При возникновении ошибок всегда суммируются соответствующие дисперсии, причем при суммах или разностях складываются дисперсии абсолютных ошибок, а при произведениях или частных складываются дисперсии относительных ошибок. Поэтому при обсуждении ошибок суммы или разности предпочитают пользоваться абсолютной ошибкой, а при обсуждении ошибок произведения или частного – относительной ошибкой. Наиболее часто в количественном анализе имеют дело с разностью определяемых величин (например, при взвешивании). При этом нужно пользоваться абсолютной ошибкой, которая увеличивается незначительно и не зависит от величины разности. Однако полученную разность обычно подставляют в формулы, связанных с произведением или частным от деления величин. В таких случаях аналитика интересует **относительная ошибка** разности:

$$\frac{\delta_{x_1} - x_2}{x_1 - x_2} \quad (2.18)$$

Эта ошибка тем больше, чем меньше разность $x_1 - x_2$, а если x_1 и x_2 примерно равны, ошибка становится очень большой. Таких случаев нужно по возможности избегать.

Значащие цифры

Вычисление окончательных результатов анализа является столь же неотъемлемой составной частью, как и любая другая операция анализа. Было бы совершенно недопустимо достигнутую точность эксперимента свести к неточно проведенных вычислений. Однако не менее ошибочным было бы писать в полученном результате больше десятичных знаков, чем это соответствует действительной точности определения.

Результаты анализа следует выражать только значащими цифрами, которыми, по определению, являются все достоверно известные цифры данного числа плюс первая недостоверная цифра. Если конкретные данные отсутствуют, недостоверность цифры числа принимают равной ± 1 . Нули, стоящие слева, а также нули, стоящие справа, если они занимают собой неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа, являются незначащими

цифрами. Незначащие нули в конце числа должны заменяться степенным членом (значащие цифры должны умножаться на 10^n).

Допустим, имеется ряд чисел, каждое из которых содержит три значащие цифры: 0,004; 1,04; 104; $1,04 \cdot 10^4$. Цифры 1 и 0, стоящие в середине, достоверны, а цифра 4 недостоверна, но не все они являются значащими. Необходимо обратить внимание, что степенной член не оказывает влияние на количество значащих цифр. Ноль, поставленный в начале числа 0,104, не является значащим, т.к. он показывает только место запятой в десятичной дроби. Так, массу образца можно выразить в граммах и миллиграммах ($0,104 \text{ г}$ или 104 мг), при этом недостоверность массы и количество значащих цифр остается неизменным. Недостоверность последней значащей цифры в выражении массы по-прежнему составляет $\pm 0,001 \text{ г}$ или $\pm 1 \text{ мг}$. В числе $1,04 \cdot 10^4$ также три значащие цифры, но если это число записано в виде 10400, то значащими могут быть все пять цифр. **От значащих цифр следует отличать десятичные знаки.** Например, в числе 0,0035 имеется четыре десятичных знака и две значащие цифры, а в числе 10,0035 имеется также четыре десятичных знака при шести значащих цифрах. Числовые значения, с которыми имеют дело при анализе, могут иметь различную степень точности. **Но точность результата вычислений, очевидно, не может быть большей, чем у наименее точного из чисел, входящих в вычисление.** Поэтому для того, чтобы наиболее рационально провести вычисление, нужно, прежде всего, найти наименее точное из чисел и сообразно с этим установить, сколько десятичных знаков или значащих цифр должен содержать результат вычислений.

При сложении и вычитании количество десятичных знаков в результате вычислений обусловлено числом, имеющим наименьшее количество десятичных знаков и наибольшую недостоверность. Следовательно, при вычислении не имеет смысла учитывать все десятичные знаки отдельных слагаемых, а нужно их предварительно округлить или округлить полученный при расчетах результат. Так, например, необходимо сложить следующие значения масс: 4,3128; 2,6; 0,081; 3,31. Наименее точным является число 2,6, у которого недостоверно уже число десятых долей грамма, следовательно, и у суммы всех указанных масс недостоверно будет число десятых долей грамма, поэтому до сложения нужно округлить остальные числа. При округлении чисел последнюю сохраняемую цифру увеличивают на единицу, если отбрасываемая цифра больше или равна 5; если отбрасываемая цифра меньше 5, то сохраняемая цифра остается без изменений. При округлении целесообразно оставлять одну запасную цифру (в нашем примере – второй десятичный знак, который затем в полученном результате отбрасывают). Проведем сложение: $m = 4,31 + 2,6 + 0,08 + 3,31 = 10,30 \text{ г}$. Окончательно $m = 10,3 \text{ г}$.

При умножении и делении наименее точным числом является то, которое содержит наименьшее количество значащих цифр. Такое же количество их следует оставлять и у результата вычислений, причем и в этих случаях целесообразно при округлении отдельных чисел сохранять одну запасную цифру, кото-

рую в конечном результате отбрасывают. Например, вычисляем процентное содержание металла в весовой форме при проведении анализа объекта металлургического производства гравиметрическим методом. При этом имеем следующие исходные данные для расчета: навеска образца $m=0,0456$ г, масса весовой формы $a=0,1080$ г, молекулярная масса $M=191,412$, атомная масса $A=63,546$. Наименее точным в данном случае является число $0,0456$, содержащее три значащие цифры, в то время как у остальных чисел имеется (после округления до одной запасной цифры) не менее четырех значащих цифр. Значит, и у результата анализа должно быть три значащих цифры. Вычисление проводят по формуле:

$$\omega = \frac{a \cdot A \cdot 100}{m \cdot M} = \frac{0,1080 \cdot 63,55 \cdot 100}{0,0456 \cdot 191,41} = 78,63\%$$

Множитель 100 , служащий для пересчета результата (%), является числом точным, и число значащих цифр его увеличивать не нужно. Округляя до трех значащих цифр, находим окончательный результат: $\omega = 78,6 \%$. В большинстве случаев получаемые при анализе экспериментальные данные (масса, объем) являются числами с четырьмя значащими цифрами, поэтому и результаты анализа содержат четыре значащие цифры.

Лабораторная работа № 2

Химический анализ цементов и материалов цементного производства

Цель работы

Овладеть методикой и техникой проведения химического анализа цементов и материалов цементного производства.

Теоретические сведения

Химический анализ цементов и материалов цементного производства производится согласно ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».

Настоящий стандарт распространяется на цементы, клинкер, сырьевые смеси, минеральные добавки и сырье, применяемые в цементном производстве, и устанавливает нормы точности выполнения анализов химического состава, а также методы определения массовой доли влаги, потери при прокаливании, нерастворимого остатка, оксидов кремния, кальция (в том числе свободного),

магния, железа, алюминия, титана, серы, калия, натрия, марганца, хрома, фосфора, бария, хлорид и фторид-ионов (далее - элементов).

Отбор проб цемента и других материалов - в соответствии с нормативно-технической или технологической документацией на эти материалы.

Отобранную пробу материала сокращают несколькими последовательными квартованиями до 25 г и подсушивают. Твердые зернистые материалы предварительно измельчают в металлической ступке до полного прохождения через сито 05 по ГОСТ 6613, после чего магнитом удаляют попавшие в пробу металлические частицы. Не допускается обработка магнитом, если материал содержит магнитные минералы. Дальнейшим квартованием отбирают для анализа среднюю аналитическую пробу массой около 10 г, которую растирают в агатовой, яшмовой или корундовой ступке до состояния пудры (при контрольном просеивании проба должна полностью проходить через сито 008 по ГОСТ 6613).

Подготовленную пробу хранят в стеклянном бюксе с притертой крышкой для защиты от воздействия окружающей среды.

Перед взятием навески пробу высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$ (за исключением случая, когда выполняют анализ по определению содержания влаги), охлаждают в эксикаторе и тщательно перемешивают. Масса считается постоянной, если разность двух последовательных взвешиваний после сушки не превышает 0,0004 г. Допускается отбирать пробу для анализа из воздушно-сухой навески с последующим пересчетом на сухую навеску. Массу сухой навески (m) в граммах вычисляют по формуле:

$$m = \frac{m_0 \cdot (100 - X)}{100},$$

где m_0 - масса навески материала в воздушно-сухом состоянии, г;

X - массовая доля влаги в материале, %.

Определение гигроскопичной воды

Материалы, оборудование и реактивы

Проба анализируемого материала, весы технические и аналитические, шкаф сушильный, бюксы с притертыми крышками.

Порядок выполнения работы

Навеску пробы массой 1 г поместите в предварительно высушенный до постоянной массы бюкс, поставьте в сушильный шкаф, нагретый до температуры $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$, высушите 1,5 - 2 ч. Выньте из сушильного шкафа, охладите в эксикаторе и взвесьте. Перед взвешиванием крышку бюкса приоткройте и быстро закройте. Высушивание, охлаждение и взвешивание повторите до тех

пор, пока разница между двумя последующими взвешиваниями будет не более 0,0004 г. Если при повторном высушивании масса навески увеличится, то для расчета примените массу, предшествующую ее увеличению.

Пробу гипса и гипсоглиноземистого цемента сушите при температуре 50-60 °С.

Массовую долю влаги (X) в процентах вычислите по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_0}, \%,$$

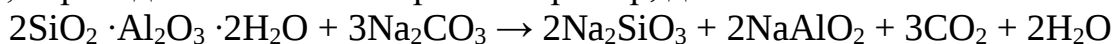
где m_1 - масса навески с бюксом до высушивания, г;

m_2 - масса навески с бюксом после высушивания, г;

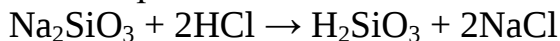
m_0 - масса навески пробы, г.

Определение SiO₂ в силикате

Большинство силикатов, встречающихся в природе, при обработке кислотами полностью не разлагаются. Для перевода в растворимое состояние их сплавляют с содой. При этом кремниевая кислота, входящая в состав силикатов, переходит в силикат натрия. Например, для каолина:



При обработке соляной кислотой выделяется студенистый осадок кремниевой кислоты и образуются хлориды металлов:



После выпаривания, высушивания и прокаливания кремневая кислота H₂SiO₃ переходит в ангидрид SiO₂.

Материалы, оборудование и реактивы

Проба анализируемого материала, весы технические и аналитические, электрическая плитка, водяная баня, платиновые тигли, фарфоровые чашки, стеклянные палочки, мерная химическая посуда, натрий углекислый Na₂CO₃ х.ч. или смесь Na₂CO₃ и K₂CO₃ в отношении 1:1, концентрированная соляная кислота HCl (плотность 1,19 г/см³) х.ч., разбавленная соляная кислота HCl в отношении 1:3, 1%-ный раствор AgNO₃.

Порядок выполнения работы

Навеску вещества в 1 г взвесьте в платиновом тигле на аналитических весах. На технических весах взвесьте шестикратное количество соды (смеси Na₂CO₃ с K₂CO₃). Три четверти отвешенного количества соды помещают в тигель и хорошо перемешивают с анализируемым веществом тонкой оплавленной

стеклянной палочкой. Последнюю по окончании перемешивания «вымывают» (вытирают) оставшимся количеством соды, которую высыпают в тигель таким образом, чтобы она покрыла содержимое тигля. Ставят тигель в негорячий муфель и постепенно поднимают температуру до 1000 - 1100 °С. Сплавление ведут примерно 40 минут. После расплавления тигель с помощью щипцов опускают в кристаллизатор с холодной дистиллированной водой (для более полного выщелачивания), следя за тем, чтобы вода не попала внутрь. Затем тигель помещают в фарфоровую чашку диаметром 10 – 11 см и выщелачивают сплав по возможности небольшим количеством соляной кислоты. Когда сплав разложится, тигель тщательно промывают дистиллированной водой и удаляют из чашки.

Раствор в чашке выпаривают (под тягой) на водяной бане досуха. Полезно при этом растирать комочки стеклянной палочкой. Трижды смачивают сухой остаток соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³, растирая при этом комки и выпаривая досуха. Снимают чашку с водяной бани, дают ей остыть и осторожно приливают 10 мл концентрированной HCl. Осадку дают постоять 10 мин., затем обрабатывают его 40 мл горячей воды, фильтруют через неплотный фильтр «белая лента», собирая фильтрат в мерную колбу на 250 мл, промывают горячей водой – вначале декантацией, а потом на фильтре до исчезновения реакции на хлорид-ион (несколько капель фильтрата, подкисленные азотной кислотой, не должны давать помутнения с каплей 1%-ного раствора AgNO₃).

Во избежание потери SiO₂, после промывания чашку вытирают куском беззольного фильтра, который присоединяют к основному осадку на фильтре.

Осадок вместе с фильтром озоляют во взвешенном фарфоровом тигле на сетке под тягой, затем прокаливают в муфеле при 1000 - 1100 °С. В течение 40 минут тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Для проверки постоянного веса тигель вторично прокаливают в течение 15 минут.

Массовую долю SiO₂ вычисляют по формуле:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m_0}, \%$$

где m_2 – масса тигля, г, m_1 – масса тигля с прокаленным SiO₂, г,

m_0 – масса воздушно-сухой навески материала, г.

Содержимое колбы доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют для последующих анализов.

Определение оксида серы SO₃

Метод основан на осаждении в солянокислой среде сульфат-ионов избытком хлористого бария:



Массовая доля SO₃ находится при взвешивании выделенного осадка.

Материалы, оборудование и реактивы

Проба анализируемого материала, весы технические и аналитические, печь муфельная, растворы соляной кислоты (1:3 и 1:9), раствор бария хлористого с массовой концентрацией 40 г/л, раствор аммония углекислого с массовой концентрацией 100 г/л, раствор водного аммиака (1:1,5), раствор серебра азотнокислого с массовой концентрацией 10 г/л, раствор индикатора метилового красного с массовой концентрацией 2 г/л в этиловом спирте.

Порядок выполнения работы

Из колбы на 250 мл с фильтратом, полученным после отделения SiO_2 , мерной пипеткой и колбой отбирают 50 мл раствора, переносят в химический термостойкий стакан и нейтрализуют раствором аммиака до появления легкой мути, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты. К прозрачному раствору прибавляют еще 2 см³ соляной кислоты, нагревают раствор до кипения и осаждают серный ангидрид 15 мл кипящего раствора хлористого бария. Раствор кипятят на плитке в течение 5 мин при постоянном помешивании, оставляют до просветления жидкости над осадком, затем фильтруют через двойной плотный фильтр "синяя лента" и промывают осадок горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора. Осадок с фильтром переносят в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, слегка подсушивают на плитке, озоляют и прокаливают в муфельной печи в течение 20 - 30 мин при температуре 800 - 850 °С. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы. Массовую долю оксида серы SO_3 вычисляют по формуле:

$$\omega(\text{SO}_3) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0,343 \cdot 100 \cdot 5}{m},$$

где m_1 - масса пустого тигля, г;

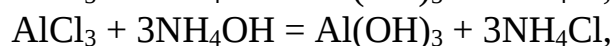
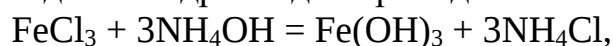
m_2 - масса тигля с прокаленным осадком, г;

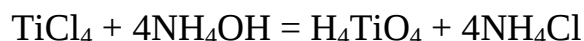
m - масса навески пробы, г;

0,343 - коэффициент пересчета сернокислого бария на оксид серы (VI).

Определение полуторных оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 .

Гидроксиды железа, алюминия, титана количественного осаждаются аммиаком в присутствии хлористого аммония. Аммонийная соль предотвращает осаждение двухвалентных металлов, в особенности магния. Она ограничивает щелочность раствора и способствует лучшей коагуляции осадка гидратов полуторных окислов. Осаждение гидроксидов проходит по следующим реакциям:





При прокаливании полученный осадок гидроксидов превращается в смесь безводных оксидов Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 .

Материалы, оборудование и реактивы

10%-ный раствор гидроксида аммония NH_4OH , 2%-ный раствор азотно-кислого аммония AgNO_3 , концентрированная азотная кислота HNO_3 (плотность $1,4 \text{ г/см}^3$).

Порядок выполнения работы

Для анализа берут из колбы на 250 мл пипеткой 50 мл фильтрата, полученного согласно пункта «определение SiO_2 в силикате» после выделения кремниевой кислоты, помещают в стакан, прибавляют 3 - 4 капли концентрированной HNO_3 (плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$), нагревают почти до кипения и осаждают гидроксиды 10%-ным раствором аммиака, который прибавляют по каплям до появления запаха аммиака. После этого выдерживают стакан несколько минут в теплом месте, пока жидкость над осадком не посветлеет. Фильтруют через беззольный неплотный фильтр «белая лента». Осадок промывают декантацией 3 - 4 раза горячим 2 %-ным раствором азотнокислого аммония. При этом фильтр собирают в мерную колбу на 250 мл.

Прилипшие частицы осадка снимают со стенок стакана при помощи стеклянной палочки с каучуковым наконечником. Осадок на фильтре промывают до исчезновения реакции на хлорид-ион (проба с AgNO_3 в присутствии HNO_3) горячим 2 %-ным раствором азотнокислого аммония.

Осадок вместе с фильтратом подсушивают в сушильном шкафу, затем переносят во взвешенный фарфоровый тигель, озолотят на сетке, прокалывают в муфеле при $900-1000^\circ\text{C}$ в течение 40 минут, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем осадок повторно прокалывают в течение 15 минут до получения постоянной массы.

Массовую долю полуторных оксидов вычисляют (без учета гигроскопической влаги) по формуле:

$$\omega (R_2O_3) = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \cdot \frac{250}{50} \cdot 100,$$

где m_2 – масса тигля с осадком, г, m_1 – масса пустого тигля, г.

Содержимое колбы доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют для следующего анализа.

По результатам опытов а) – г) химический состав исследуемого материала представьте в виде таблицы:

Наименование пробы	Массовая доля, %			
	гигроскопичной воды	SiO ₂	SO ₃	R ₂ O ₃

Выводы

Представьте сущность гравиметрического метода химического анализа.

Перечислите основные операции проведения гравиметрического химического анализа.

Вопросы для самоподготовки по теме «Сущность и характеристика гравиметрического метода анализа»

1. Перечислите достоинства гравиметрического метода.
2. Какова последовательность операций?
3. Что такое представительная средняя проба?
4. В чем заключается подготовка пробы к анализу?
5. С учетом каких факторов рассчитывают величину навески для анализа? С какой точностью она взвешивается? Способы взятия навески.
6. Какой должна быть предельная растворимость малорастворимого соединения, чтобы его можно было использовать для количественного определения?
7. Назовите факторы, влияющие на растворимость.
8. Каков механизм образования осадков?
9. При каких условиях наблюдается преимущественно рост кристаллов?
10. Почему важно соблюдать порядок смешивания растворов при проведении осаждения?
11. В чем заключается сущность старения осадка? Что происходит в процессе старения осадков? Что такое перекристаллизация и рекристаллизация?
12. Почему происходит растворение мелких частиц при настаивании осадка с маточным раствором?
13. В чем заключается процесс фильтрования декантацией, и почему к нему прибегают?
14. Каковы правила закладки фильтров в воронку или тигель при фильтровании?
15. Какие жидкости и почему используют для промывания?
16. В чем отличие осаждаемой формы от гравиметрической?
17. Почему необходима определенная температура прокаливания?

18. Какие побочные процессы могут протекать при промывании, прокаливании?
19. Какие химические реакции протекают при сплавлении?
20. Почему после сплавления плав разлагается кислотами?
21. Правила обращения с платиновой посудой.
22. Что такое гравиметрический фактор? Каков его физический смысл?
23. В чем заключается оценка результатов определения?

Перечень задач для самоподготовки по теме «Сущность и характеристика гравиметрического метода анализа»

1. Составьте схему гравиметрического определения SiO_2 в анализируемой пробе.
2. Составьте схему гравиметрического определения SO_4^{2-} в анализируемой пробе.
3. Составьте схему гравиметрического определения полуторных оксидов в анализируемой пробе.
4. Проба силиката массой 1,0536 г при высушивании (105°C) уменьшалась на 0,0218 г. Другая проба того же силиката массой 0,8170 г при прокаливании (520°C) потеряла в массе 0,0428 г. Вычислите массовую долю в силикате гигроскопической влаги и потери при прокаливании при пересчете на сухое вещество.
5. Из навески глины массой 0,9125 г после соответствующей обработки получено 0,2562 г оксидов железа, алюминия и других металлов (R_2O_3 – полуторные оксиды). Влажность глины – 2,38 %. Вычислите массовую долю полуторных оксидов в сухой глине.
6. При анализе известняка в кальциметре были получены следующие данные: масса кальциметра с кислотами – 95,7824 г;
масса кальциметра после введения пробы – 96,2944 г;
масса кальциметра после реакции и удаления CO_2 – 96,0753 г.
Вычислить массовую долю CaCO_3 в известняке.
7. При анализе известняка на содержание основной составляющей пробу массой 0,2048 г растворили в соляной кислоте и осадили в виде оксалата кальция. Осадок промыли, прокалили и взвесили; его масса составила 0,1038 г. Вычислите массовую долю CaCO_3 в известняке.

2.2. Сущность и характеристика титриметрического метода анализа

Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с определяемым веществом. Для рассмотрения материала настоящего раздела потребуются следующие определения.

Титрованный (стандартный), раствор – раствор, концентрация которого известна с высокой точностью.

Титрование – прибавление титрованного раствора к анализируемому для определения точно эквивалентного количества.

Титрующий раствор часто называют *рабочим раствором* или *титрантом*. Например, если кислота титруется щелочью, раствор щелочи называется титрантом.

Момент титрования, когда количество прибавленного титранта химически эквивалентно количеству титруемого вещества, называется *точкой эквивалентности*.

В титриметрическом анализе может быть использована не любая химическая реакция. Реакции, применяемые в титриметрии, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- 1) реакция должна протекать количественно, т.е. K_p (константа равновесия) реакции должна быть достаточно велика;
- 2) реакция должна протекать с большой скоростью;
- 3) реакция не должна осложняться протеканием побочных процессов;
- 4) должен существовать способ определения окончания реакции.

Если реакция не удовлетворяет хотя бы одному из этих требований, она не может быть использована в титриметрическом анализе.

2.2.1. Стандартизация растворов титрантов

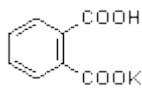
Под стандартизацией раствора титранта понимают установление его точной концентрации с относительной погрешностью, не превышающей 0,1 %.

Различают *приготовленные* и *установленные* растворы титрантов. Приготовленные растворы точной концентрации получают растворением точной навески тщательно очищенного исходного вещества в определенном объеме воды или другого растворителя. Так готовят, например, титрованный раствор NaCl.

Однако многие растворы, например, титрованный раствор HCl, приготовить этим способом нельзя. В таких случаях готовят раствор титранта, концентрация которого известна лишь приблизительно, а затем его стандартизуют, т.е. устанавливают концентрацию точно. Эти растворы называют установленными. Для стандартизации растворов применяют специальные установочные вещества – первичные стандарты. Эти вещества должны иметь состав, точно отвечающий химической формуле, быть устойчивыми на воздухе и иметь по возможности большую молярную массу эквивалента. Они должны быть также доступными и легко очищаться от примесей. Реакция титранта с раствором установочного

вещества должна отвечать требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям, т.е. протекать быстро, количественно и стехиометрически.

Например, растворы NaOH и KOH часто стандартизуют по гидрофталату



калия или дигидрату щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворы HCl и H_2SO_4 – по карбонату натрия или буре $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, растворы перманганата калия – по оксалату натрия $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и т.д.

Нередко для целей стандартизации используют вторичные стандарты, в качестве которых выступают титрованные растворы веществ, способных взаимодействовать с титрантом.

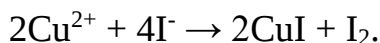
Как правило, стандартизацию титранта стремятся проводить в тех же условиях, как и при выполнении анализа.

2.2.2. Основные приемы титрования

В методах прямого титрования определяемое вещество непосредственно реагирует с рабочим раствором. Для проведения анализа этим методом достаточно одного титранта.

В методах обратного титрования (или, как их еще называют, методах титрования по остатку) используются два титрованных раствора: основной и вспомогательный. Широко известно, например, обратное титрование хлорид-иона в кислых растворах. К анализируемому раствору хлорида сначала добавляют заведомый избыток титрованного раствора нитрата серебра (основного рабочего раствора). При этом происходит реакция образования малорастворимого хлорида серебра: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$. Не вступившее в реакцию избыточное количество AgNO_3 оттитровывают раствором тиоцианата аммония (вспомогательного рабочего раствора): $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$. Содержание хлорид-иона можно рассчитать, т.к. известно общее количество вещества (моль), введенное в раствор, и количество вещества AgNO_3 , не вступившее в реакцию с хлорид-ионом.

Третьим основным видом титриметрических определений является титрование заместителя (титрование по замещению, косвенное титрование). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия затем оттитровывают рабочим раствором. Например, при йодометрическом определении меди к анализируемому раствору добавляют заведомый избыток KI. Происходит реакция:



Выделившийся иод оттитровывают тиосульфатом натрия.

Известны и более сложные титриметрические методики анализа, являющиеся комбинацией этих трех основных.

2.2.3. Расчеты в титриметрическом анализе

Химический эквивалент

Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Если определяемое вещество А реагирует с раствором титранта В по уравнению



то эквивалентными массами веществ будут $\nu_A M(A)$ и $\nu_B M(B)$, где $M(A)$ и $M(B)$ – молярные массы веществ А и В, а ν_A и ν_B – стехиометрические коэффициенты.

Уравнению реакции можно придать вид



где $\nu_A > \nu_B$, что означает, что одна частица вещества А будет эквивалентна ν_B/ν_A частиц вещества В.

Отношение ν_B/ν_A обозначают символом f_3 и называют *фактором эквивалентности* вещества В

$$f_3(B) = \nu_B/\nu_A.$$

Фактор эквивалентности является безразмерной величиной, равной или меньшей единицы.

Величину ν_B/ν_A или равную ей $f_3(B)B$ называют эквивалентом вещества В.

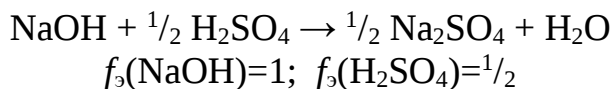
Во избежание противоречий необходимо приводить реакции к единой общей основе. Для реакций кислотно-основного взаимодействия такой основой может быть ион водорода. В окислительно-восстановительных реакциях количество реагирующего вещества удобно связывать с числом электронов, принимаемых или отдаваемых данным веществом. Это позволяет дать следующее определение.

Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая может присоединять, высвобождавать или быть каким-либо другим образом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

При использовании термина "эквивалент" всегда необходимо указывать, к какой конкретной реакции он относится.

Под *условной частицей* понимаются как реально существующие частицы (молекулы, ионы, электроны и т.д.), так и доли таких частиц (например, $1/2$ иона) или их группы.

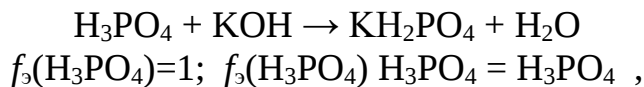
Единицей количества вещества эквивалента является моль. Например, в реакции



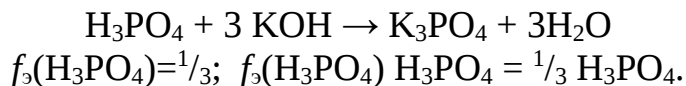
Эквивалент серной кислоты в этой реакции будет составлять половину молекулы (условная частица)



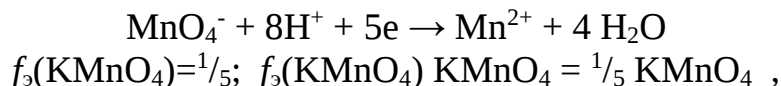
Для реакции



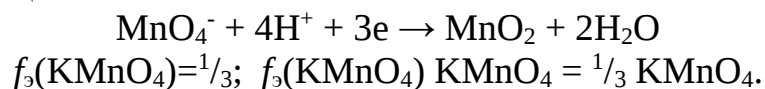
а для реакции



В полуреакции



но в полуреакции



Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества являются не постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие. Таким образом,

Фактор эквивалентности – это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в данной кислотно-основной реакции или одному электрону в реакции окисления-восстановления.

Важное значение в титриметрическом анализе имеет понятие молярной массы эквивалента.

Молярной массой эквивалента (M_3) вещества X называют массу одного моль эквивалента этого вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества X. Для молярной массы эквивалента в литературе встречается также термин "эквивалентная масса".

Таким образом, молярная масса эквивалента – это масса авогадрова числа эквивалентов (вообще говоря, условных частиц): $M_3=f_3 \cdot M$, где M – молярная масса вещества (масса авогадрова числа молекул, т.е. реальных частиц). Следовательно, масса вещества может быть выражена из соотношений $m = \nu \cdot M = \nu \cdot M_3 / f_3 = n \cdot M_3$, где $n = \nu / f_3$ – количество вещества эквивалента.

Отношение количества вещества эквивалента в растворе к объему раствора называется молярной концентрацией эквивалента:
 $C(f_3(X)X) = n(f_3(X)X) / V$.

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

Вместо обозначения единицы измерения моль/л допускается сокращение "н.", происхождение которого связано с тем, что молярную концентрацию эквивалента называют также *нормальной концентрацией (нормальностью)*. Например, 1 н. H_2SO_4 , т.е. 1 моль эквивалента H_2SO_4 на литр раствора. При использовании молярной концентрации эквивалента следует указывать реакцию,

в которой применяется раствор данной нормальности, или приводить фактор эквивалентности.

Расчет результата прямого титрования при разных способах выражения концентрации раствора

Обозначения величин, относящихся к раствору определяемого вещества, будем отмечать индексом "1", а к раствору титранта – индексом "2".

Если известны молярная концентрация эквивалента (нормальность) титранта C_2 и объем раствора V_2 в миллилитрах, израсходованный на титрование определяемого вещества, то количество вещества титранта, затраченное на реакцию, будет равно

$$n_2 = \frac{C_2 \cdot V_2}{1000}.$$

В точке эквивалентности количество вещества титранта, израсходованное на реакцию, будет точно равно количеству определяемого вещества в анализируемом растворе ($n_1 = n_2$). Поэтому

$$n_1 = \frac{C_2 \cdot V_2}{1000}.$$

Количество определяемого вещества (в молях эквивалента), находящееся в анализируемом растворе, можно также представить соотношением

$$n_1 = \frac{C_1 \cdot V_1}{1000}.$$

Отсюда получаем очень важное уравнение

$$C_1 V_1 = C_2 V_2.$$

Если известен объем анализируемого раствора, то по этому уравнению можно рассчитать его концентрацию.

Масса m_1 определяемого вещества в анализируемом растворе рассчитывается по соотношению

$$m_1 = n_1 M_{э1} = \frac{C_2 V_2}{1000} M_{э1},$$

где $M_{э1}$ – молярная масса эквивалента определяемого вещества.

Например, пусть раствор соляной кислоты титруют раствором NaOH с молярной концентрацией эквивалента $C(\text{NaOH}) = 0,1048$ моль/л, и на титрование израсходовано $V(\text{NaOH}) = 22,52$ мл этого раствора. Тогда

$$m(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{1000} M_{э}(\text{HCl}) = \frac{0,1048 \cdot 22,52}{1000} \cdot 36,5 = 0,08605 \text{ г}.$$

Рабочий раствор в титриметрическом анализе нередко характеризуют молярной концентрацией эквивалента с поправочным коэффициентом. Поправочный коэффициент равен отношению истинной молярной концентрации эквивалента $C_{\text{ист}}$ рабочего раствора к округленной табличной молярной концен-

трации эквивалента $C_{\text{табл}}$, для которой заранее рассчитано, какой массе определяемого вещества соответствует данный объем рабочего раствора.

Например, 22,50 мл точно 0,1000 н. NaOH нейтрализуют 0,08204 г HCl, а 22,52 мл этой щелочи – 0,0821 г HCl и т.д. Если истинная молярная концентрация эквивалента $C_{\text{ист}}=0,1048$ моль/л, то поправочный коэффициент равен

$$K = \frac{C_{\text{ист}}}{C_{\text{табл}}} = \frac{0,1048}{0,1} = 1,048.$$

При расчете результатов титрования табличный результат умножают на поправочный коэффициент. Если израсходовано 22,52 мл кислоты, табличный результат равен 0,08211 г и истинная масса кислоты составит:

$$m(\text{HCl}) = m_{\text{табл}} \cdot K = 0,08211 \cdot 1,048 = 0,08605 \text{ г}.$$

Этот способ очень удобен при серийных определениях и широко используется в цеховых и заводских лабораториях.

Если известен *титр* T_2 рабочего раствора, т.е. масса (г) растворенного вещества в 1 мл раствора, то количество вещества эквивалента титранта, вступившее в реакцию, составит:

$$n_2 = \frac{T_2 V_2}{M_{\text{э}2}}$$

Тогда масса определяемого вещества в анализируемом растворе будет равна

$$m_1 = n_2 M_{\text{э}1} = \frac{T_2 V_2}{M_{\text{э}2}} M_{\text{э}1}$$

Широко распространен в практике способ расчета результатов анализа с помощью *условного титра* рабочего раствора, или титра раствора по определяемому веществу $T_{2/1}$. Он показывает массу определяемого вещества, которая соответствует 1 мл рабочего раствора. Поэтому масса определяемого вещества может быть рассчитана очень простым образом

$$m_1 = T_{2/1} \cdot V_2.$$

Если сравнить это выражение с предыдущей формулой расчета по титру рабочего раствора, то титр по определяемому веществу можно представить в виде

$$T_{2/1} = \frac{T_2 M_{\text{э}1}}{M_{\text{э}2}}.$$

С другой стороны, из формулы расчета массы определяемого вещества через молярную концентрацию эквивалента рабочего раствора следует, что

$$T_{2/1} = \frac{C_2 M_{\text{э}1}}{1000}.$$

Рассмотренными в данном разделе способами рассчитывается результат и в методе титрования по замещению.

Расчет результата в методах обратного титрования

Рассмотрим расчет результата на примере обратного титрования хлорид-иона. В этом случае к анализируемому раствору хлорид-иона добавляется известный избыток титрованного раствора AgNO_3 , и не вступившее в реакцию с

хлоридом количество AgNO_3 оттитровывается раствором NH_4SCN . Если $n(\text{AgNO}_3)$ – количество вещества AgNO_3 , добавленное к анализируемому раствору хлорида, $n(\text{AgCl})$ – количество вещества эквивалента AgNO_3 , израсходованное на реакцию с хлорид-ионом, а $n(\text{AgSCN})$ – на реакцию с тиоцианатом, то, очевидно,

$$n(\text{AgNO}_3) = n(\text{AgCl}) + n(\text{AgSCN}).$$

Величина $n(\text{AgNO}_3)$ определяется молярной концентрацией эквивалента основного рабочего раствора AgNO_3 и его объемом

$$n(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{1000}$$

Молярная концентрация эквивалента вспомогательного рабочего раствора NH_4SCN и его объем, затраченный на реакцию с избытком AgNO_3 после осаждения хлорид-иона, точно известны, поэтому:

$$n(\text{AgSCN}) = \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}$$

Количество эквивалента хлорид-иона в растворе находим из уравнения

$$n(\text{AgCl}) = n(\text{AgNO}_3) - n(\text{AgSCN}).$$

Подставим в эту формулу выражения для количества вещества эквивалента

$$n(\text{AgCl}) = \frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}$$

Масса хлорида в анализируемом растворе будет равна:

$$\begin{aligned} m(\text{Cl}^-) &= n(\text{AgCl})M_3(\text{Cl}^-) = \\ &= \left[\frac{C(\text{AgNO}_3)V(\text{AgNO}_3)}{1000} - \frac{C(\text{NH}_4\text{SCN})V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000} \right] M_3(\text{Cl}^-) \end{aligned}$$

Таким образом, результат обратного титрования всегда рассчитывается по разности между взятым количеством вещества эквивалента основного рабочего вещества и оставшимся после его реакции с определяемым компонентом.

2.2.4. Кривые титрования

Важной характеристикой титриметрических методов являются кривые титрования. Они показывают графическую зависимость концентрации участника реакции, протекающей при титровании (либо логарифма концентрации или какой-то характеристики раствора) от объема добавленного титранта (либо от степени оттитрованности). Например, для реакций кислотно-основного взаимодействия такой характеристикой раствора служит его pH.

Различают рассчитанные теоретически и экспериментальные кривые титрования. Теоретический расчет кривых титрования обычно проводится по данным о константе равновесия реакции, протекающей при титровании, и исходным концентрациям реагирующих веществ. Если нормальные концентрации титруемого раствора и титранта одинаковы и для титрования взяли 100,0 мл раствора, то число миллилитров добавленного титранта будет равно степени протекания реакции между титрантом и определяемым веществом (степени оттитрованности). Такие кривые служат главным образом для обоснованного выбора индикатора в данном титровании, который обеспечил бы необходимую точность определения.

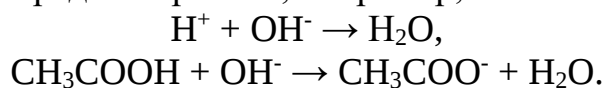
Экспериментальные кривые титрования получают, измеряя какое-либо свойство системы в ходе титрования (оптическую плотность, диффузионный ток и т.д.) в зависимости от объема добавленного титранта, и строят соответствующий график. Такие кривые служат для определения точки эквивалентности.

2.2.5. Основные методы титриметрического анализа

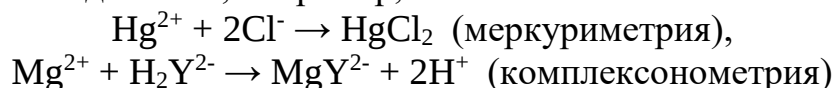
В титриметрическом анализе используют реакции различного типа – кислотно-основное взаимодействие, комплексообразование и т.д., – удовлетворяющие требованиям, которые предъявляются к титриметрическим реакциям. Отдельные титриметрические методы получили название по типу основной реакции, протекающей при титровании, или по названию титранта (например, в аргентометрических методах титрантом является AgNO_3 , в перманганатометрических – раствор KMnO_4 и т.д.). По способу фиксирования точки эквивалентности выделяют методы титрования с цветными индикаторами, методы потенциометрического титрования, фотометрического, кондуктометрического и т.д.

При классификации по типу реакции, протекающей при титровании, обычно выделяют следующие методы титриметрического анализа.

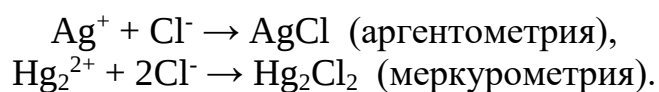
1. Методы кислотно-основного титрования (ацидиметрия, алкалиметрия) основаны на процессах передачи протона, например,



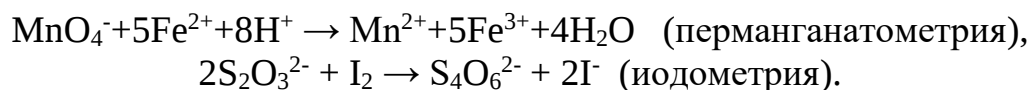
2. В методах комплексообразования используют реакции образования координационных соединений, например,



3. Методы осаждения основаны на реакциях образования малорастворимых соединений:



4. Методы окисления-восстановления объединяют многочисленную группу окислительно-восстановительных реакций, например,



Характеристика каждого метода включает наиболее существенные его особенности: приготовление и свойства рабочих растворов, виды кривых титрования, погрешности определения, способы индикации точки эквивалентности и практическое применение.

2.2.6. Кислотно–основное титрование

2.2.6.1. Рабочие растворы

В качестве рабочих используются растворы сильных кислот (HCl , H_2SO_4 и др.) концентрации от 0,05 до 1,0 моль/л или сильных оснований (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и др.) той же концентрации. Растворы кислот устойчивы и могут храниться без изменения сколь угодно долго. Растворы щелочей также устойчивы, но их рекомендуется хранить во фторопластовой посуде, чтобы не допустить взаимодействия со стеклом. Необходимо также учитывать, что растворы щелочей поглощают CO_2 из воздуха.

Растворы кислот и щелочей стандартизуют по одному из первичных установочных веществ: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (для кислот), гидрофталату калия, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ и т.д. (для щелочей). Значительно сокращает затраты времени на приготовление титрованных растворов применение специальных ампул, выпускаемых промышленностью (фиксаналов).

2.2.6.2. Кривые титрования и выбор индикатора

В методах, основанных на реакциях кислотно-основного взаимодействия, кривые титрования обычно показывают зависимость pH раствора от объема добавленного титранта. Для построения кривой титрования рассчитывают значения pH : 1) до точки эквивалентности (т.э.); 2) в т.э.; 3) после т.э.

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 н HCl раствором 0,1 н NaOH при комнатной температуре. Поскольку объем раствора при титровании изменяется, это необходимо учитывать множителем $100/(100+V)$, где V —объем добавленного раствора титранта. Расчет кривой титрования начинается с вычисления pH исходного титруемого раствора. Сильные кислоты и основания в воде диссоциированы полностью, поэтому концентрация ионов H^+ будет равна концентрации HCl , т.е. 0,10 М, и, следовательно, $\text{pH}=1,00$. Значения pH раствора HCl до точки эквивалентности будут определяться концентрацией неоттитрованной кислоты. При добавлении 10,0 мл щелочи в реакцию вступает 10% кислоты, и в растворе остается 90% неоттитрованной HCl . Концентрация ионов

водорода в этом растворе составит $[H^+] = 0,1 \cdot 0,9 \cdot 100 / 110 = 0,082$ моль/л, т.е. $pH = 1,09$. Если добавить 50 мл щелочи, прореагирует 50% исходного количества кислоты, и концентрация ионов водорода в растворе составит $[H^+] = 0,1 \cdot 0,5 \cdot 100 / 150 = 0,033$ моль/л, а $pH = 1,48$. При объеме добавленной щелочи 90,0 мл в растворе останется 10% первоначального количества кислоты, т.е. $[H^+] = 0,1 \cdot 0,1 \cdot 100 / 190 = 0,0053$ моль/л и $pH = 2,28$. При введении 99,0 мл щелочи в растворе будет $[H^+] = 0,1 \cdot 0,01 \cdot 100 / 199 = 0,000503$ моль/л и $pH = 3,30$, а если добавить 99,9 мл, то $[H^+] = 0,1 \cdot 0,001 \cdot 100 / 199,9 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л и $pH = 4,30$. В точке эквивалентности, когда вся кислота прореагирует со щелочью, pH раствора определяется автопротолизом воды и становится равным 7,00.

После точки эквивалентности pH раствора будет определяться количеством добавленной щелочи. Концентрация ионов OH^- растет пропорционально количеству добавленного раствора NaOH. Если добавить 0,1 мл ($0,1 \cdot 10^{-3}$ л) 0,1 М NaOH, то объем раствора увеличится до 200,1 мл ($0,2001$ л) и $[OH^-] = 0,1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 / 0,2001 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $pOH = 4,30$ и $pH = 9,70$. При добавлении 1,0 мл ($1 \cdot 10^{-3}$ л) щелочи $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 / 0,201 = 4,98 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $pOH = 3,30$, $pH = 10,70$. Аналогично находим, что при добавлении 10,0 мл щелочи $[OH^-] = 1 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 / 0,210 = 4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $pOH = 2,32$, $pH = 11,68$. По этим данным построим кривую титрования в координатах $pH - V(NaOH)$ (рис. 2.2).

Прямую, параллельную оси абсцисс и пересекающую ось ординат при $pH 7,0$, называют *линией нейтральности*. Прямую, параллельную оси ординат и пересекающую ось абсцисс при значении эквивалентного объема щелочи ($V_{NaOH} = 100,0$ мл), называют *линией эквивалентности*. Точку пересечения кривой титрования с линией эквивалентности, называют *точкой эквивалентности*, а пересечение кривой титрования с линией нейтральности – *точкой нейтральности*.

При титровании сильной кислоты сильным основанием точка эквивалентности и точка нейтральности совпадают.

В начале титрования pH изменяется очень медленно. Например, если оттитровать половину имеющегося количества кислоты ($V_{NaOH} = 50,0$ мл), pH среды изменится примерно на 0,5 единицы по сравнению с исходным (от 1,00 до 1,48). Даже если оттитровать 90% кислоты, изменение pH составит всего 1,28. С уменьшением концентрации остающейся кислоты возрастание pH при титровании становится более резким. Титрование последних 0,1% кислоты приводит к резкому изменению pH на 2,7 единицы (от 4,30 до 7,00). Введение избытка в 0,1% NaOH по сравнению с эквивалентным количеством вызывает рост pH раствора также на 2,7 единицы.

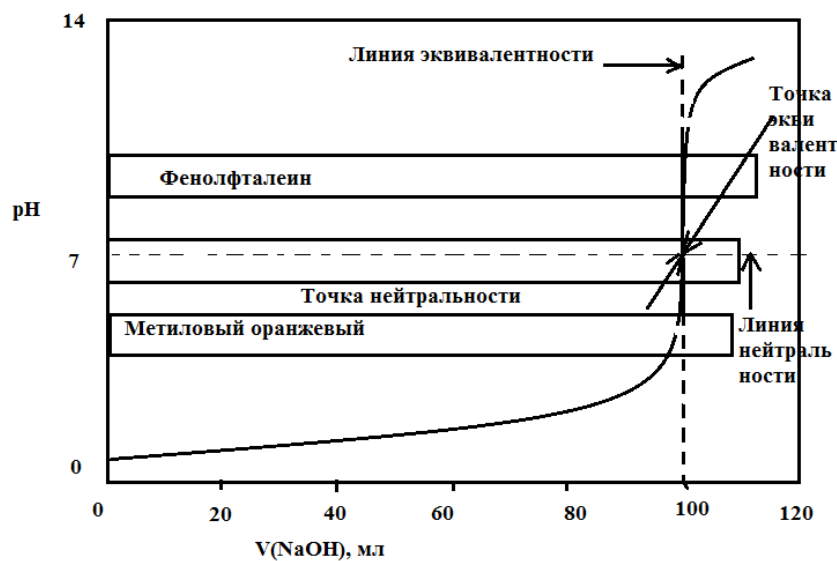


Рис. 2.2. Теоретическая кривая титрования 100,0 мл 0,1 н HCl 0,1 н раствором NaOH

Резкое изменение pH в области точки эквивалентности называют *скачком титрования*.

Это наиболее важный участок кривой титрования, так как по нему осуществляется выбор индикатора и решается ряд других важных вопросов, связанных с процессом титрования.

Погрешности многих титриметрических методов не превышают 0,1 %, поэтому величиной скачка считают изменение pH от состояния, когда раствор недотитрован на 0,1 %, к состоянию, когда он на 0,1 % перетитрован. В рассматриваемом случае при интервале $\sim 0,1$ % скачок титрования составляет 5,4 единиц (от 4,3 до 9,7). Расчеты показывают, что величина скачка титрования зависит от концентрации реагирующих веществ. Чем ниже концентрация реагентов, тем меньше скачок титрования. Повышение температуры также уменьшает скачок титрования.

Кривая титрования сильного основания сильной кислотой рассчитывается аналогично и представляет собой зеркальное отображение (относительно линии нейтральности) кривой титрования сильной кислоты сильным основанием.

Кислотно-основные индикаторы и их выбор

Для обнаружения точки эквивалентности применяют *индикаторы*. В кислотно-основном титровании наиболее широкое распространение получили цветные индикаторы, окраска которых зависит от pH раствора.

По химической природе кислотно-основные индикаторы являются слабыми органическими кислотами или основаниями, частично диссоциирующими

ми в растворе: $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$, где HInd – недиссоциированная молекула индикатора; Ind^- – анион индикатора. Согласно теории ионных окрасок Оствальда, HInd и Ind^- имеют разную окраску. Изменение цвета индикатора при изменении pH эта теория связывает со смещением равновесия диссоциации индикатора. С увеличением концентрации ионов водорода это равновесие смещается влево (в соответствии с принципом Ле Шателье), и раствор приобретает окраску HInd ; при уменьшении кислотности возрастает концентрация Ind^- , и окраска раствора изменяется. Если одна из форм индикатора (HInd или Ind^-) бесцветна, то индикатор называют одноцветным, в отличие от двухцветных, у которых окрашены обе формы. У одноцветных индикаторов (например, фенолфталеина) при изменении pH происходит обесцвечивание раствора или появление окраски.

Равновесие диссоциации индикатора характеризуется константой диссоциации K_{HInd} :

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2.9)$$

Рассмотрим один из наиболее распространенных индикаторов – метиловый оранжевый. Кислая форма HInd у него имеет красный цвет, а основная Ind^- – желтый. Из выражения (1) можно получить

$$\frac{K_{\text{HInd}}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2.10)$$

Это соотношение показывает, что с увеличением концентрации ионов водорода дробь $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет уменьшаться. Если кислотность раствора снижать, то отношение $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет расти, и интенсивность желтой окраски увеличится. При логарифмировании получаем

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} \quad (2.11)$$

Глаз человека способен установить появление окрашенных частиц, если их содержание будет примерно в 10 раз или более превышать концентрацию других окрашенных частиц в растворе. Это означает, что если отношение $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет близко к значению 10/1 и больше, то цвет раствора на глаз будет восприниматься как цвет индикаторной формы Ind^- , а если отношение $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ будет близко к 1/10 и меньше, то цвет раствора будет восприниматься как окраска индикаторной формы HInd . При выполнении условия $0,1 \leq [\text{Ind}^-]/[\text{HInd}] \leq 10$ наблюдается промежуточная окраска индикатора.

Интервал pH, в котором индикатор изменяет свою окраску, называется *интервалом перехода индикатора*.

Чтобы его найти, подставим предельные значения отношения $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$, равные 10 и 0,1, в уравнение

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1. \quad (2.12)$$

Выражение (4) показывает, что интервал перехода индикатора составляет примерно две единицы pH. Область pH, в которой находится интервал перехода, определяется величиной $\text{p}K_{\text{HInd}}$. Если $\text{p}K_{\text{HInd}} < 7$, интервал перехода находится в кислой области; если $\text{p}K_{\text{HInd}} > 7$ – в щелочной. Соотношение (2.12) является приближенным, так как оно не учитывает спектральную чувствительность глаза

и разницу в интенсивности окраски кислотной и щелочной форм индикатора. Например, у метилового оранжевого $pK_{\text{HInd}}=3,36$. Из формулы (2.12) следует, что изменение цвета метилового оранжевого будет происходить в области pH от 2,36 до 4,36. Экспериментально наблюдаемый интервал перехода этого индикатора лежит в области pH 3,1...4,4. В табл. 2.1 приведены параметры некоторых часто используемых кислотно-основных индикаторов

Таблица 2.1

Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал перехода pH	pK_{HInd}	Изменение окраски
Метиловый фиолетовый	0...1,8	–	Желтая– фиолетовая
Тимоловый синий	1,2...2,8	1,65	Красная– желтая
Метиловый оранжевый	3,1...4,4	3,36	Красная– желтая
Бромкрезоловый зеленый	3,9...5,4	4,90	Желтая – синяя
Метиловый красный	4,4...6,2	5,00	Красная– желтая
Бромтимоловый синий	6,0...7,6	7,3	Желтая – синяя
Феноловый красный	6,4...8,2	8,00	Желтая – красная
Тимоловый синий	8,0...9,6	9,20	Желтая – синяя
Фенолфталеин	8,2...9,8	9,53	Бесцветная – красная
Тимолфталеин	9,3...10,5	9,6	Бесцветная – синяя
Ализариновый желтый	9,7...10,8	–	Желтая – красная

Кислотно-основные индикаторы изменяют свою окраску в области интервала перехода, независимо от того, достигнута или не достигнута точка эквивалентности.

Правильно выбранный индикатор изменяет окраску в области скачка титрования. Наблюдаемое при титровании резкое изменение цвета индикатора при добавлении лишь одной капли титранта связано с резким (в несколько единиц) изменением pH в области скачка. У неправильно выбранного индикатора изменение окраски может происходить задолго до наступления точки эквивалентности (в недотитрованных растворах) или после нее (в перетитрованных). При этом изменение цвета раствора не будет столь резким, как вблизи точки эквивалентности.

Выбирают индикатор с помощью кривой титрования. Для этого на график кривой титрования наносят интервал перехода индикатора. У правильно подобранного индикатора интервал перехода полностью или частично перекрывается скачком титрования. Если такого перекрывания нет, индикатор для данного титрования не подходит. Отличным индикатором для рассмотренного выше титрования сильной кислоты сильным основанием является бромтимоловый синий, интервал перехода которого находится в середине скачка титрования (рис. 2.1). Фенолфталеин также может быть использован для данного титрова-

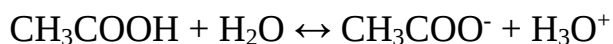
ния, так как его интервал перехода (8,2...9,8) захватывает область скачка титрования. Явно непригодным индикатором для титрования 0,1 М НСl раствором NaOH был бы, например, метиловый оранжевый (табл. 2.1).

Величину pH, при которой заканчивается титрование с данным индикатором, называют *показателем титрования* и обозначают рТ. Показатель титрования находится близко к середине интервала перехода индикатора. У метилового оранжевого рТ 4,0, у фенолфталеина 9,0 и т.д. Правило выбора индикатора можно сформулировать также, пользуясь понятием рТ. Индикатор пригоден для данного титрования, если его рТ лежит в пределах скачка титрования.

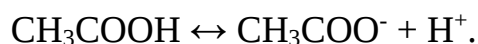
Применение цветных кислотно-основных индикаторов является широко распространенным и наиболее простым, но не единственным методом определения точки эквивалентности. Наряду с цветными, используют также флуоресцентные и хемилюминесцентные индикаторы. С большим успехом применяют различные физико-химические методы: потенциометрию, кондуктометрию, фотометрию и др. Потенциометрические измерения позволяют следить за изменением pH в ходе всего процесса титрования, экспериментально получать кривую титрования и по скачку pH определять точку эквивалентности. В ходе реакции кислотно-основного взаимодействия существенно изменяется электрическая проводимость раствора, поэтому во многих случаях для обнаружения точки эквивалентности используют кондуктометрические измерения.

Кривая титрования слабой одноосновной кислоты сильным основанием

Рассчитаем кривую титрования 100,0 мл 0,1 н CH₃COOH раствором 0,1 н NaOH. В начальной точке кривой титрования pH раствора будет определяться диссоциацией уксусной кислоты



или упрощенно



Концентрацию ионов водорода в растворе слабой одноосновной кислоты можно определить по уравнению $[\text{H}^+] = \sqrt{K C_{\text{к-ты}}}$;

$[\text{H}^+] = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10} = 1,32 \cdot 10^{-3}$ и pH = 2,89. Здесь K - константа диссоциации уксусной кислоты.

При добавлении в этот раствор гидроксида натрия в результате реакции появится эквивалентное количество ацетат-иона, который в смеси с уксусной кислотой образует ацетатный буферный раствор. Поэтому всю ветвь кривой титрования до точки эквивалентности можно рассчитать по формуле, использующейся для расчета pH буферных растворов, образованных слабой кислотой и ее хорошо растворимой солью

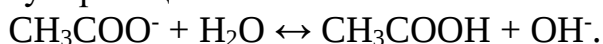
$$[\text{H}^+] = K \frac{C_{\text{к-ты}}}{C_{\text{соли}}} = K \frac{V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{соли}}}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg K - \lg \frac{V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{соли}}} = \text{pK} - \lg \frac{V_{\text{к-ты}}}{V_{\text{соли}}} = \\ &= \text{pK} - \lg \frac{0,1 \cdot 0,1 - C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}} \end{aligned}$$

где $C_{\text{NaOH}} = 0,100$ – концентрация титранта, моль/л; V_{NaOH} – объем добавленного раствора титранта, л; $\text{pK} = -\lg K = -\lg(1,74 \cdot 10^{-5}) = 4,76$.

Рассчитаем несколько значений pH на кривой титрования до точки эквивалентности: pH=3,76 при $V_{\text{NaOH}} = 9$ мл; pH=4,76 при $V_{\text{NaOH}} = 50$ мл; pH=5,76 при $V_{\text{NaOH}} = 91$ мл; pH=6,76 при $V_{\text{NaOH}} = 99$ мл; pH=7,76 при $V_{\text{NaOH}} = 99,9$ мл.

Эквивалентное количество щелочи ($V_{\text{NaOH}} = 100$ мл) приведет к образованию в растворе 0,100 моль/л ацетат-ионов (ацетата натрия). CH_3COONa , являясь солью слабой кислоты и сильного основания, подвергается гидролизу и придает раствору щелочную реакцию



Рассчитаем pH среды раствора, обусловленный гидролизом соли, концентрация которой с учетом разбавления раствора титрантом равна 0,05 М

$$\begin{aligned} K_{\text{гидр}} &= \frac{K_w}{K} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_{\text{гидр}} C_{\text{соли}}} = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \\ \text{pOH} &= 5,27; \quad \text{pH} = 14 - 5,27 = 8,73. \end{aligned}$$

После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной щелочи. Как и в случае титрования сильной кислоты сильным основанием (см. выше), концентрация ионов OH^- растет пропорционально количеству добавленного раствора NaOH. Исходя из этого, можно рассчитать следующие точки на кривой титрования: pH = 9,70 при $V_{\text{NaOH}} = 100,1$ мл, pH = 10,70 при $V_{\text{NaOH}} = 101$ мл, pH = 11,68 при $V_{\text{NaOH}} = 110$ мл. Построенная по этим результатам кривая титрования изображена на рис. 2.3.

В этом случае линия нейтральности пересекается кривой титрования еще до точки эквивалентности. Вблизи точки эквивалентности ($\sim 0,1\%$) наблюдается скачок титрования от pH 7,76 до pH 9,70, а точка эквивалентности находится при pH 8,73. Характерной особенностью кривых титрования слабых одноосновных кислот является несовпадение точки эквивалентности с точкой нейтральности и расположение точки эквивалентности в щелочной области.

Скачок титрования 0,1 М уксусной кислоты намного меньше, чем соляной или другой сильной кислоты. Он составляет всего около двух единиц pH вместо 5,4 единиц при титровании 0,1 М соляной кислоты. С уменьшением концентрации кислоты и увеличением температуры скачок уменьшается. Он уменьшается также с уменьшением константы диссоциации кислоты.

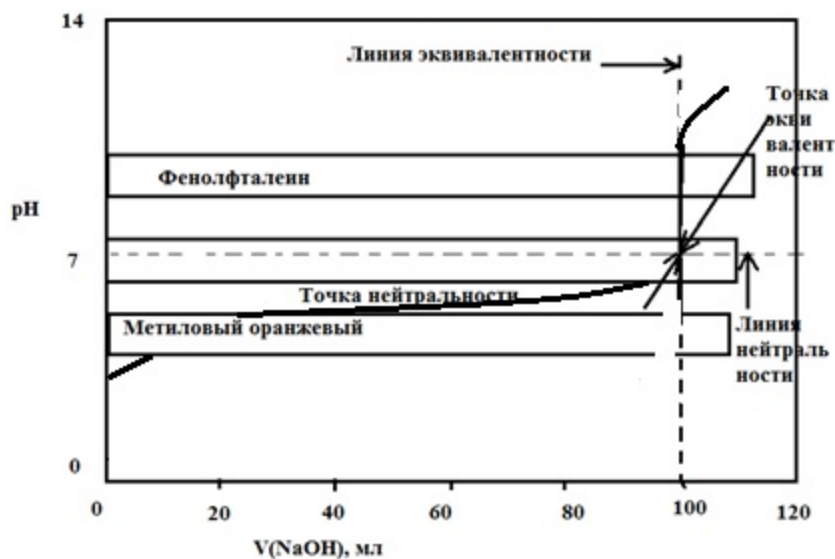
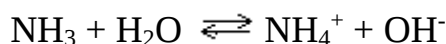


Рис. 2.3. Теоретическая кривая титрования 100,0 мл 0,1 М уксусной кислоты 0,1 М раствором NaOH

Из рис. 2.2. видно, что интервалы перехода бромтимолового синего и метилового оранжевого не перекрываются скачком титрования уксусной кислоты и, следовательно, для данного титрования оба индикатора непригодны. Наиболее подходящим индикатором для титрования уксусной кислоты является фенолфталеин.

Кривая титрования слабого однокислотного основания сильной кислотой

Начальная точка такой кривой характеризует равновесие в растворе слабого основания. Если титруется раствор аммиака, pH раствора будет определяться равновесием:



Концентрация ионов OH^- в 0,1 М растворе NH_3 можно вычислить по формуле:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{pOH} = 2,87$$

$$\text{pH} = 14 - 2,87 = 11,13.$$

При добавлении к 100,0 мл этого раствора 9,0 мл 0,1 М HCl концентрация NH_3 снизится до 0,091 моль/л, а концентрация иона NH_4^+ увеличится до 0,009 моль/л. В результате образуется смесь слабого основания и его соли, т.е. буферный раствор.

$$[\text{OH}^-] = K \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{соли}}} = K \frac{v_{\text{осн}}}{v_{\text{соли}}}$$

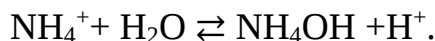
$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\lg K - \lg \frac{v_{\text{осн}}}{v_{\text{соли}}} = \text{pK} - \lg \frac{v_{\text{осн}}}{v_{\text{соли}}} = \\ &= \text{pK} - \lg \frac{0,1 \cdot 0,1 - C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{C_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

где $C_{\text{HCl}} = 0,100$ – концентрация титранта, моль/л; V_{HCl} – объем добавленного раствора титранта, л; $\text{pK} = -\lg K = -\lg(1,76 \cdot 10^{-5}) = 4,75$.

Рассчитаем несколько значений pH на кривой титрования до точки эквивалентности: pH = 10,25 при $V_{\text{HCl}} = 9$ мл; pH = 9,25 при $V_{\text{HCl}} = 50$ мл; pH = 8,25 при $V_{\text{HCl}} = 91$ мл; pH = 7,25 при $V_{\text{HCl}} = 99$ мл; pH = 6,25 при $V_{\text{HCl}} = 99,9$ мл.

Эквивалентное количество кислоты ($V_{\text{HCl}} = 100$ мл) приведет к образованию в растворе 0,100 моль/л ионов NH_4^+ (хлорида аммония). NH_4Cl , являясь солью слабого основания и сильной кислоты, подвергается гидролизу и придает раствору кислую реакцию



Рассчитаем pH среды раствора, обусловленный гидролизом соли, концентрация которой с учетом разбавления раствора титрантом равна 0,05 М

$$\begin{aligned} K_{\text{гидр}} &= \frac{K_w}{K} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,75 \cdot 10^{-10} \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_{\text{гидр}} C_{\text{соли}}} = \sqrt{5,75 \cdot 10^{-10} \cdot 0,05} = 5,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л} \\ \text{pOH} &= 5,27; \quad \text{pH} = 14 - 5,27 = 8,73. \end{aligned}$$

После точки эквивалентности pH раствора определяется количеством добавленной кислоты. Концентрация H^+ - ионов растет пропорционально количеству добавленного раствора HCl. Исходя из этого, можно рассчитать следующие точки на кривой титрования: pH = 4,3 при $V_{\text{HCl}} = 100,1$ мл, pH = 3,3 при $V_{\text{HCl}} = 101$ мл, pH = 2,32 при $V_{\text{HCl}} = 110$ мл.

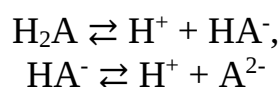
Можно отметить плавное уменьшение pH в ходе титрования и скачок в области точки эквивалентности. Скачок титрования практически полностью находится в кислой области.

Точка эквивалентности расположена при pH = 5,27 и не совпадает с точкой нейтральности. Скачок титрования 0,1 М раствора аммиака в пределах $\sim 0,1$ % от точки эквивалентности находится в пределах pH от 6,25 до 4,3 и составляет 2 единицы pH.

*Кривые титрования многоосновных (полипротонных)
кислот и оснований*

Главное различие в расчетах кривой титрования одно- и многоосновных кислот связано со ступенчатой диссоциацией многоосновных кислот и, как следствие, с возможным существованием двух и более скачков титрования. Кривая титрования многоосновной кислоты до первой точки эквивалентности рассчитывается по тем же соотношениям, которые использовались для расчета кривой титрования одноосновной кислоты, учитывая диссоциацию многоосновной кислоты только по первой ступени. Возможность титрования кислоты с заданной точностью по первой точке эквивалентности зависит от соотношения ступенчатых констант диссоциации кислоты.

Рассмотрим с этой точки зрения кислоту H_2A , ступенчатая диссоциация которой



характеризуется константами K_1 и K_2

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]} \\ K_2 = \frac{[H^+] \cdot [A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Титрование кислоты H_2A по первой ступени с погрешностью не большей, чем 1 %, означает, что взаимодействие кислоты со щелочью по первой ступени должно пройти не менее чем на 99 %, а по второй – не более чем на 1 %. Эти условия можно записать следующим образом:

$$\frac{[HA^-]}{[H_2A]} \geq \frac{99}{1},$$

$$\frac{[A^{2-}]}{[HA^-]} \leq \frac{1}{99}.$$

Но из выражений констант диссоциации следует, что

$$\frac{K_1}{[H^+]} = \frac{[HA^-]}{[H_2A]}$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} = \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Тогда с учетом приведенных выше неравенств справедливы следующие условия:

$$\frac{K_1}{[H^+]} \geq \frac{99}{1}$$

$$\frac{K_2}{[H^+]} \leq \frac{1}{99}$$

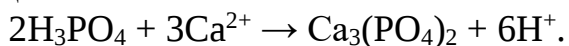
Поскольку величины $[H^+]$ в этих выражениях относятся к одному и тому же раствору, можно записать соотношения:

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 99 \cdot 99 \text{ или } \frac{K_1}{K_2} \geq 10^4$$

Таким образом, титрование многоосновной кислоты по первой ступени с погрешностью, не большей одного процента, возможно, если вторая константа диссоциации будет на 4 порядка меньше, чем первая. Аналогичный расчет показывает, что если различие в константах диссоциации будет составлять 6 или более порядков, погрешность определения может быть снижена до 0,1 %.

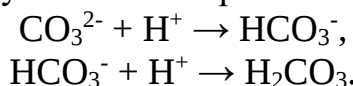
Например, у фосфорной кислоты H_3PO_4 $pK_1=2,12$; $pK_2=7,21$ и $pK_3=12,38$. Вторая константа диссоциации отличается от первой примерно на 5 порядков, следовательно, погрешность титрования фосфорной кислоты по первой ступени будет меньше 1 %, но больше, чем 0,1 %. У щавелевой кислоты $pK_1=1,25$; $pK_2=4,27$, поэтому погрешность титрования щавелевой кислоты по первой ступени будет превышать 1%.

Расчет показывает, что кривая титрования фосфорной кислоты имеет два четко выраженных скачка титрования с точками эквивалентности при $pH=(pK_1+pK_2)/2=(2,12+7,21)/2=4,67$ и при $pH=(pK_2+pK_3)/2=(7,21+12,38)/2=9,80$. Интервалы перехода метилового оранжевого и фенолфталеина показывают, что метиловый оранжевый изменяет окраску в области первой точки эквивалентности, а фенолфталеин – в области второй. Следовательно, фосфорную кислоту можно оттитровать как одноосновную, если в качестве индикатора взять метиловый оранжевый, и как двухосновную, если использовать фенолфталеин. В области третьей точки эквивалентности скачка не наблюдается, т.к. соответствующая константа диссоциации фосфорной кислоты очень мала ($K_3=4,2 \cdot 10^{-13}$). При необходимости оттитровать фосфорную кислоту по третьей ступени в раствор вводят $CaCl_2$, в результате чего образуется малорастворимый осадок ортофосфата кальция:



Выделившиеся H^+ -ионы титруют обычным методом.

Соли слабых многоосновных кислот и щелочных металлов являются слабыми основаниями. Например, водные растворы карбонатов натрия, калия и других щелочных металлов могут быть оттитрованы кислотами:



На кривой титрования в этом случае имеются два скачка. Первый из них соответствует точке эквивалентности с $pH=(pK_1+pK_2)/2=(6,35+10,32)/2=8,34$, где pK_1 и pK_2 отвечают двум ступеням диссоциации угольной кислоты. Во вто-

рой точке эквивалентности величина $[H^+]$ зависит от концентрации образовавшейся угольной кислоты: $[H^+] = \sqrt{K_1[H_2CO_3]}$. Эта точка находится в кислой области ($pH < 7$).

Лабораторная работа № 3

Определение карбонатной (временной) жесткости воды

Цель работы

С помощью метода кислотно-основного титрования определить карбонатную (временную) жесткость воды.

Теоретическая часть

Карбонатная (временная) жесткость воды (ВЖВ) обусловлена присутствием в ней бикарбонатов кальция $Ca(HCO_3)_2$ и магния $Mg(HCO_3)_2$. Эти соли титруются соляной кислотой по схеме:



Посуда, приборы, реактивы

Коническая колба для титрования вместимостью 250 мл, пипетка Мора вместимостью 50 или 100 мл, бюретка вместимостью 25 мл, соляная кислота, HCl раствор с точно установленной концентрацией, индикатор метиловый оранжевый (раствор с массовой долей 0,1 %), исследуемый образец водопроводной воды.

Порядок выполнения работы

Пипеткой вместимостью 50 или 100 мл отбирают объем водопроводной воды для анализа, вносят в коническую колбу для титрования, прибавляют к ней 2-3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют стандартизованным раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в розовую. Титрование повторяют 3-5 раз и определяют объем раствора HCl , пошедший на титрование воды. Временную жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$ВЖВ = \frac{c_{\frac{1}{1}}(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V_{np}}, \text{ ммоль /л}$$

V_{np} – объем водопроводной воды, взятой для титрования, мл.

Выводы

Укажите значение кислотно-основного метода титрования для определения содержания солей жесткости в природной воде.

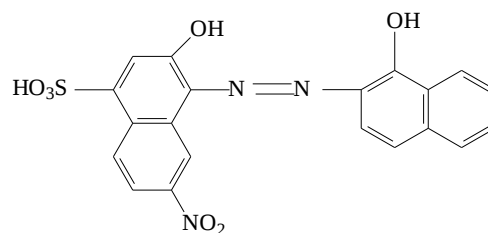
Укажите численное значение временной жесткости анализируемой пробы воды.

2.2.7. Комплексонометрическое титрование

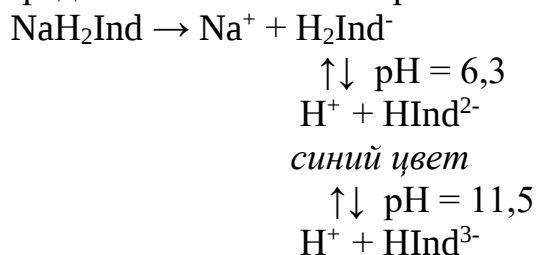
С помощью данного метода можно анализировать содержание в растворе ионов многих металлов. При исследовании строительных материалов, важно, что в одной и той же пробе можно определить содержание оксида кальция и оксида магния.

Рабочим раствором служит Комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$, которая с ионами многих металлов образует внутрикомплексные соединения $\text{Na}_2[\text{MeY}]$. Комплексон III называют «трилон Б».

В качестве индикаторов используют металлиндикаторы, которые меняют окраску в присутствии ионов металлов.



Эриохромовый черный Т (ЭХЧТ) представляет собой монозамещенную соль трехосновной органической кислоты, которая диссоциирует в три ступени, равновесие двух последних устанавливается при определенных значениях pH.



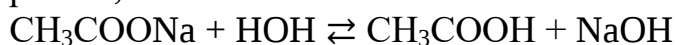
В интервале значений 6,3...11,5 (т.е. фактически в слабощелочной среде) ЭХЧТ имеет синюю окраску.

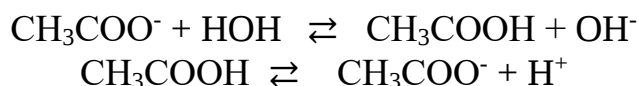
Для поддержания в системе определенного pH используют буферные растворы.

Буферные смеси представляют собой смеси слабой кислоты + соль этой кислоты или слабого основания + соль этого основания.

Ацетатный буфер: 0,1M CH_3COOH + 0,1M CH_3COONa

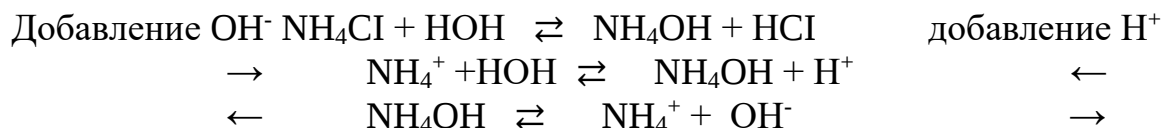
$$\text{pH} = 4,73$$



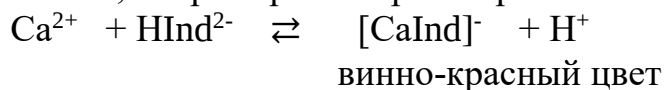


В системе устанавливаются два равновесия, имеющие общий ион CH_3COO^- и недиссоциированную молекулу CH_3COOH . Добавление кислоты в довольно широком интервале смещает равновесие (1) вправо, а равновесие (2) влево. В результате чего соотношение $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}^+]$ не меняется.

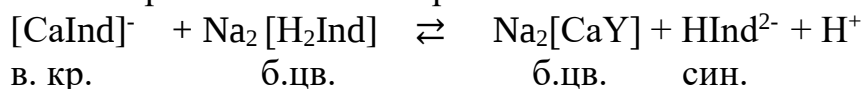
Аммиачный буфер: 0,1M NH_4Cl + 0,1M NH_4OH
 $\text{pH} = 9,2$



Ионная форма ЭХЧТ в присутствии аммиачного буфера образует с ионами металлов, например Ca^{2+} ярко-окрашенное комплексное соединение

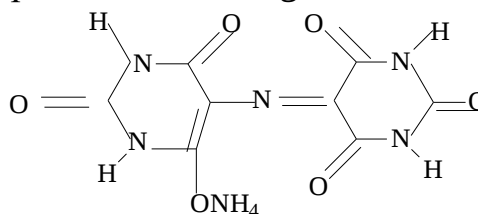


В процессе титрования происходит разрушение комплекса индикатора с металлом и образование более прочного комплекса металла с трилоном Б



Т.о. в точке эквивалентности окраска раствора переходит от винно-красной к синей.

ЭХЧТ взаимодействует и с Ca^{2+} и с Mg^{2+} , т.е. в присутствии этого индикатора определяется суммарное содержание CaO и MgO .



Другой индикатор мурексид в более щелочной среде образует комплекс розового цвета с ионами Ca^{2+} и при титровании трилоном Б в точке эквивалентности меняет окраску на сиреневую. Таким образом, в присутствии мурексида оттитровывается только Ca^{2+} .

Условия комплексонометрических определений.

1. Для смещения равновесия реакции титрования в сторону образования продуктов реакции комплексное соединение трилона Б с металлом должно быть более прочным, чем индикатора с данным металлом.

2. Должно поддерживаться определенное значение pH .

Лабораторная работа № 4

Определение оксидов кальция и магния в цементе и материалах цементного производства

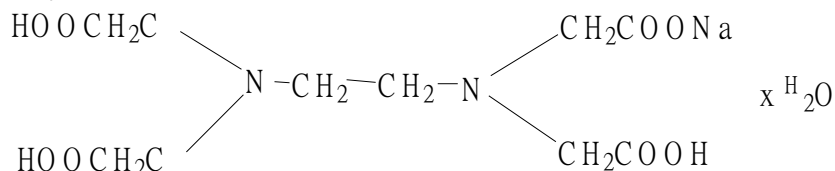
Цель работы

С помощью комплексонометрического метода титрования определить содержание оксидов кальция и магния в цементе и материалах цементного производства.

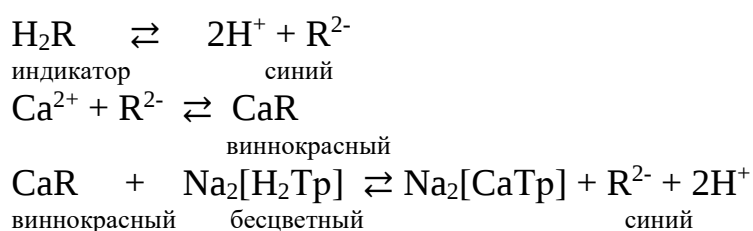
Теоретическая часть

Определение ионов кальция и магния удобно производить методом комплексонометрического титрования, основанным на способности комплексона III давать прочные комплексные соединения с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Комплексон III или Трилон Б представляет собой двунатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты:



В качестве индикатора применяются органические красители, которые образуют с определяемым катионом окрашенные непрочные комплексы. Последние разрушаются при титровании комплексона III, индикатор освобождается и придает раствору присущий ему цвет. Например, при титровании ионов Ca^{2+} комплексом III в присутствии индикатора эриохрома черного Т наблюдаются следующие взаимодействия:



Чтобы равновесие реакции сдвинуть вправо, комплексонометрические определения следует проводить при $\text{pH}=8-10$.

Посуда, приборы, реактивы

раствор трилона Б 0,05 н., аммонийная буферная смесь, 2 н. раствор гидроксида натрия NaOH, эриохром черный Т (тонкоизмельченная смесь с NaCl в отношении 1:1), мурексид.

Порядок выполнения работы

Сначала определяют объем трилона Б, идущий на одновременное связывание ионов кальция и магния. Для этого пипеткой берут 50 мл фильтрата, полученного после осаждения гидроксидов, переносят в коническую колбу, добавляют 50 мл аммонийной буферной смеси, на кончике лопатки индикатор эриохром черный Т (20 – 30 мл) размешивают и оттитровывают рабочим раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски в синюю с зеленоватым оттенком.

Затем определяют объем трилона Б, идущий на связывание только ионов кальция. Для этого к 50 мл исследуемого раствора добавляют 100 мл 2 н. раствора NaOH, на кончике лопатки мурексид и титруют трилоном Б до перехода розовой окраски в фиолетово-сиреневую.

Зная объем раствора, израсходованного на титрование Ca^{2+} и Mg^{2+} с эриохромом черным Т, объем раствора, пошедший на титрование Ca^{2+} находят объемом раствора комплексона, который расходуется на титрование Mg^{2+} . Расчеты ведут по формулам:

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{V_{\text{Tp Б}} \cdot C_{\text{ЭTpБ}} \cdot M_{\text{ЭCaO}} \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 50 \cdot 50 \cdot A} = \frac{V_{\text{Tp Б}} \cdot C_{\text{ЭTpБ}} \cdot 70}{A}, \%$$

$$\begin{aligned} \omega(\text{MgO}) &= \frac{V_{\text{Tp Б}} \cdot C_{\text{ЭTpБ}} \cdot M_{\text{ЭMgO}} \cdot 250 \cdot 250 \cdot 100}{1000 \cdot 50 \cdot 50 \cdot A} \\ &= \frac{V_{\text{Tp Б}} \cdot C_{\text{ЭTpБ}} \cdot 50}{A}, \% \end{aligned}$$

$$M_{\text{ЭCaO}} = \frac{M}{2} = \frac{56}{2} = 28 \text{ г/моль}, \quad M_{\text{ЭMgO}} = \frac{M}{2} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль}.$$

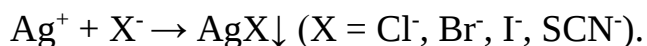
Выводы

Укажите значение комплексонометрического метода титрования для определения содержания оксидов кальция и магния в цементе и материалах цементного производства.

2.2.8. Титрование по методу осаждения

2.2.8.1. Аргентометрия

Методы осадительного титрования имеют ограниченное значение. Лишь очень немногие процессы осаждения отвечают всем требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрии. Ограничения связаны главным образом с неколичественным и нестехиометрическим протеканием реакций. Необходимым требованиям удовлетворяют с этой точки зрения реакции осаждения галогенидов и тиоцианата серебра (аргентометрия), а также ряда соединений ртути (I). Аргентометрия основана на применении в качестве титранта раствора нитрата серебра AgNO_3 . Этим методом определяют галогенид- и роданид-ионы по реакции:



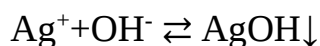
2.2.8.2. Кривые титрования и способы обнаружения конечной точки титрования

В процессе титрования изменяется концентрация осаждаемого иона, например А, поэтому кривые титрования целесообразно строить в логарифмических или линейных координатах $\text{p}[\text{A}]—f$ (логарифмические кривые) или $[\text{A}]—f$ (линейные кривые). В зависимости от стехиометрии осадка логарифмические кривые могут быть симметричными (если образуется осадок типа АВ) и асимметричными (если образуется осадок состава A_nB_m).

Метод Мора. Индикатором служит хромат-ион, который образует красно-кирпичный осадок Ag_2CrO_4 , более растворимый, чем галогениды серебра. При титровании хромат серебра не образуется, пока не будет оттитрован галогенид-ион. Важно правильно выбрать концентрацию хромат-ионов. Если она будет очень мала, потребуется слишком большой избыток ионов серебра для образования наблюдаемого визуально осадка. При слишком большой концентрации CrO_4^{2-} образование осадка начинается раньше, чем оттитруется галогенид-ион. В пределах погрешности титрований $\pm 0,1\%$ концентрацию CrO_4^{2-} можно изменять от 0,35 М до $1,1 \cdot 10^{-4}$ М (при $\text{C}_{\text{Cl}^-}^0 = 0,1$ М). На практике обычно создают концентрацию CrO_4^{2-} , равную 0,01—0,005 М. Титрование по методу Мора следует проводить в слабокислой среде.

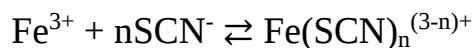
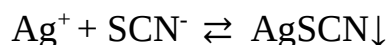
В кислой среде необходимо учитывать протолитическую реакцию

$\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^-$ и $2\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$. В щелочной среде следует иметь в виду возможность протекания реакций



Метод Мора непригоден для определения иодид- и тиоцианат-ионов.

Метод Фольгарда. Метод основан на титровании раствора ионов Ag^+ раствором KSCN в присутствии ионов Fe (III):



После оттитровывания ионов Ag избыток титранта образует с ионами Fe^{3+} красный комплекс. Обычно создают концентрацию Fe(III) около 0,01 М. Титрование проводят в кислой среде.

Для определения анионов (Cl^- , Br^- , CN^- , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-}) этим методом используют обратное титрование. К раствору титруемого иона добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра. После образования осадка оттитровывают избыток Ag^+ стандартным раствором KSCN в присутствии раствора хлорида железа (III). При образовании осадков, менее растворимых, чем AgSCN, возможно непосредственное титрование избытка Ag^+ над осадком, но при определении Cl^- более растворимый AgCl может частично перейти в AgSCN, поэтому необходимо отделить его (фильтрованием или добавлением тяжелого органического растворителя, покрывающего осадок и предохраняющего его от контакта с раствором).

Лабораторная работа № 5

Определение хлорид-ионов в образцах бетона

Цель работы

Используя метод Фольгарда, определить массовую долю хлорид-ионов в образцах бетона.

Теоретическая часть

Объемный аргентометрический метод основан на осаждении в азотно-кислой среде хлорид-иона избытком азотнокислого серебра с последующим обратным титрованием этого избытка роданистым аммонием или роданистым калием в присутствии индикатора - железоаммонийных квасцов.

Посуда, приборы, реактивы

Сушильный шкаф с термометром, электроплитка, тигли фарфоровые, весы технические и аналитические с разновесами, стаканы химические на 100 мл, палочки стеклянные, воронки, фильтры (белая лента), фильтры (синяя лента), растворы 2 н. азотной кислоты HNO_3 , 0,1 н. нитрата серебра AgNO_3 , соляной кислоты HCl (1 : 3), 5 % раствор карбоната натрия Na_2CO_3 , растворы азотной кислоты HNO_3 (1 : 40), 6 н., 40 % раствор железоаммонийных квасцов, 0,1 н.

раствор роданистого аммония NH_4CNS , 0,1 н. раствор хлористого натрия, 2 бюретки, колбы на 250 мл для титрования, колбы на 500 мл для промывания осадков, пробирки с делениями, нарезанная фильтровальная бумага, пипетка, бюксы металлические для хранения сыпучих веществ, эксикатор, промывалка лабораторная.

Порядок выполнения работы

Предварительно устанавливают объемное соотношение между концентрациями растворов азотнокислого серебра и роданистого аммония. Для этого в три конические колбы наливают по 10 мл раствора азотнокислого серебра, прибавляют 5 мл раствора азотной кислоты, 1 мл раствора железоммонийных квасцов, 25 мл воды и титруют раствором роданистого аммония до появления устойчивой красновато-коричневой окраски.

Коэффициент (K), выражающий объемное соотношение между концентрациями растворов сернокислого серебра и роданида аммония, вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V_{\text{cp}}}$$

где V_{cp} - среднее арифметическое значение объема раствора роданида аммония, пошедшего на титрование 10 мл раствора азотнокислого серебра, мл.

Титр раствора азотнокислого серебра устанавливают по 0,1 М раствору хлористого натрия (калия). Для этого в три конические колбы наливают по 10 мл раствора хлористого натрия (калия), прибавляют из бюретки 15 мл раствора азотнокислого серебра, 25 мл воды, 2 мл раствора азотной кислоты, 1 мл железоммонийных квасцов и титруют раствором роданистого аммония до появления устойчивой красновато-коричневой окраски.

Титр раствора азотнокислого серебра (T_{Cl^-}) в граммах на миллилитр вычисляют по формуле:

$$T_{\text{Cl}^-} = \frac{0,00355V}{V_1 - V_{\text{cp}} \cdot K}$$

где 0,00355 - масса хлора-иона, соответствующая 1 мл раствора азотнокислого серебра, г;

V - объем раствора хлорида натрия (калия), взятый на титрование, мл;

V_1 - объем раствора азотнокислого серебра, взятый на осаждение хлор-иона, мл;

V_{cp} - среднее арифметическое значение объема раствора роданида аммония, пошедшего на титрование избытка азотнокислого серебра, мл.

Для разложения пробы сухую навеску 2 г помещают в стакан емкостью 100 - 140 мл и при медленном нагревании обрабатывают 30 мл HNO_3 (1 : 40). После прекращения выделения пузырьков газа раствор кипятят 5 - 10 мин (кипение не должно быть сильным), затем раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента) и промывают горячей водой 10 - 12 раз, при этом все хло-

риды должны перейти в фильтрат. Фильтрация удобно вести сразу в колбу, где потом титруют Cl^- .

Пробу титруют следующим образом. К фильтрату добавляют 5 мл 6 н. HNO_3 , 1 мл нитробензола и постепенно, энергично помешивая, приливают из бюретки избыточное 5 мл количество AgNO_3 .

Содержимое колбы взбалтывают до тех пор, пока осадок не соберется в хлопья. Затем прибавляют 1 мл (15 - 20 капель) раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором NH_4CNS , который прибавляют до слабой окраски не исчезающей при слабом помешивании. Полностью окрашенный раствор взбалтывают осторожно, так как после точки эквивалентности при энергичном взбалтывании возможно обесцвечивание раствора за счет частичного растворения осадка хлористого серебра.

Содержание хлорид-ионов в % рассчитывают по формуле:

$$\omega(\text{Cl}^-) = \frac{(v_1 - v_2 \cdot K) T_{\text{Cl}^-}}{m} \cdot 100,$$

где v_1 – объем раствора азотнокислого серебра, добавленного до титрования, в мл; v_2 – объем раствора роданида аммония, израсходованного на обратное титрование, мл; K – коэффициент, выражающий соотношение между концентрациями растворов азотнокислого серебра и роданистого аммония; T_{Cl^-} – титр раствора азотнокислого серебра, г/мл Cl^- ; m – навеска пробы, г.

Вывод

Укажите значение массовой доли хлорид-иона в пробе бетона.

2.2.9. Окислительно – восстановительное титрование

Методы окислительно-восстановительного титрования основаны на окислительно-восстановительных реакциях. Их обычно называют по применяемому раствору титранта.

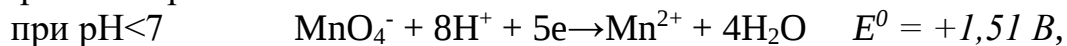
При окислительно-восстановительном титровании изменяется потенциал раствора, который можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E_{\text{ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{ox/Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

2.2.9.1. Перманганатометрия

Перманганатометрия – метод, в котором используются реакции окисления перманганатом калия KMnO_4 . Этим методом можно определять восстановители, например: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Fe^{2+} .

В зависимости от pH растворов реакции восстановления перманганат-иона протекает различно:



при $\text{pH} \approx 7$ $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = + 0,59 \text{ В}$.

Все перманганатометрические определения восстановителей обычно проводят при $\text{pH} < 7$ в присутствии серной кислоты.

Перманганатометрия – безиндикаторный метод титрования. Конечная точка титрования фиксируется по появлению розовой окраски от первой избыточной капли окрашенного титранта. Метод позволяет определять многие восстановители: Fe^{2+} , H_2O_2 , NO_2^- , Sb^{3+} , Mn^{2+} , органические кислоты. Используя метод заместительного титрования, определяют катионы, образующие малорастворимые оксалаты (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}).

Примеси органических веществ в воде, пыль, свет, наличие диоксида марганца в перманганате калия (даже марок «х.ч.») влияют на устойчивость растворов перманганата калия. По этой причине раствор перманганата калия $c_{\text{KMnO}_4} \approx 0,05 \text{ моль/л}$ готовят за неделю до начала работы с ним, и хранят в склянках из темного стекла.

2.2.9.2. Способы обнаружения конечной точки титрования

Для обнаружения конечной точки титрования (КТТ) используют: 1) исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества, 2) окислительно-восстановительные и специфические индикаторы; 3) инструментальные методы (потенциометрическое титрование и др.).

При титровании раствором KMnO_4 с концентрацией не менее 0,02 М раствор окрашивается в розовый цвет при введении минимального избытка титранта (одной капли). Можно ввести поправку на избыток KMnO_4 , проводя контрольный опыт с раствором, содержащим те же количества воды, кислоты и электролитов, какие были в анализируемом растворе.

Лабораторная работа № 6

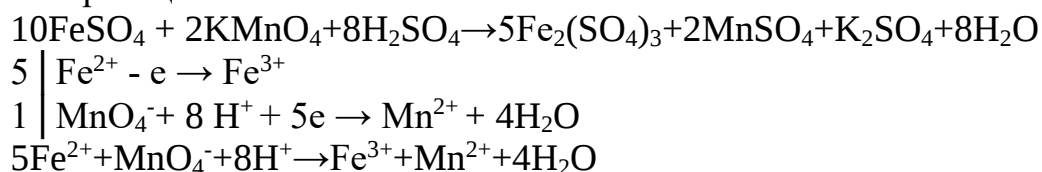
Перманганатометрическое определение железа (II)

Цель работы

Методом перманганатометрии определить содержание Fe (II) в водном растворе.

Теоретическая часть

Перманганатометрическое определение железа (II) в водном растворе основано на реакции:



Материалы, оборудование и реактивы

Пипетка Мора вместимостью 10 мл, коническая колба для титрования вместимостью 250 мл, мерный цилиндр вместимостью 25 мл, бюретка вместимостью 25 мл, раствор KMnO_4 с точно установленной концентрацией, H_2SO_4 раствор с молярной концентрацией $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л, исследуемый раствор, содержащий Fe^{2+} .

Порядок выполнения работы

У преподавателя получите мерную колбу с исследуемым раствором и доведите объем раствора до метки дистиллированной водой. В колбу для титрования прилейте 10 мл отмеренного пипеткой исследуемого раствора, содержащего Fe^{2+} , добавьте 10 мл отмеренного мерным цилиндром раствора серной кислоты. Полученный раствор оттитруйте перманганатом калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски. Рекомендуется колбу для титрования с раствором помещать на белый лист бумаги. Проведите титрование не менее трех раз. Массу железа (II) в исследуемом растворе рассчитайте по формуле:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{э}} \cdot V_{\text{кол}}}{1000 \cdot V_{\text{пр}}},$$

где C_{KMnO_4} - концентрация раствора KMnO_4 ,

V_{KMnO_4} – объем раствора KMnO_4 , пошедшего на титрование,

$M_{\text{э}}$ – молярная масса эквивалента железа,

$V_{\text{кол}}$ - объем колбы,

$V_{\text{пр}}$ – объем пробы (аликвоты).

У преподавателя узнайте массу железа в контрольной пробе и рассчитайте относительную ошибку определения по формуле:

$$\Delta = \frac{|m_{\text{контр}} - m_{\text{Fe}}|}{m_{\text{контр}}} \cdot 100 \%$$

Полученная относительная ошибка определения не должна превышать 5 %.

Вывод

Укажите значение массовой доли иона железа (II) в исследуемом растворе.

Вопросы для самоподготовки по теме «Сущность и характеристика титриметрических методов анализа»

1. Сущность титриметрического метода анализа.

2. Каковы требования к аналитическим реакциям метода?
3. Что такое точка эквивалентности и как её определить на практике?
4. Какие химические вещества называются индикаторами и почему они изменяют окраску анализируемого раствора?
5. Каковы теоретические основы изменения окраски анализируемых растворов в присутствии индикаторов?
6. Что такое интервал перехода окраски индикаторов и как его рассчитать на практике?
7. Что такое первичные и вторичные стандарты и как их приготовить на практике?
8. Какие способы выражения концентраций растворов применяют в титриметрических методах анализа?
9. Как на практике осуществить прямое, обратное и заместительное титрование?

Перечень задач для самоподготовки по теме «Сущность и характеристика титриметрических методов анализа»

1. На титрование 50 мл водопроводной воды пошло 15,70 мл соляной кислоты. Рассчитайте временную жесткость воды.
2. Рассчитайте содержание (г) железа в водном растворе, если на титрование анализируемой пробы пошло 25 мл перманганата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,0483 моль/л.
3. На титрование 15,00 г сульфата железа пошло 27,50 мл дихромата калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1763 моль/л. Определите массовую долю железа (II) в анализируемом образце.
4. Навеска известняка массой 1,1283 г растворена в 15 мл соляной кислоты, имеющей молярную концентрацию эквивалента 1,9548 моль/л. Остаток непрореагировавшей кислоты оттитрован раствором щелочи с молярной концентрацией эквивалента 0,1000 моль/л. На титрование до точки эквивалентности израсходовано 7,5 мл щелочи. Вычислите массовую долю CaCO_3 в известняке.
5. Проба извести массой 0,4982 г растворена в соляной кислоте и разбавлена водой в мерной колбе до 200 мл. На титрование 5 мл исследуемого раствора в присутствии ЭХЧТ израсходовано 9,6 мл трилона Б, в присутствии мурексида – 5,0 мл трилона Б, имеющего молярную концентрацию эквивалента 0,0500 моль/л. Напишите схемы процессов образования комплекса ЭХЧТ с Ca^{2+} и процесса титрования этого комплекса трилоном Б. Вычислите массовую долю CaO и MgO в анализируемой извести.

Глава 3

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы исследования основаны на способности атомов и молекул испускать, поглощать и рассеивать электромагнитное излучение. Специальные приборы регистрируют сигналы соответствующего электромагнитного излучения, то есть картину поведения отдельных атомов и молекул. Следовательно, спектроскопические методы дают возможность вести исследование на уровне атомов и молекул, то есть тонкой структуры и имеют высокую избирательность, поскольку спектры строго индивидуальны.

Электромагнитный спектр охватывает огромную область длин волн или энергий. Основные области спектра, используемые в спектральном анализе, представлены в табл. 3.1.

В оптических спектроскопических методах исследования изучаются спектры электромагнитного излучения длиной волны $10^{-8} \dots 10^{-3}$ м, которое испускается, поглощается или рассеивается веществом. Абсорбционный анализ - это анализ по поглощению света в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. На поглощении света в видимой части спектра истинными растворами основаны фотокolorиметрия и спектрофотометрия; взвесями - турбидиметрия, на рассеянии света взвесями - нефелометрия.

Таблица 3.1

Электромагнитный спектр и области длин волн

<i>Интервал длин волн</i>	<i>Участок спектра</i>
$10^{-4} \dots 0,1$ нм, или $10^{-13} \dots 10^{-10}$ м	γ -излучение
$10^{-2} \dots 10$ нм, или $10^{-11} \dots 10^{-8}$ м	Рентгеновское излучение
$10 \dots 400$ нм, или $10^{-8} \dots 4 \cdot 10^{-7}$ м	Ультрафиолетовое излучение
$400 \dots 760$ нм, или $4 \cdot 10^{-7} \dots 7,6 \cdot 10^{-7}$ м	Видимый свет
$760 \dots 10^6$ нм, или $7,6 \cdot 10^{-7} \dots 10^{-3}$ м	Инфракрасное излучение
$10^{-3} \dots 1$ м	Микроволны, или СВЧ
$\lambda > 1$ м	Радиоволны

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$$

3.1. Принципы аналитической оптической спектроскопии

Спектры атомов возникают при переходах внешних (валентных) электронов из одних энергетических состояний в другие.

Отличительной особенностью атомных спектров является их линейчатая структура (рис. 3.1).

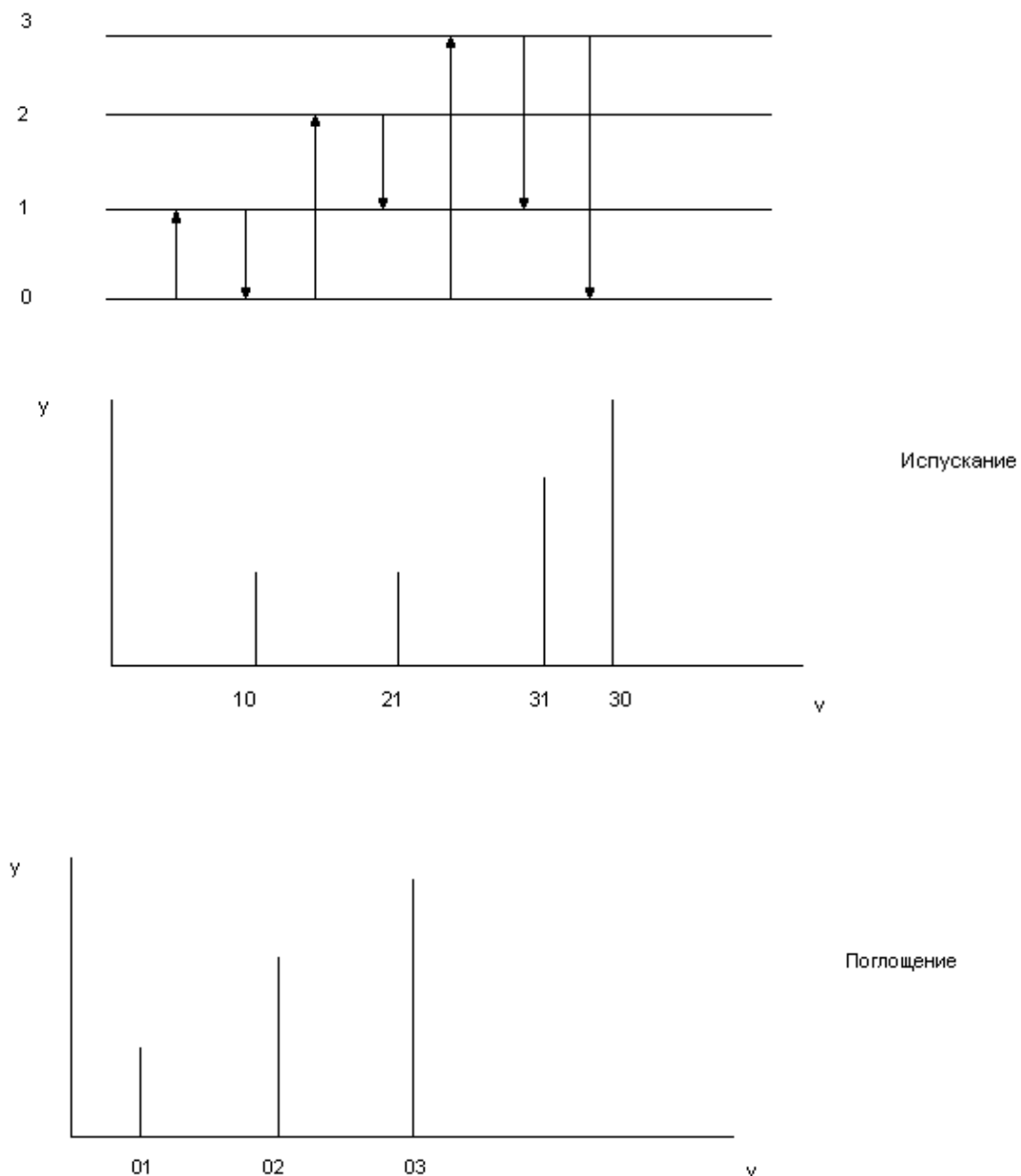


Рис. 3.1. Происхождение атомных спектров

Каждому переходу соответствует монохроматическая спектральная линия определенной частоты (ν) или длины волны (λ). Частота и длина спектральной линии определяются выражением: $\Delta E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, где h - постоянная; ν — частота; λ - длина волны; c - скорость света.

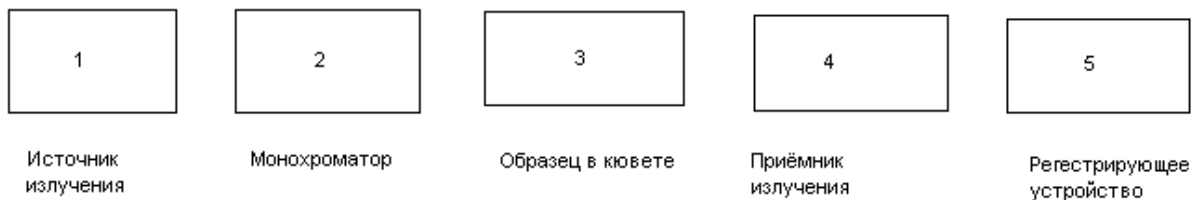
В зависимости от величины ΔE спектральная линия может попасть в любую область шкалы электромагнитных волн.

В спектроскопии вместо частоты используют волновое число $\nu = \frac{1}{\lambda}$. Спектр - совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице. Эмисси-

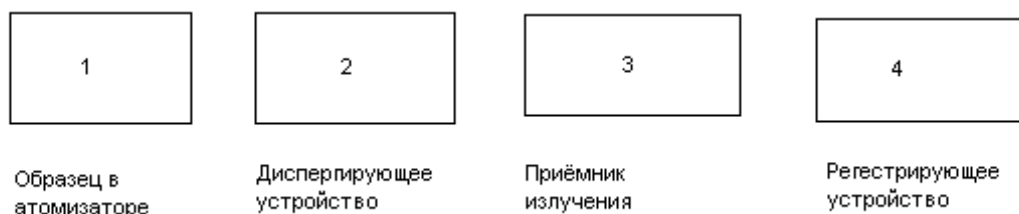
онные спектры получают при термическом возбуждении, люминесцентные – при возбуждении электрическим током, потоком электронов, электромагнитным излучением.

3.2. Основные узлы приборов для оптической аналитической спектроскопии

Эмиссионный анализ:



Абсорбционный анализ:



Для выделения из источника излучения монохроматических составляющих применяются диспергирующие устройства (призмы или дифракционные решетки) или светофильтры.

Приемники излучения преобразуют электромагнитную энергию в другие виды энергии, более удобные для измерения (чаще всего электрическую). В спектральных приборах используют тепловые, фотоэлектронные, фотохимические приемники излучения.

Атомная эмиссионная спектроскопия находит применение для анализа сырьевых материалов и полученных на их основе вязущих веществ.

При качественном анализе между электродами помещают небольшую навеску, возбуждают её электрической дугой и фотографируют спектр испускания. Расшифровывают спектрограммы с помощью атласов и таблиц спектральных линий железа, который используется как фон. В количественном спектральном анализе используют отношение интенсивности образца и эталона.

Оксиды и карбонаты Ca и Mg - тугоплавкие соединения, поэтому испаряются медленно и спектры содержат небольшое число характерных линий: Mg - 315,9; 300,1 нм; Ca - 422,6; 968, 8; 393,3 нм. Эталон при количественном анализе служат те же породы, в которых заранее химическим анализом определено содержание Ca и Mg .

Определение К и Na проводят методом фотометрии пламени. Спектральные линии Na и K, возбуждаемые в пламени достаточно удалены друг от друга и легко разделяются при помощи светофильтров. При фотометрировании используют наиболее интенсивные резонансные линии: Na - 589 нм; K - 767 нм.

3.3. Молекулярная абсорбционная спектроскопия

Переходя из одного стационарного состояния в другое, молекула испускает или поглощает энергию.

Изменение энергии молекулы зависит от вида движений, то есть от природы энергетических уровней, на которые совершаются переходы и представляет собой сумму:

$$\Delta E = \Delta E_{эл} + \Delta E_{кол} + \Delta E_{вр}, \text{ где}$$

$\Delta E_{эл}$ - спектральные полосы, характеризующие электронные переходы, то есть изменение электронной плотности;

$\Delta E_{кол}$ - спектральные полосы, показывающие изменение взаимного расположения атомов в молекуле;

$\Delta E_{вр}$ - вращательный спектр соответствует движению всей молекулы относительно её неподвижного центра тяжести.

Причем: $\Delta E_{эл} \gg \Delta E_{кол} \gg \Delta E_{вр}$.

Для возбуждения всех видов движений молекуле нужно сообщить энергию (5...10) эВ. Электронно – колебательно - вращательный спектр представляет собой систему широких перекрывающихся полос (рис. 3.2).

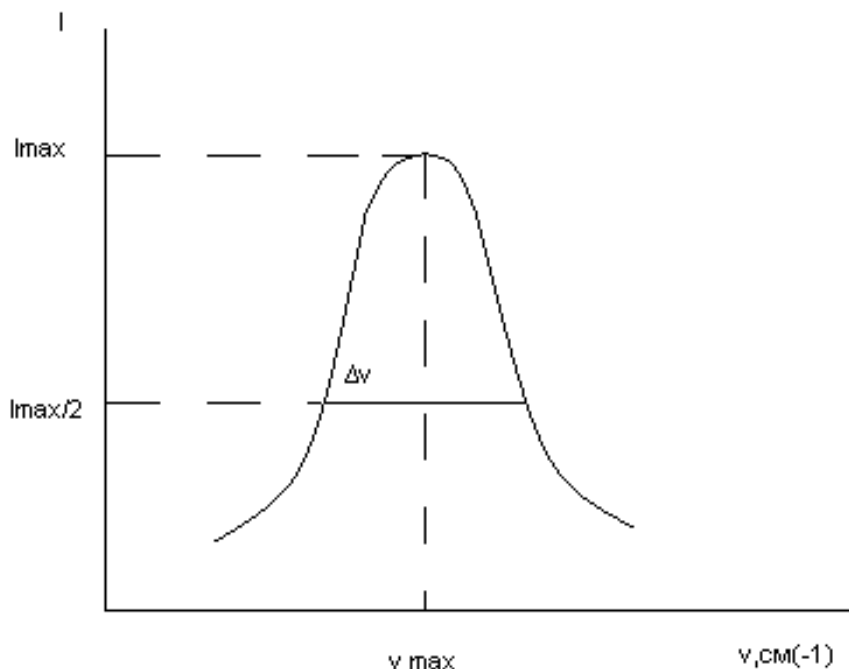


Рис. 3.2. Элемент электронно - колебательно - вращательного спектра

Полоса характеризуется тремя параметрами:

- ν - частотой (или длиной волны λ); на спектре отмечают:
- $I_{\max}$ -значение максимальной интенсивности;
- $\Delta\nu$ - ширина полосы;
- $\nu_{\max}$ – максимальная частота.

Интенсивность полос пропорциональна содержанию вещества в образце.

Молекулярно-абсорбционные методы основаны на измерении уменьшения интенсивности электромагнитного излучения, прошедшего через анализируемое вещество.

В зависимости от области оптического диапазона и способа измерения ширины полосы измеряемого излучения различают следующие молекулярно-абсорбционные методы: колориметрию - сравнение окраски анализируемого и стандартного раствора вещества визуальным способом; фотометрию - измерение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор вещества, фотоэлектрическим способом; спектрофотометрию - измерение интенсивности монохроматического (определенной длины волны) светового потока, прошедшего через раствор вещества, фотоэлектрическим способом.

В зависимости от длины волны различают: спектрофотометрию в ультрафиолетовой (УФ), видимой (В) и инфракрасной (ИК) области спектра.

3.3.1. Основной закон светопоглощения - закон Бугера-Ламберта-Бера

Если каждая молекула вещества поглощает квант света, очевидно, что при прохождении света через слой вещества число поглощенных квантов будет зависеть от количества молекул. Интенсивность излучения будет уменьшаться и тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего вещества.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется пропусканием T (коэффициентом пропускания):

$$T = I/I_0,$$

где I и I_0 соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель (рис. 3.3).

Взятый с обратным знаком логарифм T называют оптической плотностью A .

Закон Бугера-Ламберта-Бера связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c},$$

где ϵ - молярный коэффициент поглощения; l - толщина светопоглощающего слоя; c - концентрация раствора.

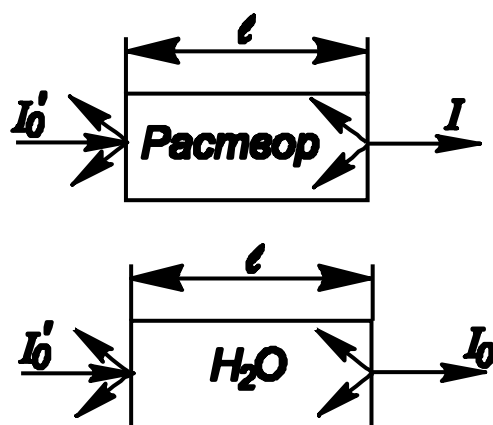


Рис. 3.3. Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель

Закон Бугера-Ламберта-Бера, записанный в форме уравнения, в химическом анализе непосредственно не применяется. В лабораторных условиях нет удобного способа измерения ни I , ни I_0 , поскольку изучаемый раствор должен находиться в каком-либо сосуде (кювете). Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивность света, прошедшего через исследуемый раствор (I), с интенсивностью света, прошедшего через кювету с растворителем (раствором сравнения, I_0).

Таким образом,

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon l c}; \quad -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T = \varepsilon l c;$$

$$A = \varepsilon l c$$

Физический смысл ε становится ясным, если принять $l=1\text{ см}$ и $c=1$ моль/л, тогда $A=\varepsilon$. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см. Молярный коэффициент поглощения является основной характеристикой поглощения системы при данной длине волны. Его определяет электронное строение поглощающего соединения; ε не зависит от концентрации при условии соблюдения закона Бугера-Ламберта-Бера. Абсолютную величину молярного коэффициента поглощения можно вычислить: $\varepsilon_\lambda = \frac{A_\lambda}{cl}$. Его размерность - моль⁻¹·см² (A - безразмерная величина). Теоретически максимально возможное значение молярного коэффициента поглощения составляет $\varepsilon_\lambda \approx n \cdot 10^5$. Обычно значение ε для соединений, исследуемых в спектрофотометрии, имеют порядок 10^2 - 10^5 .

Закон светопоглощения применим и к растворам, содержащим несколько поглощающих веществ, при условии, что между ними отсутствует взаимодействие. Тогда для многокомпонентной системы

$$A_{\text{общ}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots + \varepsilon_n l c_n.$$

Другими словами, суммарное поглощение при данной длине волны

$$A_{\lambda} = \sum_n A_n = l \sum_n \varepsilon_n c_n.$$

Принцип аддитивности может быть положен в основу анализа смесей окрашенных веществ. Так, измеряя поглощение смеси двух окрашенных веществ при двух различных длинах волн и зная их молярные коэффициенты поглощения, можно составить два уравнения с двумя неизвестными - концентрациями поглощающих веществ. Решение системы уравнений позволяет найти концентрации обоих веществ.

3.3.1.1. Ограничения и условия применения закона Бугера-Ламберта-Бера

Согласно формуле, при графическом изображении зависимость поглощения от концентрации (при прочих постоянных условиях) имеет вид прямой линии, выходящей из начала координат. При этом молярный коэффициент поглощения, определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочного графика к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль на литр. Чем больше угол наклона градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод. В случае отклонений от закона прямолинейная зависимость искажается (рис. 3.4).

Такой график часто называют графическим изображением закона Бера или, иногда градуировочным графиком.

Из графика видно, что закон Бугера-Ламберта-Бера применим только до концентрации c_1 . Однако, определение концентрации поглощающего вещества в неизвестной пробе возможно также с использованием нелинейной части градуировочного графика.

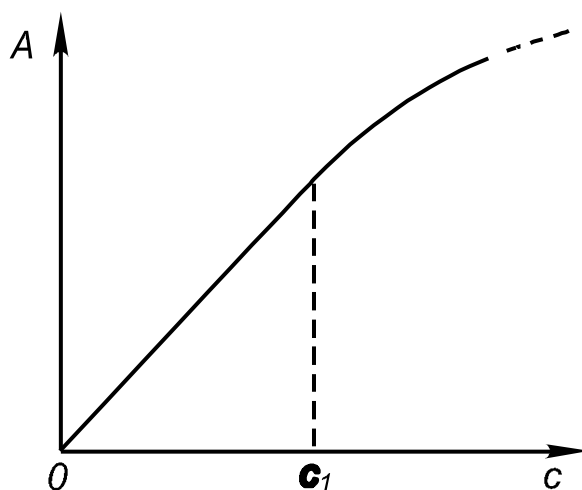


Рис. 3.4. Зависимость оптической плотности (A) от концентрации (c) поглощающего вещества

Отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера бывают трех видов - реальные, химические и инструментальные.

1. Закон справедлив для монохроматического излучения. При использовании полихроматического излучения (в фотометрии) могут наблюдаться отклонения.

2. Пучок света должен быть параллельным.

3. Отклонения могут возникать вследствие появления приборной ошибки, чаще всего вызываемой нелинейностью зависимости тока фотоэлемента от интенсивности светового потока при малых (менее 0,1) и очень больших (более 1,5) значениях поглощения раствора.

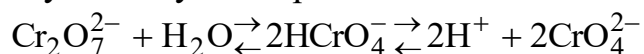
Пункты 1-3 относятся к инструментальным отклонениям.

4. Коэффициент ε зависит от показателя преломления среды. Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остается таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается. Изменение показателя преломления в высококонцентрированных растворах может являться причиной реальных отклонений от основного закона.

5. Постоянство температуры при измерениях в пределах хотя бы нескольких градусов.

6. Химические отклонения от закона вызваны сдвигом химического или физического равновесия с участием поглощающих частиц под влиянием температуры, ионной силы, pH и др. Сдвиги химического равновесия вызывают соответствующее изменение концентрации поглощающей формы вещества. Другими словами закон соблюдается, если в системе находятся светопоглощающие частицы одного сорта. Вследствие реакций гидролиза, протонирования, ионизации комплексного иона, полимеризации, образования комплексов другого состава при разбавлении, конкурирующего комплексообразования в системе может происходить сдвиг химического равновесия и образовываться новые частицы, имеющие отличный от исходных молярный коэффициент светопоглощения. И тогда зависимость $A=f(c)$ не будет линейной.

Классическим примером служит незабуферированный раствор дихромата калия, в котором существует следующее равновесие:



При большинстве длин волн молярные коэффициенты поглощения дихромат-иона и двух ионных форм хромата довольно отличаются, поэтому общее поглощение раствора сильно зависит от соотношения концентраций димерной и мономерной форм. При разбавлении это соотношение меняется, вызывая отклонение от линейной зависимости. В сильноокислом или сильнощелочном растворе, где доминирует одна из форм, закон соблюдается.

3.3.1.2. Аппаратура в молекулярной абсорбционной спектроскопии (для измерений в видимой и УФ областях спектра)

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 (рис. 3.5) предназначен для измерения пропускания и оптической плотности жидких растворов и твердых тел, а также рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами. Принцип измерения пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляют поочередно световые потоки: полный I_0^λ (определенной длины волны) и прошедший через исследуемую систему I^λ . Отношение потоков и есть пропускание исследуемого раствора:

$$T, \% = \frac{I^\lambda}{I_0^\lambda} \cdot 100 .$$

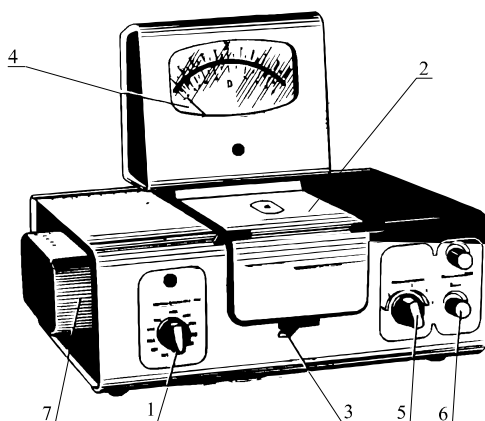


Рис. 3.5. Внешний вид колориметра КФК-2:

1 - ручка ввода в световой пучок светофильтра; 2 - крышка кюветного отделения; 3 - ручка переключения кювет в световом пучке; 4 - регистрирующий прибор: микроамперметр; 5 - ручка переключения фотоприемников "Чувствительность"; 6 - "Установка 100 грубо"; 7 - осветитель

На фотоколориметре это соотношение определяют следующим образом. Вначале в световой пучок помещают кювету с растворителем или раствором сравнения.

Изменением чувствительности фотоколориметра добиваются, чтобы отсчет по шкале пропускания колориметра ("отсчет 1") был равен 100. Таким образом, полный световой поток I_0^λ условно принимают равным 100%. Затем в световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором. Полученный "отсчет 2" по шкале пропускания колориметра будет соответствовать I^λ . Следовательно, пропускание исследуемого раствора (в процентах) будет равно "отсчету 2". Пределы измерения пропускания на колориметре от 100 до 1% (оптическая плотность от 0 до 2).

Источником излучения в КФК-2 является лампа накаливания (вольфрамовая), дающая излучение в видимой области спектра. Детекторами (приемниками) электромагнитного излучения служат фотоэлементы. Их два: для работы в диапазонах 315-540 нм и 590-980 нм. Кроме того, для работы во всем спектральном интервале прибор снабжен светофильтрами. Спектральные характеристики светофильтров приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Светофильтры колориметра

Маркировка на диске	Маркировка светофильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм	Ширина полосы пропускания, нм
1	2	3	4
1	315	315 $\pm$ 5	35 $\pm$ 15
2	364	364 $\pm$ 5	25 $\pm$ 10
3	400	400 $\pm$ 5	45 $\pm$ 10
4	440	440 $\pm$ 10	40 $\pm$ 10
5	490	490 $\pm$ 10	35 $\pm$ 10
6	540	540 $\pm$ 10	25 $\pm$ 10
7	590	590 $\pm$ 10	30 $\pm$ 10
8	670	670 $\pm$ 5	20 $\pm$ 5
9	750	750 $\pm$ 5	20 $\pm$ 5
10	870	870 $\pm$ 5	25 $\pm$ 5
11	980	980 $\pm$ 5	25 $\pm$ 5

Порядок измерений на КФК-2

1. Фотоколориметр включить в сеть за 15 мин до начала измерений. Кюветное отделение при этом должно быть открытым.

2. При измерении со светофильтрами 315, 364, 400, 490, 540 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра черным цветом, ручку "чувствительность" установить в одно из положений "1", "2", "3", отмеченных на лицевой панели также черным цветом. Аналогично для красного цвета.

3. При переключении светофильтров ручка 5 "Чувствительность" должна находиться в положении "1", а ручка 6 "Установка 100 грубо" в крайнем левом положении (минимальная чувствительность).

4. Относительная ошибка определения концентрации раствора будет минимальной при значении оптической плотности 0,4. Поэтому рекомендуется работать вблизи указанного значения оптической плотности, а именно 0,3-0,5.

5. В кюветное отделение устанавливают кюветы с растворителем (раствором сравнения, не содержащим определяемого окрашенного вещества), и контрольным раствором (содержащим определяемое вещество). При этом растворитель оказывается в дальнем от экспериментатора положении: ручка переключателя кювет находится в крайнем левом положении "1". При перемещении переключателя в крайнее правое положение ("2") пучок света проходит через контрольный раствор.

6. Измерение оптической плотности контрольного раствора происходит следующим образом:

- кюветы помещены в кюветодержатель, как описано выше;
- ручка переключателя кювет помещается в положение "1";
- устанавливается выбранный светофильтр (см. п. 2 и 3);
- ручками "Установка 100 грубо", "Точно" и при необходимости «Чувствительность» устанавливают стрелку шкалы прибора на 0 по шкале оптической плотности (А);
- ручка переключателя кювет переводится в положение "2";
- по нижней шкале (шкала оптической плотности А) определяют значение А.

Светофильтр, при котором оптическая плотность максимальна, выбирают для дальнейшей работы.

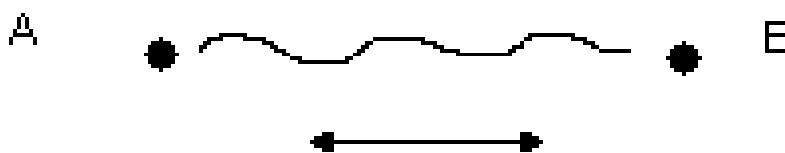
После завершения работ на колориметре до его выключения ручку "Чувствительность" установить в положение "1", обозначенное красным цветом, а ручку "Установка 100 грубо" - в крайнее левое положение и только после этого выключить тумблер "Сеть" колориметра.

3.4. Молекулярная спектроскопия в инфракрасном диапазоне (ИКС)

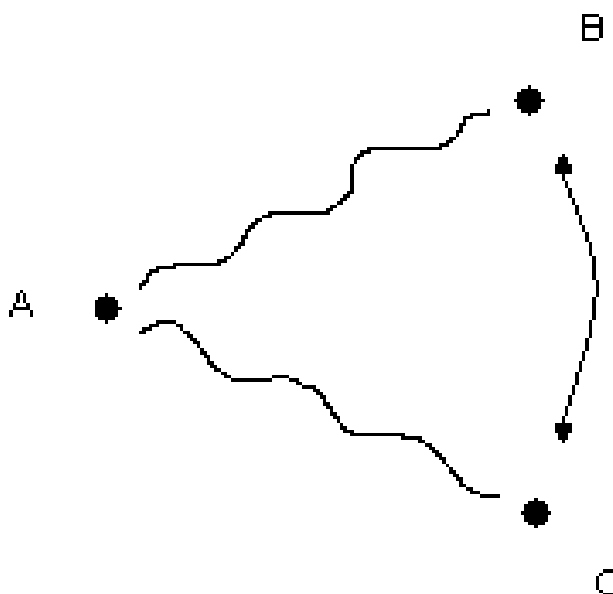
Молекулы имеют более сложное строение чем атомы, а поэтому их спектры очень специфичны и широко используются для идентификации веществ. Вследствие того, что инфракрасный спектр любого вещества характеризует это вещество однозначно, этот метод применяется для идентификации неизвестных веществ.

Если сообщить молекуле энергию (0,05...0,5) эВ, то в ней возбуждаются только колебательные и вращательные движения. Так как $\Delta E_{\text{кол}} \gg \Delta E_{\text{вр}}$, то такие спектры, лежащие в средней инфракрасной области, называют инфракрасный спектр: ν , см^{-1} : (4000...200) см^{-1} .

Валентные колебания



Деформационные колебания



Образование инфракрасных спектров связано с колебанием атомов в молекуле, которые подразделяются на валентные колебания (растяжение и сжатие химических связей) и деформационные колебания (изменение угла связей).

Инфракрасный спектр (рис. 3.6.) характеризуется двойкой: длиной волны (или частотой) максимумов или минимумов и интенсивностью этих экстремумов. Обычно инфракрасный спектр записывается в процентах пропускания $(I_t/I_o) \cdot 100\%$ или поглощения $\frac{I_o - I_t}{I_o} \cdot 100\%$, где I_o - интенсивность падающего света, I_t - интенсивность прошедшего света.

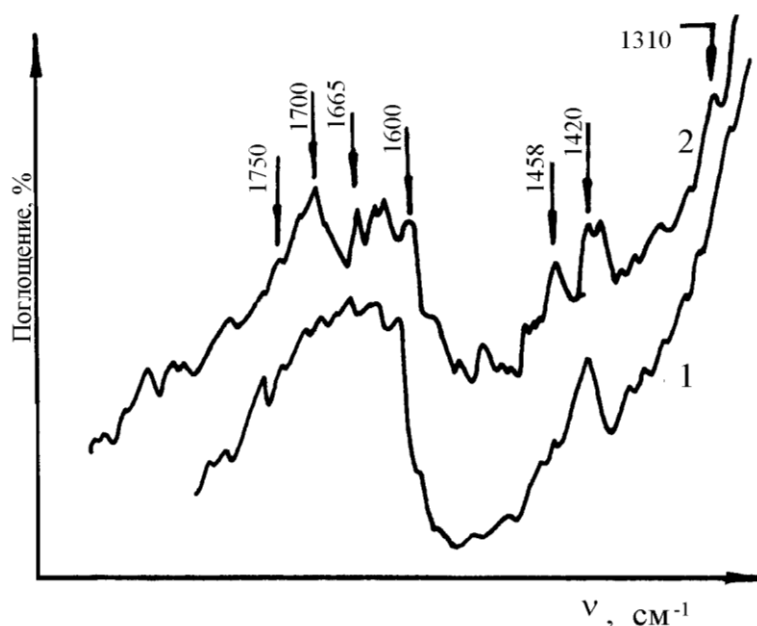


Рис. 3.6. Инфракрасный спектр катионита КУ-2

3.4.1. Задачи, решаемые инфракрасной спектроскопией:

- структура молекул (межатомные расстояния, валентные углы, силы связи);
- межмолекулярные связи (свободная и связанная вода);
- наличие кратных связей и функциональных групп;
- степень кристалличности, так как методом инфракрасной спектроскопии можно изучать аморфные вещества.

Кристаллические вещества имеют узкие полосы (слабые силы межмолекулярного взаимодействия). В стеклообразном состоянии полосы расширены, так как существует сильное межмолекулярное взаимодействие.

При исследовании строительных материалов методом инфракрасных спектров осуществляется идентификация фаз, устанавливается наличие примесей и их влияние на структуру материала, осуществляется контроль отверждения полимерных связующих, определяется изменение межмолекулярного взаимодействия. В области вяжущих веществ предметом исследования является механизм гидратационного твердения.

Несвязанная вода определяется по деформационным колебаниям при $\nu=1629 \text{ см}^{-1}$, а свободные и ассоциированные ОН- группы по валентным колебаниям (полоса 3650 см^{-1}).

Инфракрасные спектры слоистых алюмосиликатов показывают замещение одних ионов на другие. Например, введение Al^{+3} вместо Si^{4+} вызывает смещение полос поглощения валентного колебания Si-O в сторону меньших частот. Также изменяются характеристики деформационных колебаний Si-O-Si.

Различные модификации кремнезема (кварц, тридимит, кристобалит) характеризуются различными спектрами поглощения.

Лабораторная работа № 7

Фотоэлектроколориметрическое определение Cu^{2+} в водном растворе

Цель работы

Научиться выполнять измерения на фотоэлектроколориметре и определить содержание меди (II) в водном растворе методом градуировочного графика.

Теоретическая часть

Определение меди основано на образовании комплексного соединения меди с аммиаком: $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

Раствор тетрааммиаката меди имеет интенсивную голубую окраску, молярный коэффициент светопоглощения равен 10^2 . Прежде чем приступить к определению меди в растворе, необходимо изучить основы метода и законы светопоглощения, проверить выполнимость законов при проведении анализа.

Посуда, приборы, реактивы

Мерные колбы вместимостью 50 мл, бюретки вместимостью 25 мл, фотоэлектроколориметр КФК-2, набор кювет, раствор CuSO_4 с концентрацией 1 мг/мл, раствор NH_3 с массовой долей – 10 %, фильтровальная бумага, исследуемый раствор меди.

Порядок выполнения работы

Выбор длины волны. В мерную колбу помещают 5,00 мл сульфата меди и 5 мл аммиака, тщательно перемешивают и доводят объем раствора до метки. В качестве раствора сравнения используют следующий раствор: в мерную колбу помещают 5 мл раствора аммиака и доводят раствор до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. В соответствии с порядком работы на приборе измеряют оптическую плотность раствора со всеми выбранными длинами волн от 400 до 780 нм поочередно. Полученные результаты записывают в виде таблицы. По полученным данным строят спектральную характеристику (спектр поглощения) в координатах $A = f(\lambda)$. Для дальнейшей работы выбирают ту длину волны, при которой оптическая плотность максимальна.

Оптическая плотность	Длина волны поглощающего излучения, нм									
	400	435	480	490	500	560	580	595	605	730
A_1										
A_2										
A_3										
A_{cp}										

Выбор толщины кюветы. Устанавливают длину волны, выбранную в предыдущем опыте. Приготовленные растворы для опыта №1 фотометрируют в кюветах с различной толщиной от 0,5 до 5 см при аналогичных условиях. Строят график зависимости в координатах $A=f(l)$ в соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера, эта графическая зависимость должна быть прямо пропорциональна. Для построения градуировочного графика выбирают ту кювету, в которой оптическая плотность раствора равна 0,2-0,3.

Оптическая плотность	Толщина поглощающего слоя, см				
	0,5	1,0	2,0	3,0	5,0
A_1					
A_2					
A_3					
A_{cp}					

Построение градуировочного графика. В шесть мерных колб приливают при помощи бюретки 1,00; 3,00; 5,00; 7,00; 9,00; 11,00 мл стандартного раствора CuSO_4 . Затем в каждую колбу добавляют при помощи бюретки 5,0 мл раствора аммиака, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. В качестве раствора сравнения используют следующий раствор: в мерную колбу помещают 5 мл раствора аммиака и доводят раствор до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Одну кювету заполняют исследуемым раствором, другую – раствором сравнения. Следует помнить, что кюветы необходимо предварительно ополоснуть исследуемым раствором и заполнить их до метки. С внешней стороны грани кюветы тщательно протирают фильтровальной бумагой, через которые будет проходить световой поток. Измеряют на фотоэлектроколориметре оптическую плотность растворов при длине волны, выбранной в опыте №1.

Строят градуировочный график в координатах: $A=f(c)$. Прямолинейность градуировочного графика свидетельствует о том, что светопоглощение раствора тетрааммиаката меди подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера.

У преподавателя получают исследуемый раствор, содержащий неизвестное количество меди, добавляют 5 мл аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность раствора в тех же условиях.

$V\text{CuSO}_4$, мл	$V\text{NH}_3$, мл	$c\text{CuSO}_4$, мг/мл	Оптическая плотность			
			A_1	A_2	A_3	A_{cp}
1	5					
3	5					
5	5					
7	5					
9	5					
11	5					
Исследуемый раствор						

По градуировочному графику определяют концентрацию раствора, соответствующую среднему значению оптической плотности раствора. Рассчитывают содержание меди m , мг в контрольном растворе по формуле:

$$m = c \cdot V,$$

где c – концентрация меди в растворе, определенная по градуировочному графику, мг/мл; V – объем мерной колбы, мл.

Рассчитывают относительную ошибку определения меди по контрольному значению массы меди $m_{\text{контр}}$ в растворе:

$$\Delta = \frac{|m_{\text{контр}} - m|}{m_{\text{контр}}} \cdot 100$$

Полученная относительная ошибка определения не должна превышать 5 %.

Вопросы для самоподготовки по теме «Спектральные методы анализа»

1. Классификация и назначение главных спектральных (оптических) методов исследования.
2. Абсорбционный спектральный анализ, происхождение спектров поглощения.
3. Инфракрасная спектроскопия, задачи, решаемые ИК - спектроскопией, в исследовании состава и свойств строительных материалов.
4. Основной закон фотометрии, оптическая плотность.
5. Методы, аппаратура и условия проведения фотоколориметрических исследований.

Перечень задач для самоподготовки по теме «Спектральные методы анализа»

1. Для определения растворимости силикатной составляющей перлита, трепела и керамзита получили данные для калибровочной кривой.

<i>Концентрация стандартного раствора SiO₂, моль/л</i>	<i>Оптическая плотность, А</i>
0,2	0,03
0,4	0,07
0,6	0,10
0,8	0,14
1,0	0,17
1,2	0,21

Навески исследуемых материалов массой 1,0000 г взболтали с 100 мл воды и оставили на хранение при температуре 25 °С. Через 1; 7; 14 суток отбирали по 10 мл и определяли оптическую плотность, данные по которой представ-

лены в таблице. Определите растворимость SiO_2 в мг/г и мг/м² и сделайте вывод, как изменяются эти величины в зависимости от степени дисперсности материала и длительности взаимодействия.

Значения растворимости (мг/г, мг/м²) в зависимости от степени дисперсности через 1; 7 и 14 сут представьте графически.

Влияние степени дисперсности и времени контакта на растворимость силикатной составляющей

Материал	Степень дисперсности S, м ² /г	Оптическая плотность через сут			Растворимость материала через сут					
		1	7	14	1		7		14	
					мг/г	мг/м ²	мг/г	мг/м ²	мг/г	мг/м ²
перлит	0,1	0,03	0,05	0,06						
	0,3	0,08	0,15	0,17						
	0,5	0,15	0,21	0,23						
трепел	0,1	0,09	0,20	0,21						
	0,3	0,12	0,21	0,22						
	0,5	0,18	0,25	0,23						
керамзит	0,1	0,03	0,06	0,07						
	0,3	0,07	0,09	0,10						
	0,5	0,08	0,10	0,10						

2. Для определения наличия железа в воде фотоколориметрическим методом в мерную колбу емкостью 25,0 мл ввели 6,0 мл стандартного раствора железа ($T_{\text{Fe}} = 0,01000$ г/мл), во вторую колбу - 20,0 мл исследуемой воды. После добавление соответствующих реактивов и доведения объема раствора до 25,0 мл были определены оптические плотности растворов на колориметре: $A_1 = 0,33$; $A_2 = 0,51$. Вычислите содержание железа в анализируемой воде в мг/л.

Ответ: 4,6 мг/л.

3. Для определения железа в воде в мерных колбах емкостью 60,0 мл были приготовлены стандартный и исследуемый растворы, Для приготовлений стандартного раствора взяли 8,0 мл раствора соли железа ($T_{\text{Fe}} = 0,01000$ мг/мл), а для приготовления исследуемого - 26,0 мл воды. После добавление соответствующих реактивов и доведения общего объема раствора до 50 мл оптические плотности растворов определили на фотоколориметре; $A_{\text{ст.}} = 0,65$; $A_{\text{иссл.}} = 0,62$. Вычислите концентрацию железа в исследуемой воде в мг/л.

Ответ: 3,05 мг/л.

4. В производстве полимербетона на основе мочевиноформальдегидных смол наблюдается выделение токсичного формальдегида (CH_2O), который улавливается поглотительной жидкостью. Определите эффективность действия поглотительной жидкости, если равные объемы воздуха в одинаковых условиях

пропущены через воду и через поглотительную жидкость и для анализа взято 20,0 мл воды (оптическая плотность 0,080) и 6,0 мл поглотительной жидкости (оптическая плотность 0,110). Для решения задачи постройте калибровочную кривую по нижеследующим данным.

<i>Концентрация стандартного раствора CH_2O, мг/л</i>	<i>Оптическая плотность A</i>
0,2	0,024
0,4	0,045
0,6	0,069
0,8	0,093
1,0	0,020
1,2	0,163
1,6	0,182

5. Решите задачу по условию, аналогичному задаче 4, если объем воды, взятой для анализа, 10,0 мл (оптическая плотность 0,140), объем поглотительной жидкости 2,0 мл (оптическая плотность 0,125).

Глава 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа основаны на *ионообменных* или *электронообменных* процессах, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. *Аналитическим сигналом* служит любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и т. д.), величина которого зависит от состава исследуемой системы.

4.1. Потенциометрические методы

Потенциометрический метод исследования основан на измерении ЭДС обратимых электрохимических систем. Для потенциометрических измерений необходимо наличие двух электродов: *индикаторного* и *электрода сравнения*. Индикаторный электрод обнаруживает и фиксирует аналитический сигнал, электрод сравнения помогает измерить этот сигнал. Потенциал индикаторного электрода однозначно меняется с изменением концентрации определяемых ионов, потенциал электрода сравнения точно известен, воспроизводим и не зависит от концентрации определяемых ионов, то есть остается постоянным во время измерений.

В потенциометрии используют *два класса* индикаторных электродов в зависимости от того, какой *тип процесса* протекает на границе электрод-исследуемая система: процесс обмена *ионов* или *электронов*.

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают *электронообменные процессы*.

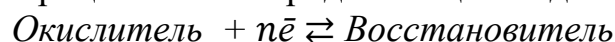
Потенциал таких электродов определяется уравнением Нернста:

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

где $E_{\text{Ox/Red}}$ – равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы;

$E^0_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный потенциал, равный равновесному при условии, что $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$;

Процесс на электроде в общем виде:



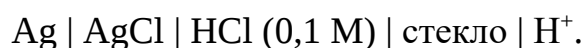
Если в процессе участвуют металл и его ион, то электроды изготавливаются из соответствующих металлов. Для окислительно-восстановительных процессов с участием иных ионов, например:



2. Электроды, на межфазных границах которых протекают *ионообменные процессы* – это *ионоселективные электроды* (ИСЭ).

Процесс на ИСЭ зависит от природы мембраны, в которой происходит ионообменный процесс, и температуры.

Примером ионоселективного (мембранного) электрода является *стеклянный электрод*, который обратим относительно ионов H^+ . Он представляет собой тонкостенный шарик из специального сорта токопроводящего стекла, наполненный раствором HCl концентрации 0,1 моль/л. В раствор HCl погружена серебряная проволока, покрытая труднорастворимым хлоридом серебра:



Применение стеклянного электрода основано на том, что содержащиеся в структуре стекла катионы Na^+ могут обмениваться с катионами H^+ в растворе, в то время как анионы, составляющие прочную основу стекла, в обмене с анионами раствора участвовать не могут.

Потенциал стеклянного электрода однозначно зависит от концентрации ионов водорода в растворе:

$$E_{\text{стекл.}} = \text{Const} + 0,059 \lg a_{\text{H}^+} = \text{Const} - 0,059 \text{ pH},$$

Зависит от сорта стекла
и конструкции электрода

где a_{H^+} – активность ионов H^+ в исследуемом растворе.

Чтобы стекло электрода функционировало как рН-электрод, оно должно быть гидратировано путем выдерживания электрода в течение нескольких часов в воде, а затем в 0,1 М растворе HCl , где гидратированное стекло легко обменивает однозарядные катионы на ионы водорода. В итоге на внешней поверхности стеклянного шарика создается насыщенный слой адсорбированных

ионов водорода, создающих определенный и постоянный заряд. При погружении стеклянного электрода в исследуемый раствор, содержащий ионы водорода, достаточно быстро (в течение 1-2 мин) устанавливается равновесный скачок потенциала. Для его определения измеряют ЭДС гальванического элемента, составленного из стеклянного электрода и электрода сравнения:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{эл-да сравн}} - E_{\text{ст. эл-да}}.$$

Обычный стеклянный электрод имеет большое сопротивление, так как стекло – малопроводящий материал. Поэтому для измерения ЭДС применяют специальные рН-метры с большим внутренним сопротивлением, что позволяет практически полностью исключить из измеряемой ЭДС падение напряжения в стекле. Необходимость применения специальных рН-метров является одним из недостатков стеклянного электрода. Другим недостатком является ограничение в применении стеклянного электрода для исследования сильнощелочных растворов. Обычно стеклянный электрод применяют для исследования растворов, имеющих интервал значений рН от 1 до 12. Недостатком стеклянного электрода является и необходимость его калибровки по буферным растворам с известными значениями рН.

Преимущества стеклянного электрода заключаются в том, что при измерении рН растворов не вводятся посторонние вещества, потенциал не зависит от присутствия окислителей и восстановителей, равновесный потенциал устанавливается быстро, электрод не отравляется и пригоден для исследования мутных и окрашенных растворов.

В качестве *электрода сравнения* в настоящее время чаще всего используют *хлоридсеребряный электрод* (рис. 4.1). Он представляет собой серебряную проволоку, покрытую слоем AgCl, опущенную в насыщенный раствор KCl, находящийся в сосуде с микрощелью для контакта с исследуемым раствором:



Процесс на хлоридсеребряном электроде
 $\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-.$

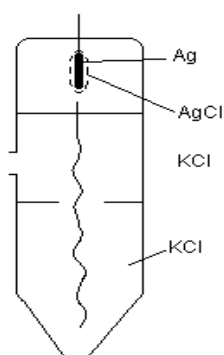


Рис. 4.1. Схема хлоридсеребряного электрода

Потенциал хлоридсеребряного электрода

$$E_{\text{Ag, AgCl} / \text{Cl}^-} = E^0_{\text{Ag, AgCl} / \text{Cl}^-} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

зависит от активности хлорид-иона и в насыщенном растворе KCl ($a_{\text{Cl}^-} = \text{const}$) только от температуры. Потенциал хлоридсеребряного электрода с насыщенным раствором KCl равен 0,222 В при 25 °С.

При условии, что индикаторный электрод и хлоридсеребряный находятся при постоянной температуре, ЭДС будет зависеть только от потенциала индикаторного электрода, т. е. активности потенциалопределяющих ионов.

4.1.1. Методы проведения потенциометрического анализа

Прямая потенциометрия (ионометрия) – непосредственное измерение электродного потенциала и нахождение активности ионов в исследуемой системе.

Установка для ионометрии состоит из исследуемой схемы, в которой находится два электрода: индикаторный электрод и электрод сравнения (рис. 4.2.). Для усиления сигнала от электродов в приборе есть блок усилителя и преобразователя электродного потенциала в показатель активности исследуемого иона рХ, например рН.

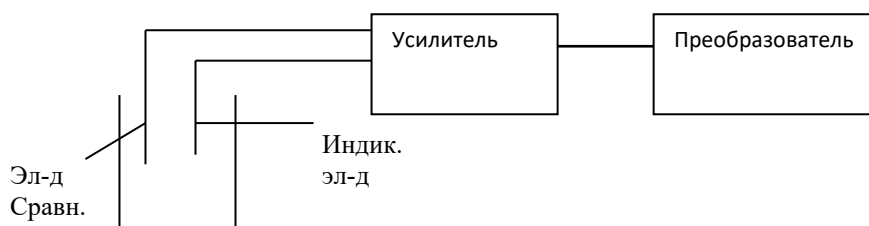


Рис. 4.2. Схема установки для ионометрии

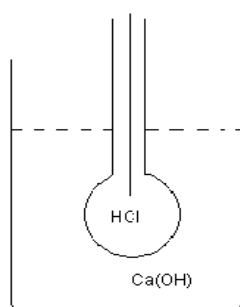
Ионометрия используется для измерения рН водных вытяжек из камня строительных материалов, например, цементного камня.

В процессе твердения портландцемента происходит гидролиз и гидратация основных клинкерных минералов, в результате которых образуются гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция и определенное количество $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Водная вытяжка готовится путем настаивания измельченного цементного камня в воде, т. е. это *жидкая часть суспензии, находящаяся в равновесии с твердой фазой*. В жидкую фазу переходит растворимая часть цементного камня, т. е. $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Таким образом, задача сводится к измерению концентрации гидроксида кальция.

Поскольку в водных растворах ионное произведение воды

$$K_w = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \text{ или } K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}, \text{ то } c_{\text{OH}^-} = 10^{-14}/c_{\text{H}^+}.$$



В стеклянном электроде имеется разная концентрация ионов водорода внутри стеклянного шарика и снаружи – в исследуемой среде.

Внутри HCl $C = 0,1$ моль/л,

если принять активность $a = c$, и $\alpha = 1$, то $c_{H^+} = 0,1$ моль/дм³ и $pH = 1$.

Если допустить, что $C_M(Ca(OH)_2) = 0,005$ моль/л и т. к. $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$,
то $C_{OH^-} = 0,01$ моль/л.

Ионный обмен между жидкими фазами и твёрдой фазой стеклянной мембраны создаёт некоторую разность потенциала, зависящую от pH исследуемой среды.

4.1.2. Потенциометрическое титрование

Потенциометрическое титрование – это титриметрический метод анализа, в котором точка эквивалентности определяется не визуально, а с помощью прибора.

Установка для потенциометрического титрования по сравнению с прямой потенциметрией дополняется бюреткой. Результаты анализа представляются в виде кривой титрования (рис. 4.3).

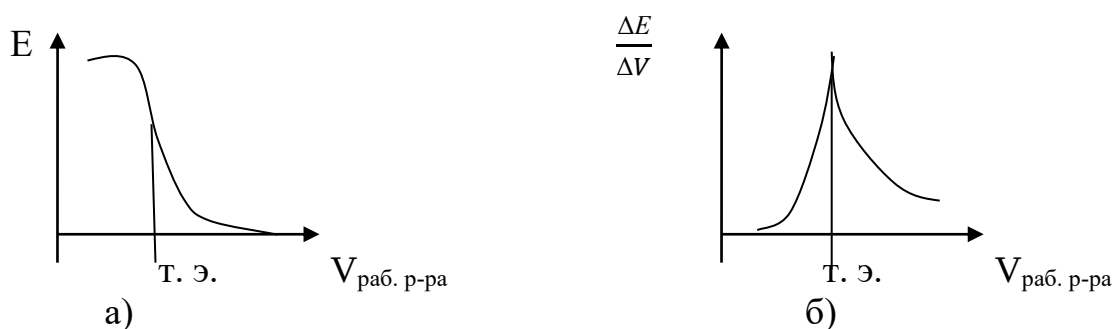
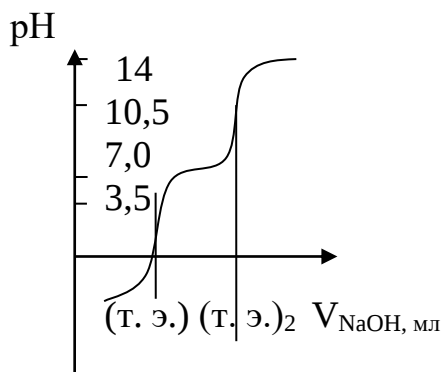


Рис. 4.3. Кривые потенциометрического титрования:
а) интегральная кривая; б) дифференциальная кривая

Скачок на кривой титрования появляется тогда, когда меняется природа потенциалопределяющего иона.

Пример. Для изготовления жаростойких бетонов применяются шлаки, в которых содержатся алюмофосфаты. Соответствующей обработкой пробы фосфаты превращают в фосфорную кислоту, которая титруется ступенчато.



Фиксирование двух точек эквивалентности позволяет определить содержание моно-, двух- и трёхзамещённых фосфатов, т. е. ионов — H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Это важно, т. к. ионы H_2PO_4^- образуют растворимые соли кальция, магния, железа, что вредно для бетонов.

Преимущества потенциометрического титрования по сравнению с обычным состоит в том, что можно титровать окрашенные и мутные растворы, достаточно легко определяются несколько веществ в смеси (несколько скачков титрования).

Потенциометрическое титрование дает возможность осуществлять автоматический контроль производства, т. к. информация поступает в виде электрического сигнала. Кроме того, исключена субъективная ошибка в определении точки эквивалентности.

Лабораторная работа № 8

Прямая потенциометрия.

Определение pH раствора водной вытяжки цементного камня с использованием стеклянного электрода

Цель работы

Усвоить метод прямой потенциометрии для исследования состава и свойств строительных материалов.

Овладеть техникой подготовки водных вытяжек и измерения их pH.

Изучение зависимости pH водных вытяжек из камня строительных материалов от степени измельчения, времени настаивания.

Теоретическая часть

Согласно пункту 4.1 данного учебного пособия разберите примеры, где используется прямая потенциометрия.

Пример 1. Рассчитайте содержание гидроксида кальция (г/л) в водной вытяжке гипсового камня, если после 90 мин настаивания навески 2 г в 50 мл воды значение pH водной вытяжки составляет 8,8.

Решение. Щелочная среда в водной вытяжке гипсового камня обусловлена наличием гидроксида кальция, который диссоциирует

$\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$. Так как $\text{pH} = 8,8$, то $C_{\text{H}^+} = 10^{-8,8}$ моль/л и поскольку $C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} = 10^{-14}$, то $C_{\text{OH}^-} = 10^{-5,2}$ моль/л.

В соответствии с уравнением диссоциации концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в два раза меньше концентрации ионов OH^- и составляет $C_{\text{м}} (\text{Ca}(\text{OH})_2) = 0,5 \cdot 10^{-5,2}$ моль/л, масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в 1л составляет

$m \text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,5 \cdot 10^{-5,2} \text{ моль/л} \cdot 74 \text{ г/моль} = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ г/л}$.

Пример 2. Определите содержание фосфатов в пересчете на P_2O_5 в исходном сырье для изготовления жаростойкого бетона, если после растворения и соответствующей обработки 1,1022 г сырья на потенциометрическое титрование 1/10 части пробы израсходовано 7,8 мл раствора NaOH с молярной концентрацией эквивалента 0,0983 моль/л.

Решение. Масса определяемого вещества в анализируемой пробе вычисляется через титр по определяемому веществу по формуле

$$m(P_2O_5) = \frac{C_{\text{э}}(NaOH) \cdot M_{\text{э}}(P_2O_5)}{1000} \cdot V(NaOH) \cdot 10.$$

$$M(P_2O_5) = 142 \text{ г/моль}; M_{\text{э}}(P_2O_5) = 142:10 = 14,2 \text{ г/моль}.$$

$$m(P_2O_5) = \frac{0,0983 \cdot 14,2}{1000} \cdot 7,8 \cdot 10 = 0,1088 (\text{г}).$$

$$\text{Массовая доля } P_2O_5 \text{ в исходном сырье } \omega(P_2O_5) = \frac{0,1088}{1,1022} \cdot 100\% = 9,87\%.$$

Посуда, приборы, реактивы

Иономер И-160, весы теххимические. Стаканы, мерный цилиндр, стеклянные палочки. Растворы буферные со значением pH 6,86 и 9,18. Персональный компьютер, принтер.

Порядок выполнения работы

Измельчите камень строительного материала, просейте на ситах и загрузите в подготовленные емкости.

Под руководством лаборанта настройте и подготовьте к лабораторной работе иономер И-160. Включите прибор в сеть (включатель сетевого питания находится на задней панели прибора) и прогрейте 30 мин. На цифровом дисплее появляется изображение (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Изображение цифрового дисплея иономера И-160:

- 1 – цифровой дисплей; 2 – органы выбора режима измерения;
3 – органы управления

Режим - переход от одного режима работы к другому (измерение, калибровка, контроль).

Ввод – подтверждение произведенных действий.

Настройка прибора

Если после включения иономера картинка на цифровом дисплее отличается от приведенной на рис. 4.4, клавишей *Режим* выделите *измерение* и нажмите клавишу *Ввод*, подтвердите выбор.

Клавишей ① выделите зону *температур T_R* , нажать *Ввод*, клавишей ③ или ④ установить температуру, соответствующую показанию термометра в лаборатории и нажать *Ввод*.

Клавишей ① выделите вид измеряемого иона, выберите H^+ клавишей ③ и нажмите *Ввод*.

Выделите клавишей ① единицы измерения, клавишей ④ найдите $ра$ и нажмите *Ввод*.

Калибровка прибора

Выделите область *калибровка* клавишей *Режим* и нажмите *Ввод*.

Выберите электродную систему. Выделите слово *Нормированная*, нажмите клавишу *Ввод*.

На экране появляется значение изопотенциальной точки $pH_u=07,000$, нажмите *Ввод*.

На экране появляется значение изопотенциальной точки E_u , нажмите *Ввод*.

На экране появляется команда *поместите электрод в первый раствор*. Погрузите электроды в первый калибровочный раствор (не забудьте снять пробку с хлорсеребряного электрода). Нажмите *Ввод* и полученное значение pH сравните с табличным значением (табл. 4.1), обращая внимание на температуру. Если требуется корректировка цифровых значений – сделайте её с помощью клавиш ③ и ④. Нажмите *Ввод*.

Таблица 4.1

Значения pH буферных растворов

Температура, $^{\circ}C$	pH буферных растворов			
15	1,672	3,999	6,900	9,276
20	1,675	4,002	6,881	9,225
25	1,679	4,008	6,865	9,180

На экране появляется команда *поместите электрод во второй раствор*. Выполните её, действуя аналогично пункту 2.4. Нажмите *Ввод*.

На экране высвечивается команда *нагреть/охладить второй раствор*. На этом калибровку прекратить.

Выделите клавишей *Режим* слово *закончить*, нажмите *Ввод*. Прибор переходит в режим *измерение*.

Измерение pH растворов

Электроды предварительно промойте дистиллированной водой и высушите фильтровальной бумагой, затем опустите в исследуемый раствор и спустя 3 мин запишите показания прибора.

После окончания работы электроды поместите в дистиллированную воду и закройте хлорсеребряный электрод пробкой. Ионномер выключите.

Взвесьте на теххимических весах навески измельченного камня строительных материалов и поместите их в стаканы емкостью 100...150 мл. Затем отметьте по часам время начала эксперимента и с интервалом в три минуты залийте навески 50 мл воды, отмеренные цилиндром; сразу же тщательно перемешайте стеклянной палочкой.

В дальнейшем каждую пробу перемешивайте за 2 мин до измерения pH.

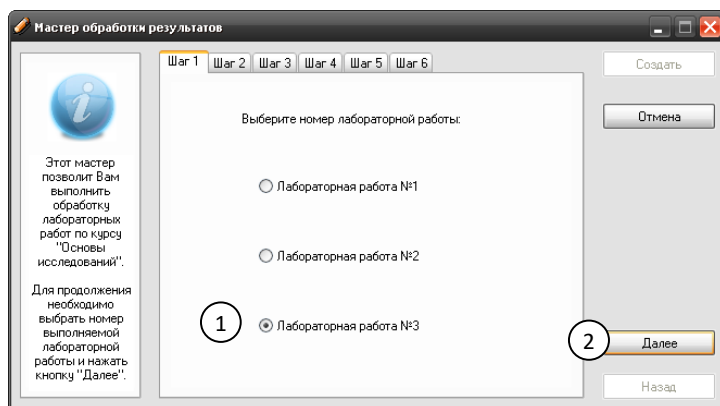
Жидкая фаза суспензии, содержащая составляющие камня строительного материала, способные растворяться, является водной вытяжкой.

Проведите измерение pH каждой пробы через 15, 30, 45, 60, 75 и 90 мин после её приготовления. Результаты измерения запишите в рабочую тетрадь.

Напишите реакции гидратации минералов вяжущего, на котором изготовлен исследуемый строительный материал. Объясните, какие из продуктов гидратации обуславливают полученное значение pH.

Подготовьте к работе принтер и запустите с рабочего стола Windows программу "Обработка результатов исследования". На экране появится Мастер обработки результатов; строго следуйте его указаниям.

Шаг 1. Выбор номера выполняемой лабораторной работы



- 1) Выберите «Лабораторная работа №3».
- 2) Нажмите кнопку «Далее» для перехода к следующему шагу. Нажмите кнопку «Отмена» если необходимо завершить работу с программой.

Шаг 2. Ввод данных об исполнителях работы

- 1) Заполните поля: «группа», «подгруппа» и «Дата выполнения».
- 2) Нажмите кнопку «Далее» для перехода к следующему шагу. Нажмите кнопку «Назад» если необходимо вернуться к предыдущему.

Шаг 3. Определение концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в водных вытяжках цементного камня

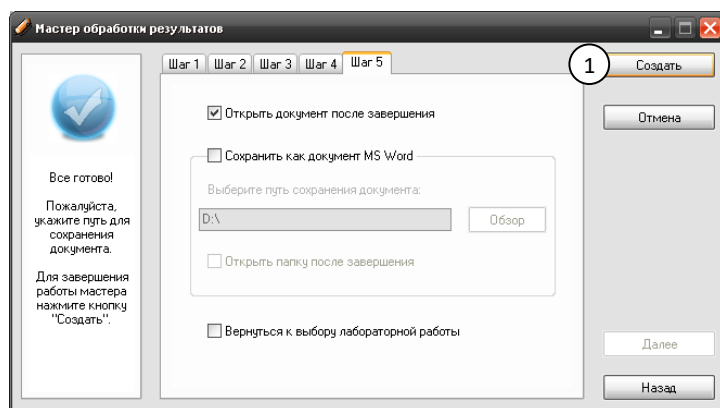
Ср. размер частиц, мм	Через 15 мин	Через 30 мин	Через 45 мин	Через 60 мин	Через 75 мин	Через 90 мин
0.16						
0.32						
0.63						
1.25						

- 1) Введите значение массы навески.
- 2) Введите в таблицу для проб с заданным средним размером частиц (0,16; 0,32; 0,63; 1,25 мм) значения pH, измеренные через 15, 30, 45, 60, 75 и 90 мин после приготовления проб (время настаивания).
- 3) Нажмите кнопку «Далее» для перехода к следующему шагу.

Шаг 4. Проверка введенных данных

- 1) Внимательно проверьте введенные Вами данные.
- 2) Нажмите кнопку «Далее» для перехода к следующему шагу. Нажмите кнопку «Назад» если необходимо вернуться для внесения изменений.

Шаг 5. Завершающий этап работы Мастера



1) Нажмите кнопку «Создать» для завершения работы Мастера и открытия документа. Нажмите кнопку «Отмена» если необходимо завершить работу с программой без создания документа. Нажмите кнопку «Назад» если необходимо вернуться к предыдущему шагу.

После нажатия кнопки «Создать» и завершения работы Мастера на экране появится документ Microsoft Word с результатами выполнения программы. Для вывода полученного документа на печать в меню Microsoft Word выберите «Файл» → «Печать».

По завершении работы закройте документ (на запрос «Сохранить изменения ...» выберите «Нет»). Вложите полученные результаты в рабочую тетрадь.

Выводы

Установите, как изменяется рН водной вытяжки с уменьшением среднего размера частиц (увеличением степени дисперсности) и с увеличением времени настаивания.

При каких степенях измельчения получаются более стабильные результаты?

4.2. Кулонометрический анализ

Кулонометрические методы основаны на определении количества электричества, которое расходуется в электрохимической реакции. Основные законы электролиза установлены Фарадеем:

- количество вещества, выделившееся при электролизе, пропорционально количеству электричества, прошедшего через раствор;
- при прохождении через раствор одного и того же количества электричества на электродах выделяется одно и то же количество эквивалентов вещества.

Эти законы выражаются общей формулой:

$$m = \frac{QM}{n \cdot 96500} = \frac{It}{n \cdot 96500} M,$$

где m - масса вещества, выделившегося при электролизе или вступившего в электрохимическую реакцию; Q - количество электричества; M - молярная масса эквивалента вещества; I - сила тока; t - время электролиза; 96500 Кл/моль - постоянная Фарадея, т.е. количество электричества, которое требуется для

выделения 1 моль эквивалента вещества, n – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Различают два основных вида кулонометрических определений – прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В методах *прямой кулонометрии* электрохимическому превращению непосредственно в кулонометрической ячейке подвергается анализируемое вещество. В методе *кулонометрического титрования* электролизу подвергается вспомогательное вещество, а еще продукт электролиза – титрант – реагирует с определяемым веществом. Кулонометрические определения могут проводиться при постоянном потенциале (*потенциостатическая кулонометрия*) и при постоянной силе тока (*амперостатическая кулонометрия*). В прямой кулонометрии широко применяют потенциостатические методы, массу определяемого вещества рассчитывают по приведенной выше формуле.

В методе кулонометрического титрования используют установки с постоянной силой тока. Кулонометрическое титрование в значительной степени сохраняет аналогию с другими титриметрическими методами. Основное различие относится к приготовлению титранта. В обычных титриметрических методах его готовят заранее по точной навеске или стандартизируют по специальным установочным веществам, а в методах кулонометрического титрования титрант генерируется электрохимическим методом. Так как титрант генерируется в количестве, точно эквивалентном содержанию анализируемого вещества, то по количеству электричества, израсходованного на генерацию титранта, можно рассчитать содержание определяемого вещества.

Титрант для кулонометрического титрования получают на генераторном электроде в результате электрохимической реакции с участием растворителя (например, в результате восстановления воды до OH^-), материала электрода (например, в результате окисления Ag до Ag(I)) или вспомогательного реагента (например, в результате окисления I^- до I_2). В последнем случае 100 %-ный выход по току (непременное условие получения правильных результатов) обеспечивают введением большого избытка вспомогательного реагента. Для индикации конечной точки титрования пригодны как инструментальные методы (потенциометрия, амперометрия), так и визуальные способы, применяемые в титриметрии.

При выполнении кулонометрических определений необходимо соблюдать следующие общие условия:

- электрохимическое превращение вещества должно протекать со 100 %ным выходом по току, т.е. побочные электрохимические реакции должны отсутствовать;
- следует точно фиксировать момент завершения электрохимической реакции (прямая кулонометрия) или химической реакции;
- необходимо установление количества электричества, затраченного на электродную реакцию.

Кулонометрическое титрование имеет некоторые преимущества перед обычными титриметрическими методами. Наиболее существенным достоинством кулонометрического титрования является то, что рабочий раствор не готовят и не стандартизируют: титрант генерируется электрохимически непосредственно в присутствии анализируемого вещества и в количестве, необходимом только для данного титрования. Это позволяет использовать для титрования малоустойчивые или легколетучие вещества. Регулируя силу тока, можно точно дозировать очень небольшое количество титранта.

Метод кулонометрического титрования характеризуется высокой чувствительностью и точностью (0,1 – 0,05 %), позволяя прямым титрованием определять вещества в растворе при концентрации до 10^{-6} моль/л, что намного превышает возможности других титриметрических методов. Достоинствами кулонометрического титрования являются также универсальность метода приготовления титранта (один и тот же источник тока можно использовать для генерирования различных титрантов) и возможность легкой автоматизации процесса титрования.

4.2.1. Установка для кулонометрического титрования

Установка для кулонометрического титрования при постоянной силе тока содержит следующие основные узлы: 1) источник постоянного тока; 2) устройство для определения количества электричества; 3) электролитическую ячейку с генераторным электродом; 4) индикаторную систему для определения конца титрования; 5) хронометр для определения продолжительности электролиза. Источником постоянного тока служат универсальные источники питания (УИП-1, УИП-2) или потенциостаты (П-5848, П-5827М). Источник тока должен обеспечивать постоянство тока в генераторной цепи.

Многообразные конструкции ячеек для кулонометрического титрования можно свести к двум типам: ячейки с *внутренней генерацией* и ячейки с *внешней генерацией* титранта. Значительно чаще применяют ячейки первого типа, общий вид которой приведен на рис. 4.5.

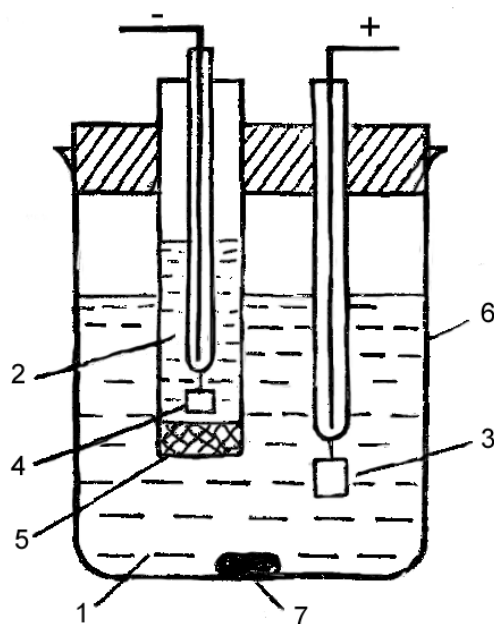


Рис. 4.5. Ячейка для кулонометрического титрования:

1 – анодное пространство (исследуемый раствор); 2 – катодное пространство (фоновый электролит); 3 – анод (+) рабочий электрод, генерирующий титрант; 4 – катод (-) вспомогательный электрод; 5 – стеклянный фильтр; 6 – корпус ячейки; 7 – магнитная мешалка

Для кулонометрического титрования требуются два электрода – рабочий генераторный (3) и вспомогательный (4). Рабочим называют электрод, расположенный в электродном пространстве, содержащем определяемое вещество. Генераторные электроды изготавливают из платины, золота, серебра, амальгамы, ртути, графита. В качестве вспомогательных применяют электроды из благородных металлов. Вспомогательный электрод изолируют в отдельной камере, например, стеклянной трубке, в нижнюю часть которой впаяна пористая стеклянная диафрагма (5). Иногда вспомогательный электрод помещают в отдельную ячейку (стакан), которая соединяется с рабочей ячейкой электролитическим ключом.

Для индикации конечной точки титрования (к.т.т.) наиболее часто используют амперометрический и потенциометрический методы. В ячейку вводят индикаторные электроды: два платиновых электрода (при амперометрической индикации) или платиновый и каломельный электроды (при потенциометрической индикации). Иногда для определения к.т.т. используют фотометрический метод, помещая ячейку в кюветное отделение фотоэлектроколориметра и измеряя светопоглощение в ходе титрования. Конец титрования может быть установлен визуально, например по появлению окраски раствора, вызванной избытком титранта. Типичная установка для кулонометрического титрования с визуальной индикацией к.т.т. представлена на рис. 4.6.

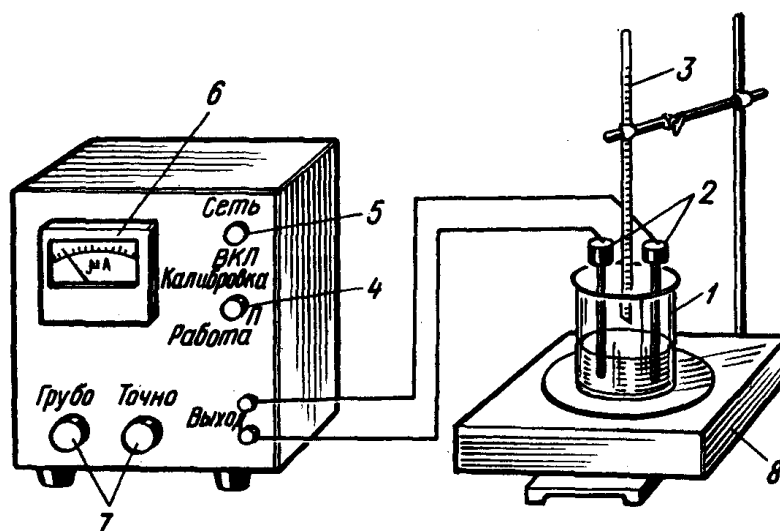


Рис. 4.6. Установка для кулонометрического титрования тиосульфата натрия электрогенерированным иодом:

1 – ячейка для титрования; 2 – электроды; 3 – бюретка; 4 – переключатель рода работы; 5 – тумблер включения прибора в сеть; 6 – миллиамперметр; 7 – ручки регулировки тока; 8 – магнитная мешалка

4.3. Кондуктометрические методы анализа

Кондуктометрический метод основан на изменении электрической проводимости растворов в зависимости от концентрации присутствующих заряженных частиц. Объекты анализа – растворы электролитов. Аналитический сигнал – электрическая проводимость.

Электрическая проводимость (электропроводность, Ом^{-1} или См (сименс)) – способность веществ проводить электрический ток под действием внешнего источника электрического поля; величина, обратная электрическому сопротивлению: $L=1/R$, где R – сопротивление раствора, Ом . Различают удельную и молярную электропроводность.

Удельная электропроводность – проводимость 1 мл раствора, помещенного между двумя электродами, с площадью поперечного сечения 1 см^2 и расстояние между которыми 1 см, обозначается κ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ или $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$). Удельная электропроводность зависит от концентрации раствора, заряда ионов, скорости их движения, температуры раствора и природы растворителя.

Молярная электропроводность – проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества, помещенного между двумя параллельными электродами с площадью поперечного сечения 1 см^2 , расстояние между которыми 1 см. Обозначается λ ($\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$). Зависимость между удельной и молярной электропроводностью выражается уравнением

$$\lambda = \kappa \cdot 1000/c,$$

•



По способу выполнения анализа различают прямую кондуктометрию и косвенную (кондуктометрическое титрование).

4.3.1. Прямая кондуктометрия

Прямая кондуктометрия – метод, основанный на непосредственной зависимости удельной электропроводности от концентрации ионов в растворе. Методом градуировочного графика определяют концентрацию индивидуальных веществ в разбавленных растворах, где сохраняется линейная зависимости удельной электропроводности κ от концентрации.

Метод обладает высокой точностью, но не является селективным, так как электропроводность – аддитивная величина (является суммой электропроводностей всех присутствующих в растворе ионов), поэтому даже незначительные примеси искажают результаты анализа.

4.3.2. Кондуктометрическое титрование

Кондуктометрическое титрование – метод анализа, в котором точка эквивалентности устанавливается по резкому изменению электропроводности в процессе титрования раствора одного электролита раствором другого. Применение титранта, способного взаимодействовать только с определяемым ионом, позволяет повысить селективность метода. Точку эквивалентности находят с помощью кривых титрования $\kappa = f(V)$. Вид кривой титрования зависит от природы взаимодействующих электролитов, подвижности ионов, входящих в состав раствора.

В методе применяют четыре типа химических реакций: кислотно-основного, окислительно-восстановительного взаимодействия, комплексообразования и осаждения.

Сущность метода состоит в следующем. В стакан наливают определенный объем исследуемого раствора и погружают в него датчик для кондуктометрических измерений. К исследуемому раствору из бюретки небольшими порциями добавляют титрант, измеряя электропроводность раствора L . Строят график зависимости L от объема добавленного титранта – кривую кондуктометрического титрования (рис. 4.9). На кривой наблюдается перегиб, отвечающий точке эквивалентности.

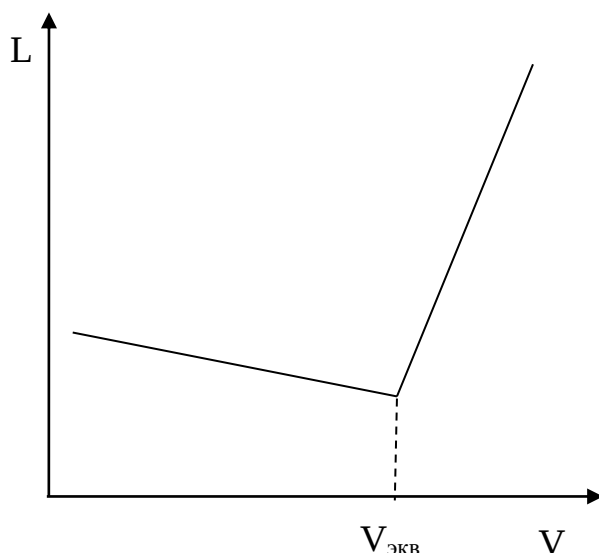
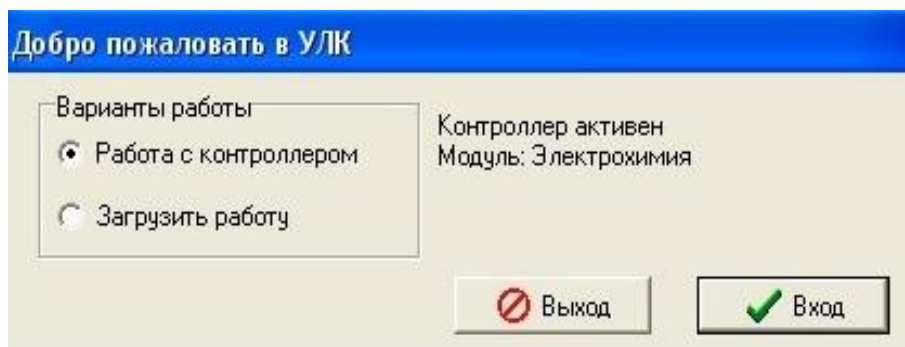


Рис. 4.9. Кривая кондуктометрического титрования

Метод кондуктометрического титрования успешно применяется для анализа мутных и окрашенных растворов, при титровании которых невозможно точно зафиксировать изменение окраски в точке эквивалентности. При этом раствор нельзя перетитровать, как при индикаторном титровании.

Выполнение кондуктометрических измерений с помощью учебно-лабораторного комплекса «Химия»

1. Штекер модуля «Электрохимия» подключите к контроллеру к соответствующему разъему. Универсальный контроллер подключите к персональному компьютеру через СОМ-порт с помощью специального соединительного шнура и к сети переменного тока.
2. Электроды датчика для кондуктометрических измерений подключите к разъемам **I, R** модуля без учета полярности.
3. Включите компьютер, затем тумблером «Сеть», расположенным на левой боковой панели, включите контроллер.
4. При включенном контроллере запустите программу управления УЛК «Химия» — `elsms2.exe`.
5. В появившемся окне «Добро пожаловать в УЛК» выберите вариант работы — «Работа с контроллером». При правильно подсоединенном модуле и контроллере справа должны быть надписи: «Контроллер активен» и ниже «Модуль: Электрохимия». Затем войдите в программу управления УЛК путем нажатия кнопки «Вход». В режиме «Загрузить работу» можно обрабатывать полученные ранее экспериментальные данные.



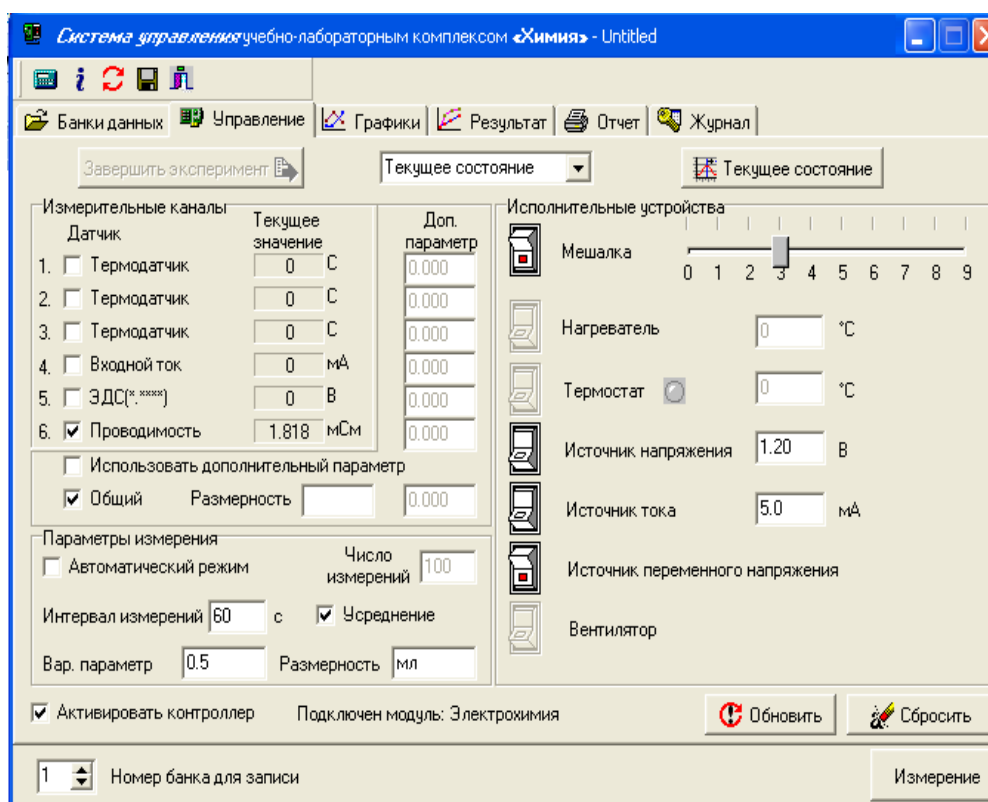
6. В окне управления программой в группе элементов «Измерительные каналы» установите галочки напротив датчика 6 «Проводимость».

7. В группе элементов «Исполнительные устройства» путем нажатия соответствующих кнопок **включите источник переменного напряжения** и мешалку, предварительно установив интенсивность перемешивания (например, 3). При этом в столбце «Текущие значения» появятся текущие значения проводимости.

8. В группе элементов «Параметры измерения» отключите пункт «Автоматический режим» (снимите галочку).

Настройте параметры одиночного измерения: в поле «Интервал измерений» выставите значение «60» и поставьте галочку у пункта «Усреднение».

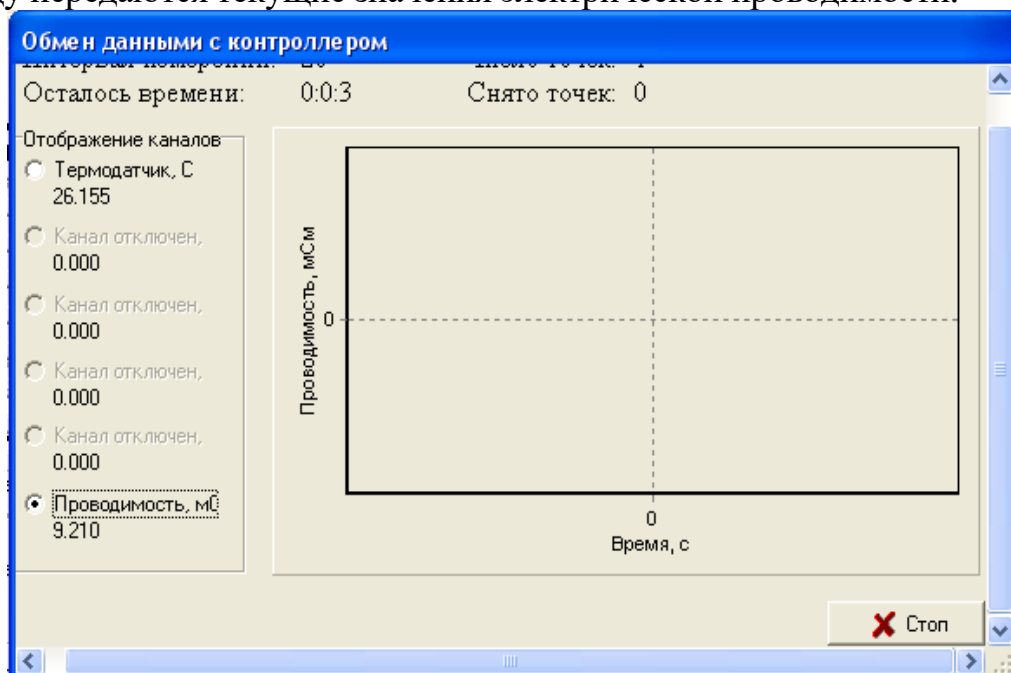
В соответствующих полях введите значения варьируемого параметра, то есть объем прибавляемого титранта (0.5) и его размерность (мл).



9. После этого произведите измерения значения проводимости и темпера-

туры исследуемого раствора путем нажатия кнопки «Измерение» (если будет введено значение концентрации повторно, то появится окно с предупреждением, с помощью которого можно заменить соответствующую точку, либо ввести другое значение концентрации).

10. Появится окно состояния измерения — «Обмен данными с контроллером». Одновременно программа перейдет к окну первичных графиков, где будут отображаться результаты текущих измерений. Во время измерения на график и в таблицу передаются текущие значения электрической проводимости.

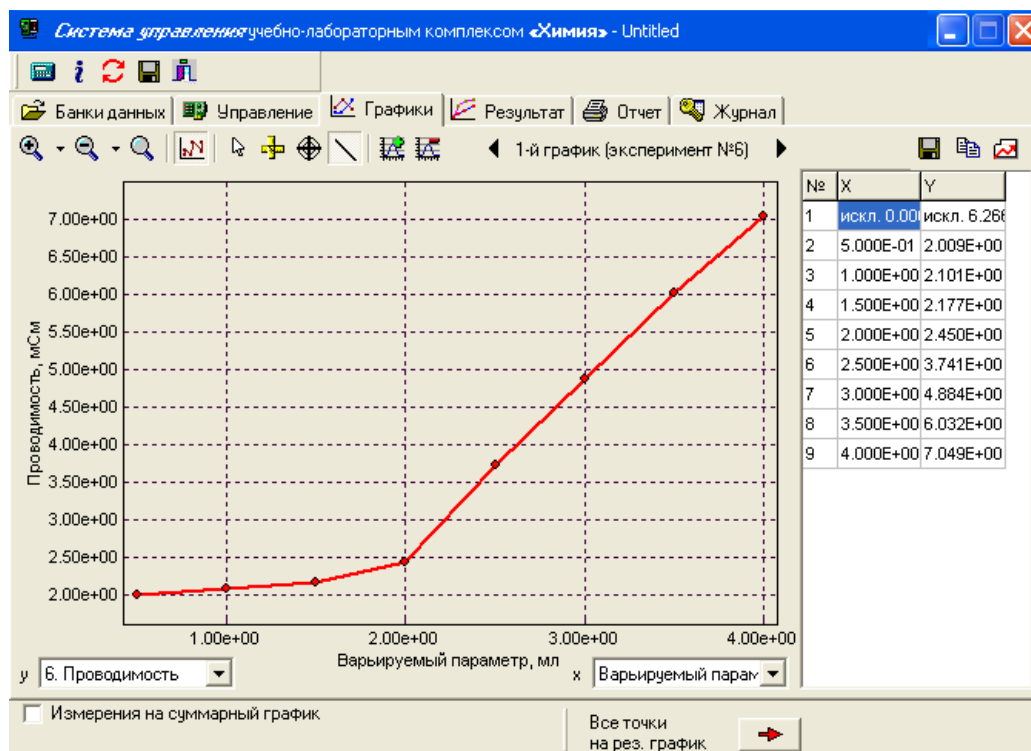


После проведения измерения текущий эксперимент будет дополнен результатом измерения.

11. Для продолжения проведения работы произведите добавку очередной порции титранта и продолжите выполнение работы согласно пп. 8-10.

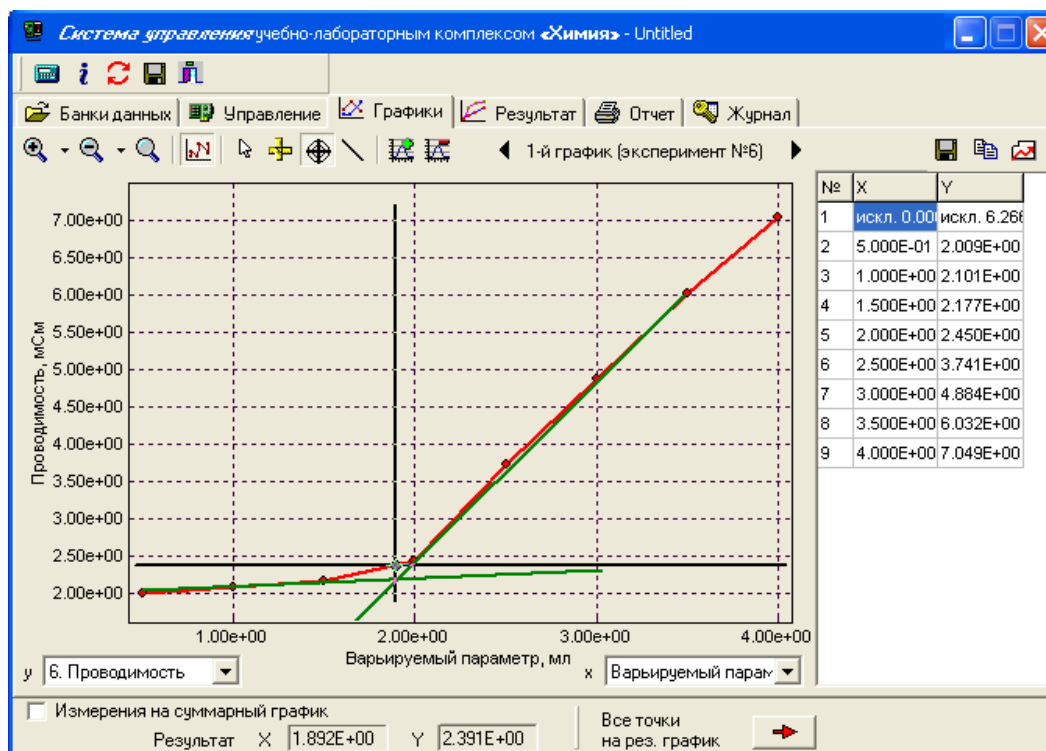
12. После проведения всех измерений передайте на график и в таблицу полученные значения проводимости исследуемого раствора. Для этого перейдите в окно «Графики» и нажмите кнопку . В появившемся окне «Выберите каналы» выбрать для оси абсцисс (X) «Варьируемый параметр», а для оси ординат (Y) – «6. Проводимость».

13. Появится график с точками (кривая кондуктометрического титрования) и таблица. Выпадающие точки можно исключить, нажав соответствующую строку в таблице или путем нажатия левой кнопки мышки на соответствующую точку. Включить исключенную точку можно повторным нажатием левой кнопки мышки.



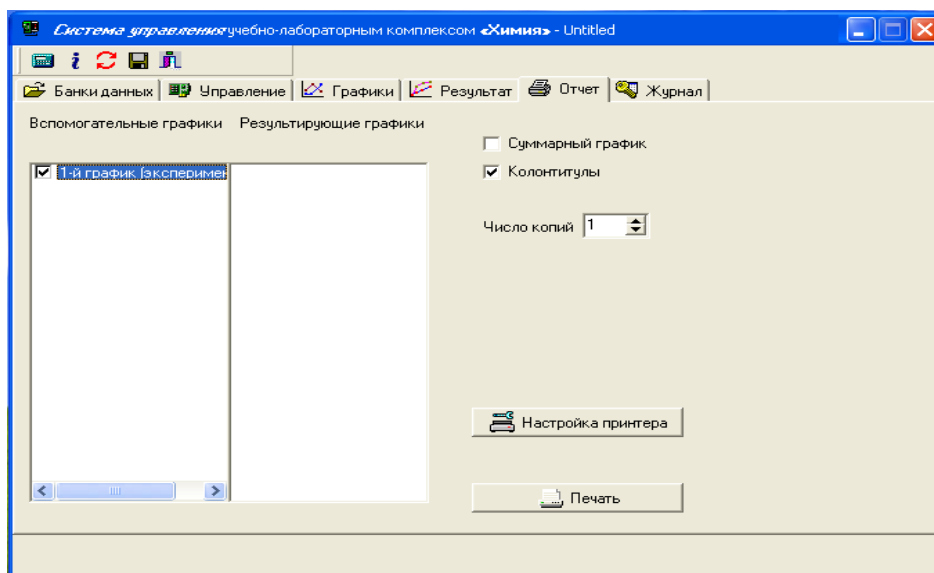
14. Определите на графике точку перегиба (эквивалентности). Нажмите кнопку «прицел» левой кнопкой «мыши» (), подведите курсор к точке, зафиксируйте повторным нажатием левой кнопки «мыши». Появится результат с координатами X и Y.

Если точку эквивалентности определить затруднительно, следует экстраполировать ветви кривой кондуктометрического титрования и определить точку их пересечения. Для этого нажмите кнопку «прямая линия» () левой кнопкой «мыши», подвести курсор к соответствующей точке графика и, нажав левую клавишу «мыши», установите начальную точку линии. Зафиксировать линию нужно повторным нажатием кнопки (отменить — правой кнопкой «мыши»). Таким образом, экстраполировать обе ветви кривой. Нажмите кнопку «прицел» () и подведите курсор к точке на кондуктометрической кривой, соответствующей точке пересечения полученных прямых. Проведенные линии можно убрать, используя соответствующие режимы: в режиме «прямая линия» подведите курсор к линии и нажмите правую кнопку «мыши», аналогично действуйте в режиме «прицел».



15. Таблицу можно сохранить в отдельный файл с расширением .txt, нажав кнопку «Сохранение»  над таблицей в окне «Графики». Для сохранения в другом формате необходимо скопировать таблицу в буфер обмена, нажав кнопку  над таблицей, и вставить в нужный файл в формате Word или Excel. Также можно скопировать в буфер обмена график, нажав кнопку .

16. График может быть распечатан на принтере с сохранением выбранного масштаба и элементов оформления. Для этого необходимо перейти в окно «Отчет» и выбрать требуемый для печати график или графики, предварительно отключив окно «Суммарный график».



Лабораторная работа № 9

Кондуктометрическое определение гидрокарбонат-ионов

Цель работы

Определить концентрацию гидрокарбонат-ионов (временную жесткость воды) методом кондуктометрического титрования.

Теоретическая часть

Наличие растворимых гидрокарбонатов кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ в воде обуславливают ее временную жесткость.

Обычно при оценке временной жесткости воды используют метод титрования воды кислотой. Метод определения основан на реакции



При добавлении соляной кислоты HCl (титранта) к воде гидрокарбонат-ионы HCO_3^- , обуславливающие временную жесткость, связываются ионами водорода H^+ в слабый электролит H_2CO_3 . Хотя взамен связываемых гидрокарбонат-ионов в растворе появляется эквивалентное количество ионов Cl^- , электропроводность раствора до точки эквивалентности несколько снижается. Появление в растворе избытка H^+ и Cl^- приводит к резкому возрастанию электропроводности (рис. 4.9). Точка перегиба на кривой кондуктометрического титрования соответствует эквивалентному объему добавленной соляной кислоты $V_{\text{экв}}(\text{HCl})$.

Зная эквивалентный объем добавленной соляной кислоты $V_{\text{экв}}(\text{HCl})$, можно рассчитать значение концентрации гидрокарбонат-ионов $c(\text{HCO}_3^-)$ по формуле

$$c(\text{HCO}_3^-) \cdot V(\text{HCO}_3^-) = c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{HCl}),$$

где $V(\text{HCO}_3^-)$ – объем воды, взятой для исследования, $c(\text{HCl})$ – концентрация титранта – соляной кислоты.

Посуда, приборы, реактивы

Учебно-лабораторный комплекс «Химия» в комплектации: компьютер, универсальный контроллер (рис. 4.7, б), модуль «Электрохимия» (рис. 4.7, а) в комплекте с одним стаканом на 50 мл и датчиком для кондуктометрических измерений (рис. 4.8); раствор соляной кислоты с концентрацией 0,1 или 0,01 моль/л, отстоявшаяся водопроводная или природная вода, бюретка для титрования, пипетки на 20 мл, лабораторная посуда.

Порядок выполнения работы

В стакан на 50 мл с датчиком для кондуктометрических измерений, отмытым дистиллированной водой, налейте пипеткой 20 мл исследуемой воды и измерьте ее электропроводность L .

К исследуемой воде последовательно с шагом 0,5 мл добавляйте из бюретки 5-10 мл 0,1 М раствор соляной кислоты и измеряйте электропроводность. Если вода мягкая, используйте 0,01 М раствор соляной кислоты.

Постройте график зависимости электропроводности раствора L от объема титранта $V(\text{HCl})$. Определите точку эквивалентности $V_{\text{экв}}(\text{HCl})$.

Рассчитайте концентрацию гидрокарбонат-ионов $c(\text{HCO}_3^-)$ по формуле

$$c(\text{HCO}_3^-) \cdot V(\text{HCO}_3^-) = c(\text{HCl}) \cdot V_{\text{экв}}(\text{HCl}),$$

где $V(\text{HCO}_3^-)$ – объем воды, взятой для исследования, мл;

$V_{\text{экв}}(\text{HCl})$ – объем кислоты, пошедшей на титрование до точки эквивалентности, мл;

$c(\text{HCl})$ – концентрация соляной кислоты, моль/л;

$c(\text{HCO}_3^-)$ – искомая концентрация гидрокарбонат-ионов, моль/л.

Рассчитайте временную жесткость

$$Ж = c(\text{HCO}_3^-) \cdot 1000, \text{ ммоль/л.}$$

Вывод

Укажите концентрацию гидрокарбонат-ионов в воде и проведите оценку воды по ее временной жесткости.

Вопросы для самоподготовки по теме «Электрохимические методы анализа»

1. Потенциометрический метод исследования, его сущность и применение для исследования строительных материалов и изделий из них.
2. Электродные потенциалы и их определение.
3. Система электродов в потенциометрии: электроды сравнения и индикаторные электроды.
4. Методы проведения потенциометрического анализа.
5. Кондуктометрический метод исследования.
6. Прямая кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.

Перечень задач для самоподготовки по теме «Электрохимические методы анализа»

1. Рассчитайте изменение содержания гидроксида кальция в водных вытяжках цементного камня на основании измерения рН. Решение представьте графически и в виде табл. 4.2.

Таблица 4.2

*Зависимость величины рН и содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в водной вытяжке
цементного камня в зависимости от степени его измельчения
и времени настаивания*

Навеска, г	Средний диаметр частиц, мм	Значение рН через мин			Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, г/л через мин		
		15	30	60	15	30	60
0,5	0,16	10,5	12,0	12,2			
	0,32	10,3	11,8	12,0			
	0,63	9,5	10,2	10,8			

2. Рассчитайте содержание фосфатов в пересчете на P_2O_5 в сырьевых смесях, если навески сырья после соответствующей обработки оттитровывались потенциометрически щелочью, концентрация и объем которой указаны ниже.

<i>Навеска пробы, г</i>	<i>$C_{\text{щелочи}}$, моль/л</i>	<i>$V_{\text{щел.}}$, мл</i>
1,1082	0,0936	8,4

Глава 5

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография - метод разделения смесей газов, жидкостей, растворенных веществ путем сорбции в динамических условиях. В простейшем варианте разделение происходит при прохождении потока анализируемой смеси через

колонку, содержащую сорбент. Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси достигается их разделение по высоте сорбента при повторяющихся циклах сорбция-десорбция.

Классификация хроматографических методов. Известно несколько подходов к классификации методов хроматографии с использованием различных признаков:

- по средам, в которых проводится разделение (жидкостная, газожидкостная, газовая);
- по механизму разделения (молекулярная или адсорбционная, ионообменная, осадочная, комплексообразовательная, окислительно-восстановительная);
- по форме проведения процесса (колоночная, капиллярная, хроматография на бумаге и в тонком слое);
- по способу проведения процесса (фронтальная, вытеснительная, проывительная).

В табл. 5.1 хроматографические методы классифицированы по подвижным и неподвижным фазам, форме проведения процесса и механизму разделения.

Каждый хроматографический метод по мере развития сопровождался возникновением новых вариантов. Например, адсорбционная и распределительная хроматография осуществляются на колонках, фильтровальной бумаге, в тонком слое сорбента, нанесенном на стеклянную пластинку; колонки могут иметь различную форму и конструкцию. В зависимости от этих факторов различают следующие варианты: колоночная, хроматография на бумаге, хроматография в тонком слое.

Таблица 5.1

Классификация хроматографических методов

Методы хроматографии	Подвижная фаза	Неподвижная фаза	Форма проведения	Механизм разделения
Газоадсорбционная	газ	твердая	колонка	адсорбционный
Газожидкостная	газ	жидкость	колонка	распределительный
твердо-жидкостная	жидкость	твердая	колонка	адсорбционный
жидкостно-жидкостная	жидкость	жидкость	колонка	распределительный
ионообменная	жидкость	твердая	колонка	ионный обмен
Гель-хроматография	жидкость	жидкость	колонка	по размерам молекул
Хроматография в тонком слое	жидкость	твердая	тонкий слой	адсорбционный
Хроматография в тонком слое	жидкость	жидкость	тонкий слой	распределительный
Хроматография на бумаге	жидкость	жидкость	бумага	распределительный

5.1. Хроматографические параметры

В зависимости от контекста под хроматографией понимается наука, процесс или метод.

К основным хроматографическим параметрам относят нижеперечисленные понятия.

Хроматография – наука о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Хроматография – процесс дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц.

Хроматография – метод разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Аналит – определяемый компонент пробы, в случае аналитической жидкостной хроматографии – это определяемый сорбат.

Аналитическая хроматография - хроматография, используемая для качественного анализа смеси и (или) количественного определения отдельных компонентов смеси.

Время удерживания вещества, T_R – время пребывания исследуемого вещества в хроматографе.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – колоночная хроматография, в которой применяют сорбенты с размером частиц 3 - 10 мкм, в результате чего резко возрастает эффективность хроматографического разделения.

Мертвый объем, V_m – объем подвижной фазы ПФ между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения. Мертвый объем включает в себя свободный объем колонки, объемы устройства ввода пробы (дозатора), детектора, а также объемы коммуникаций между ними.

Модификатор – растворитель, входящий в состав ПФ, который для выбранного варианта жидкостной хроматографии обладает большей элюирующей силой, чем базовый растворитель (разбавитель).

Колонка – трубка, наполненная сорбентом, в объеме которого осуществляется хроматографическое разделение смеси веществ.

Константа распределения вещества, K_c – отношение объемных концентраций вещества (или определенной его формы) в неподвижной и подвижной фазах в условиях равновесия.

Коэффициент асимметрии A_s – отношение двух отрезков, образуемых на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее

пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика. При этом берется отношение «тыльного» отрезка к «фронтальному» (рис. 5.1).

$$A_S = A/V \quad (5.1)$$

Неподвижная фаза (НФ) – твердый сорбент, на котором осуществляется дифференцированное удерживание и разделение компонентов смеси.

Нормально-фазовая хроматография (НФХ) – жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза более полярна, чем подвижная.

Обращенно-фазовая хроматография – жидкостная хроматография, в которой неподвижная фаза менее полярна, чем подвижная. Это вариант распределительной жидкостной хроматографии, в котором используют сорбенты с привитыми неполярными группами и полярные ПФ.

Объем удерживания вещества, V_R – объем ПФ, затрачиваемой на элюирование пробы вещества. V_R определяют между точкой ввода пробы и точкой, при которой регистрируется максимум сигнала детектора.

Подвижная фаза (ПФ) – поток жидкости, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы. Этим термином обозначают так же одно- и многокомпонентные растворители, применяемые для создания потока жидкости.

Разрешение пиков, R_S – расстояние между максимумами выбранных соседних пиков, деленное на полусумму их ширин у основания (выраженных в одних и тех же единицах измерения)

$$R_S = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (W_{b1} + W_{b2}) \quad (5.2)$$

Разбавитель – базовый растворитель для выбранного варианта ЖХ, обладающий минимальной элюирующей силой среди компонентов, входящих в состав ПФ.

Свободный объем, V_o – часть объема колонки, не занятая сорбентом.

Селективность хроматографической системы – избирательность, способность к специфическим взаимодействиям подвижной и неподвижной фазы с молекулами сорбата, обладающими определенными структурными признаками, приводящая к разной скорости перемещения концентрационных зон индивидуальных компонентов.

Сорбат – вещество, удерживаемое сорбентом, компонент хроматографически разделяемой смеси.

Сорбент – твердое вещество, жидкость или их смеси, способные поглощать или удерживать растворенные вещества и используемые в хроматографии в качестве неподвижной фазы.

Хроматограмма – записанная во времени функция концентрации определяемых веществ в ПФ на выходе из колонки.

Хроматограмма – наглядное изображение результатов разделения компонентов исходной смеси в планарной хроматографической системе (в тонком слое сорбента, на бумаге и т.д.).

Хроматографическая система – совокупность несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз с развитой межфазной границей (поверхностью). По нашему мнению, в хроматографическую систему следуют включить и сорбат, так как при его отсутствии нет хроматографического процесса.

Хроматографический тракт – путь, по которому происходит перемещение ПФ от резервуара для элюента, через насос, дозатор, предколонку, колонку, детектор и приемник элюата, соединенных друг с другом посредством фитингов и капилляров.

Фактор удерживания (коэффициент емкости), k – безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению чистого объема удерживания к свободному объему колонки

$$k = V_N/V_0. \quad (5.3)$$

Фактор удерживания k можно определить как частное от деления массы вещества в НФ на массу вещества в ПФ

$$k = m_{НФ}/m_{ПФ} \quad (5.4)$$

Величина k связана с коэффициентом распределения K в данной системе (отношение концентраций сорбата в НФ к его концентрации в ПФ) и *свободной энергией сорбции ΔG*

$$k = K\beta = \beta e^{-(\Delta G/RT)}, \quad (5.5)$$

где β – фазовое отношение колонки.

Элюент – жидкость, используемая в качестве подвижной фазы.

Элюирующая сила (способность) – свойство подвижной фазы вступать в такие межмолекулярные взаимодействия с компонентами хроматографической системы, которые способствуют десорбции хроматографируемых соединений, более быстрому перемещению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей.

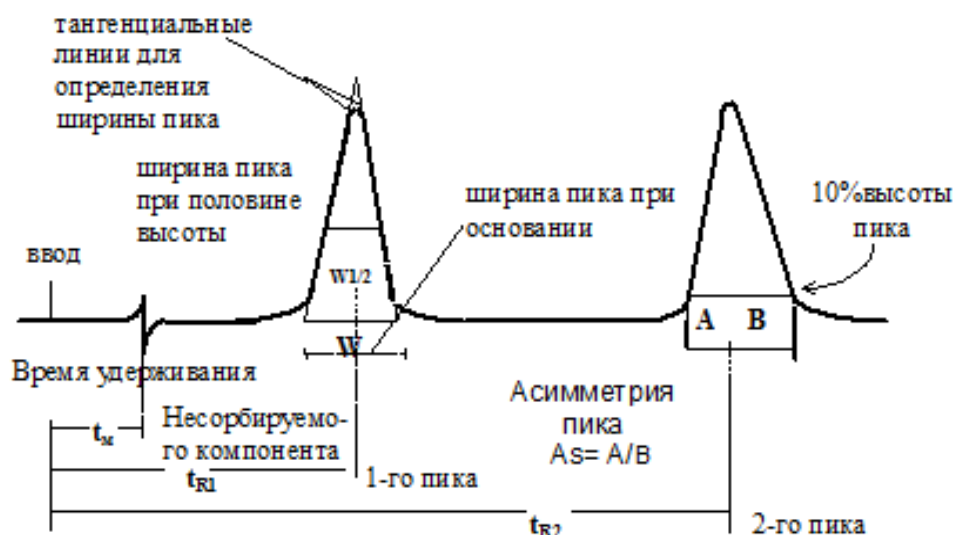


Рис. 5.1. Основные хроматографические параметры:

t_M – время удерживания несорбируемого соединения; t_{R1} и t_{R2} – абсолютные времена удерживания компонентов 1 и 2, t_{W1} и t_{W2} – ширина пика у основания, выраженная в единицах времени; A и B – отрезки, образуемые на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика

Элюотропный ряд – серия чистых или смешанных растворителей, приведенных в порядке возрастания их элюирующей способности в выбранной хроматографической системе.

5.2. Обработка хроматограмм

Качественный анализ (идентификацию) проводят следующими способами:

- по времени (или объему) удерживания, сравнивают времена удерживания идентифицируемого компонента и известного вещества, проанализированного в тех же условиях;
- при помощи веществ-тестеров; эталонный компонент, наличие которого предполагается в смеси, добавляют к пробе, увеличение соответствующих пиков указывает на присутствие того или иного компонента;
- по табличным данным: исследуемую смесь разделяют на колонке при условиях, указанных в справочной таблице, и на основе полученной хроматограммы идентифицируют отдельные компоненты.

Качественный анализ разделенной в хроматографической колонке смеси основан на характеристиках удерживания и других аналитических приемах. На выходе из колонки компоненты смеси проходят детектор в виде хроматограммы, которая является основой качественного и количественного анализа. Вымываемые из колонки компоненты могут быть направлены также в анализатор, где происходит детектирование химическим или физическим методами.

Время удерживания и пропорциональный ему удерживаемый объем служат основой идентификации, поскольку определяются свойствами системы сорбент - сорбат. Для качественной характеристики применяются абсолютные и относительные величины. Так, абсолютное время удерживания компонента t_M (время от ввода пробы до появления на хроматограмме максимума пика) при неизменных условиях (температура и давление газа-носителя) является постоянным, возможные изменения условий отражаются на величине t_M . Применение относительного времени удерживания исключает влияние случайных факторов и обеспечивает воспроизводимые результаты. При этом находят отношение абсолютного времени удерживания идентифицируемого вещества (стандарта) и полученного в одинаковых условиях.

Для качественного анализа часто применяют метод тестеров. Время удерживания отдельных соединений сравнивают со временем удерживания хроматографически чистых веществ при исследовании в тех же условиях. Сов-

падение времени удерживания анализируемого соединения и тестера свидетельствует об их идентичности.

Второй способ состоит в том, что предполагаемый компонент добавляют в исследуемую смесь при повторном анализе, при котором площадь хроматографического пика увеличивается.

В обоих способах для большей уверенности в получаемых результатах анализируют смесь на другой неподвижной фазе. Если при этом не наблюдаются различия во времени удерживания определяемого соединения и тестера, то эти вещества с большой вероятностью можно считать идентичными.

Количественная обработка хроматограмм основана на измерении площадей пиков или их высот при условии симметричности пиков. Для вычисления концентрации вещества в пробе применяют следующие методы.

Метод абсолютной градуировки. В идентичных условиях хроматографирования получают пики стандартных растворов известной концентрации. Строят график зависимости площади (или высоты) пика от количества введенного стандарта. Далее находят эти характеристики пиков в анализируемой смеси и по градуировочному графику вычисляют концентрацию вещества. В качестве стандарта можно применять любое хроматографически чистое вещество, отвечающее требованиям, предъявляемым к внутреннему стандарту в данных условиях. Этот метод наиболее пригоден для поточного анализа.

Метод внутреннего стандарта предусматривает введение в анализируемый образец известного количества эталонного соединения, хроматографирование полученной смеси и расчет по формуле:

$$W = \frac{Q_i}{Q_{cm}} \cdot r \cdot 100$$

где Q_i и Q_{ct} – параметры пиков анализируемого компонента и стандарта соответственно; r – отношение массы внутреннего стандарта к массе пробы.

В *методе внутренней нормализации* предполагается, что пики всех возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей (S) равна 100 %. Различия в чувствительности детектора к разным компонентам учитывается введением поправочных коэффициентов (K_i). Расчет ведут по формуле:

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

где n - число компонентов смеси, S - площадь хроматографического пика, K_i - поправочные коэффициенты для каждого i -компонента.

Степень разделения двух компонентов характеризуется критерием разделения R_s :

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (\Delta t_2 + \Delta t_1),$$

где t_{R2} и t_{R1} - время удерживания первого и второго компонентов; Δt_2 и Δt_1 - ширина у основания хроматографических пиков первого и второго компонентов.

Степень разделения зависит от эффективности разделения, которая характеризуется числом теоретических тарелок N :

$$N=16(t_R/\Delta t)^2, \quad N = L/H,$$

где L - длина колонки; H - высота, эквивалентная теоретической тарелке.

Вычисления R_s и N проводят по хроматограмме. Малая величина N и большая N - показатели высокой эффективности хроматографической колонки, то есть для быстрого установления равновесия между подвижной и неподвижной фазами адсорбент должен быть пористым и иметь частицы небольшого размера. Для уменьшения проскока элюента и устранения других факторов, приводящих к расширению хроматографических пиков, колонка должна быть достаточно длинной, равномерно и плотно упакованной: увеличение длины ведет к возрастанию числа теоретических тарелок, но одновременно повышает время разделения.

5.3. Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) - метод разделения и анализа сложных смесей, в котором подвижной фазой является жидкость. Метод ЖХ характеризуется более широким кругом анализируемых объектов, чем газовая хроматография, поскольку большинство веществ не обладает достаточной летучестью, многие неустойчивы при высоких температурах (особенно высокомолекулярные соединения) и разлагаются при переводе в газообразное состояние. В методе ЖХ разделение проводят, как правило, при комнатной температуре. Особенности различных вариантов ЖХ обусловлены физико-химическими свойствами жидкой подвижной фазы.

Большой выбор элюентов позволяет в широком диапазоне варьировать параметры удерживания и селективность хроматографической системы. Некоторые жидкостные хроматографы предусматривают применение градиентного элюирования. Селективность в методе ЖХ (в отличие от газовой хроматографии) определяется не одним, а двумя факторами - природой подвижной (элюент) и неподвижной (адсорбент или жидкость) фаз.

В классическом варианте ЖХ выполняется в стеклянной колонке длиной 1-2 м, заполненной сорбентом (размер частиц > 100 мкм). Микрошприцем вводят в хроматограф анализируемую пробу, которая перемещается в колонку непрерывным потоком элюента. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, продолжительность анализа значительна. Тем не менее, такой вариант ЖХ до настоящего времени достаточно широко применяется в лабораторной практике, поскольку не требует дорогостоящего оборудования.

Применение сорбентов с размерами зерен 10 - 30 мкм, поверхностно- и объемно-пористых сорбентов с размерами частиц 5-10 мкм, нагнетательных насосов и высокочувствительных детекторов обусловило переход от классической к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Наиболее интенсивное развитие ЖХ в научном и прикладном плане получила в последние 25 лет, с того момента как стал разрабатываться высокоэффективный вариант ЖХ, получивший название *высокоэффективная жидкостная хроматография*. Применение сорбентов с размером частиц 3 - 10 мкм позволило резко увеличить эффективность хроматографического разделения. Однако для элюирования подвижной фазы через высокоэффективные колонки нужны насосы с большим рабочим давлением 1-20 МПа, способные точно поддерживать заданный расход элюента. Это существенным образом усложняет требования к конструкции жидкостного хроматографа.

Широкое применение ВЭЖХ в аналитической практике привело к дальнейшему развитию хроматографических методов анализа. Быстрый массоперенос при высокой эффективности разделения позволяет использовать ВЭЖХ для разделения и определения веществ, содержащих нейтральные молекулы (адсорбционная и распределительная хроматография), разделения и определения ионов (ион-парная хроматография), разделения по фракциям высокомолекулярных соединений (эксклюзионная хроматография). Методами аффинной и лигандообменной хроматографии разделяют биологически активные вещества и оптические изомеры.

В адсорбционном варианте ЖХ в зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз различают нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую (ОФХ) хроматографию. В НФХ используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы, в ОФХ - неполярный адсорбент и неполярные подвижные фазы. В обоих вариантах принципиальное значение имеет выбор подвижной фазы. Неподвижная фаза удерживает разделяемые вещества, подвижная фаза (растворитель или смесь растворителей) обеспечивает различную емкость колонки и эффективное разделение компонентов смеси.

Большое внимание уделяется выбору подвижной фазы (элюенту), поскольку она оказывает решающее влияние на селективность разделения компонентов, эффективность колонки и продолжительность анализа. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, характеризоваться малой вязкостью, компоненты пробы не должны разрушаться в ходе анализа. Растворители, входящие в состав подвижной фазы, должны быть инертными к материалам всех узлов хроматографа, безопасными для человека, применимыми для данного детектора и доступными.

Элюирующая эффективность подвижной фазы определяется полярностью растворителя. В нормально-фазовой хроматографии с увеличением полярности растворителя его элюирующая эффективность возрастает, в обращенно-фазовом варианте - снижается.

Для решения практических задач применяют не индивидуальные растворители, а их смеси. Незначительные добавки второго растворителя, особенно воды, существенно увеличивают элюирующую эффективность подвижной фазы.

Для идентификации компонентов анализируемой смеси необходимо точное фиксирование параметров удерживания веществ, выходящих из колонки; как правило, для этого измеряют объем или время удерживания.

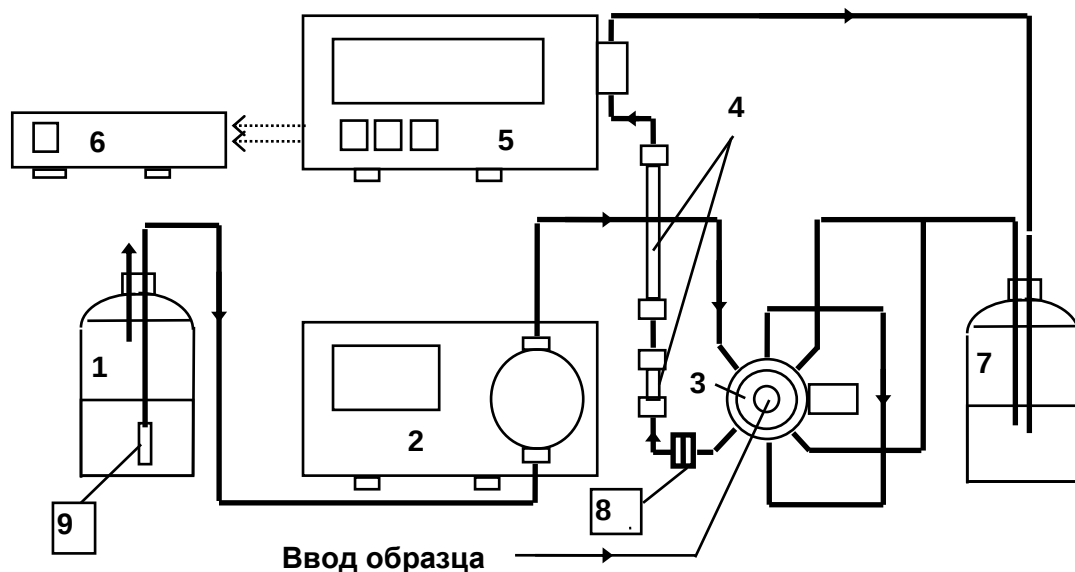


Рис. 5.2. Схема изократического хроматографа

В зависимости от способа элюирования различают изократические и градиентные жидкостные хроматографы. Устройство изократического хроматографа представлено на рис. 5.2. ПФ из емкости (1) через входной фильтр (9) подается прецизионным насосом высокого давления (2) в систему ввода образца (3) - ручной инжектор или автосамплер, туда же вводится проба. Далее, через in-line фильтр (8), образец с потоком ПФ поступает в элемент разделения (4) – через предколонку в разделительную колонку. Затем, элюат поступает в детектор (5) и удаляется в сливную емкость (7). При протекании элюата через измерительный контур детектора происходит регистрация хроматограммы и передача данных на аналоговый регистратор (самописец (6) или иную систему сбора и обработки хроматографических данных – интегратор или компьютер).

В зависимости от конструкции функциональных модулей управление системой может осуществляться: с клавиатуры управляющего модуля (как правило, насоса или системного контролера), с клавиатур каждого из модулей системы; или производиться управляющей программой с компьютера.

Для градиентного элюирования используют два принципиально различных типа жидкостных хроматографов. Они отличаются точкой формирования градиента состава ПФ. Первый тип – системы с формированием состава ПФ на линии низкого давления (рис. 5.3). ПФ из емкостей (1) через входные фильтры (9) и программатор градиента (10) подается насосом высокого давления (2) в систему ввода образца (3), туда же вводится проба. Работой клапанов программатора градиента управляет либо управляющий модуль, либо управляющая программа компьютера.

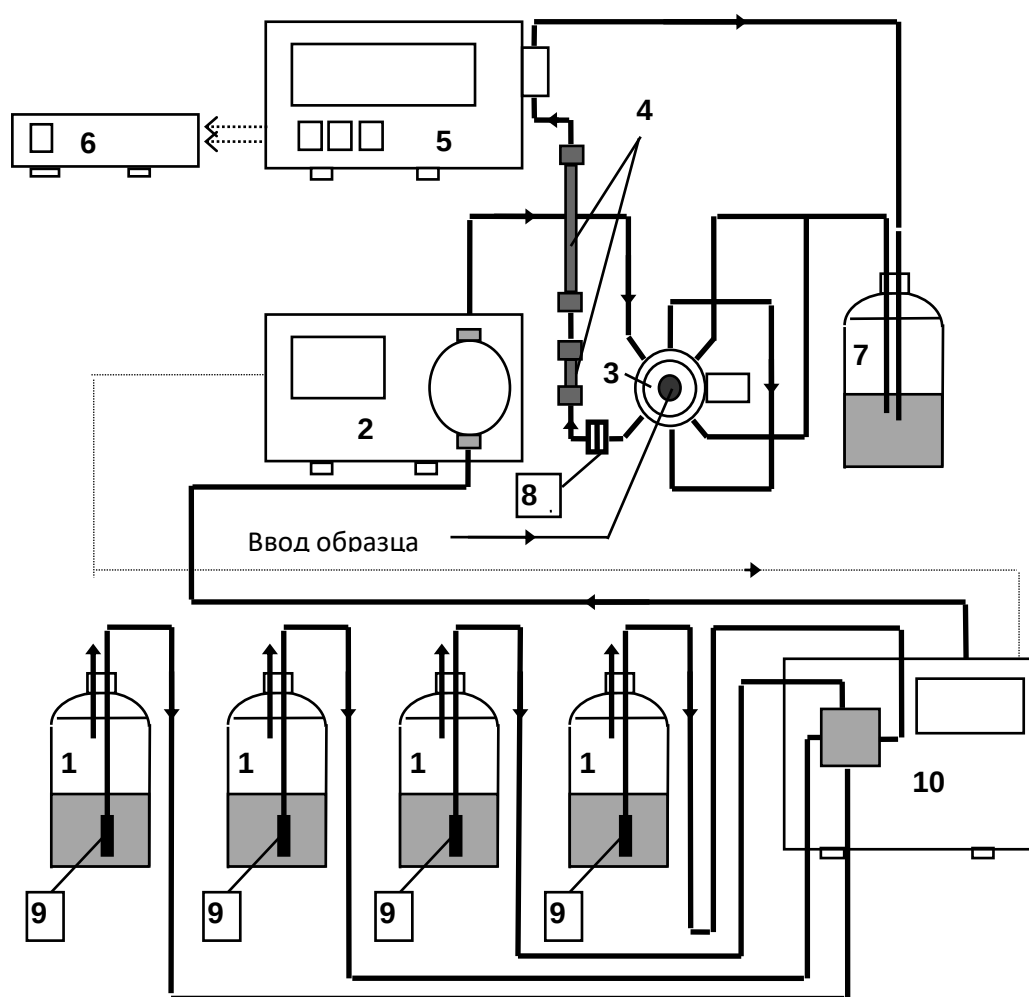


Рис. 5.3. Первый тип градиентного хроматографа

Системы такого типа формируют бинарный, тернарный или кватернарный градиент. Форма функции градиента зависит от конкретного управляющего модуля или программы управления, а также функциональных возможностей управляемых и управляющих модулей. Пройдя через in-line фильтр (8), образец с потоком ПФ поступает в колонку (4), а затем элюат поступает в детектор (5) и удаляется в сливную емкость (7).

При протекании элюата через измерительный контур детектора происходит регистрация хроматограммы и передача данных на регистратор (6). В настоящее время – это компьютер, оснащенный программой для сбора и обработки хроматографических данных.

Несмотря на кажущуюся привлекательность таких систем (в них используется всего лишь один прецизионный насос высокого давления), они обладают рядом недостатков, среди которых основным является жесткая необходимость тщательной дегазации компонентов ПФ еще до смесителя низкого давления (камеры программатора градиента). Она осуществляется с помощью специальных проточных дегазаторов. Из-за этого факта стоимость их становится сравнимой с другим типом градиентных систем – систем с формированием градиента состава ПФ на линии высокого давления. Принципиальным отличием этих

систем является смешивание компонентов непосредственно в линии высокого давления. При данном подходе количество прецизионных насосов определяется количеством резервуаров для смешивания ПФ. При таком подходе требования к тщательности дегазации компонентов существенно снижаются.

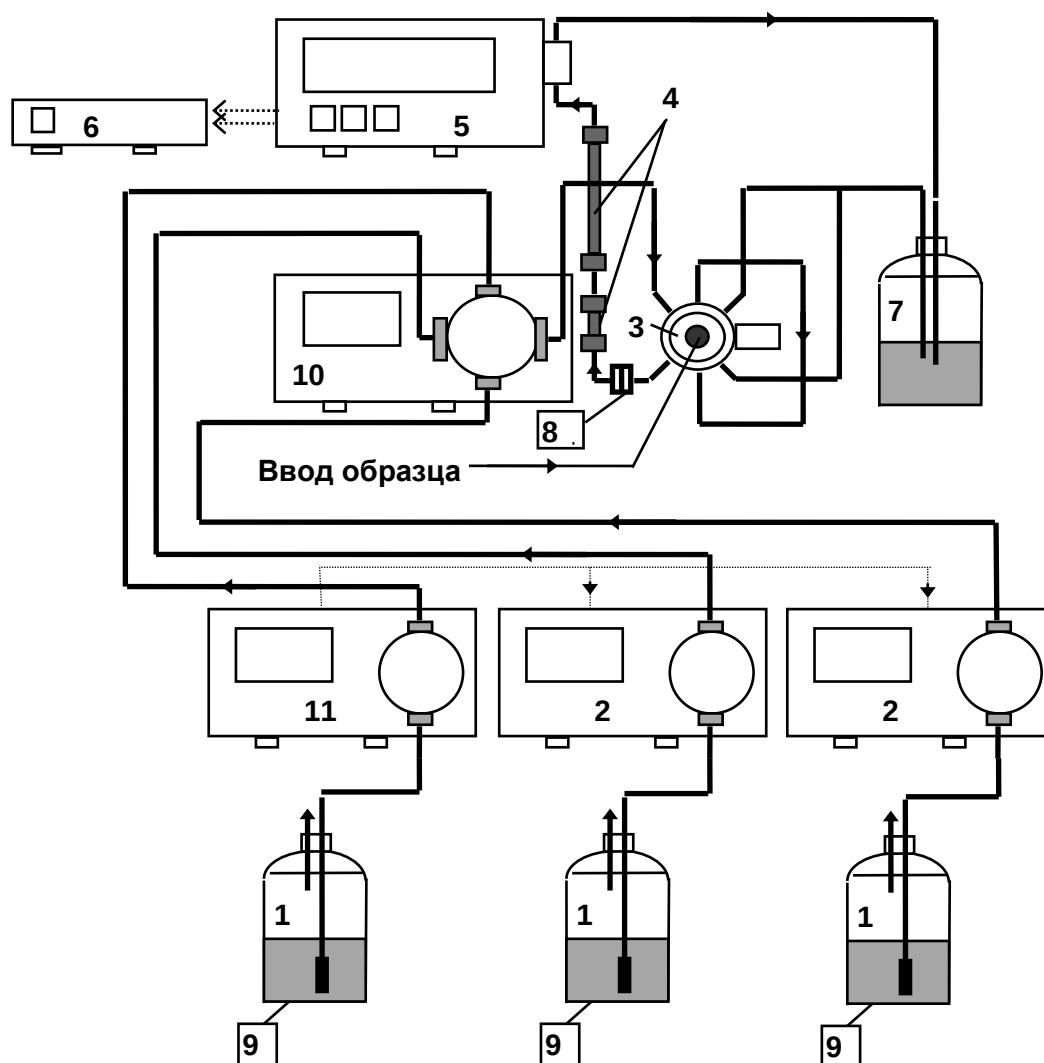


Рис. 5.4. Второй тип градиентного хроматографа

Схема градиентной системы ВЭЖХ с формированием состава ПФ на линии высокого давления представлена на рис. 5.4. ПФ из емкостей (1) через входные фильтры (9) подается прецизионными насосами высокого давления (2 и 11) через статический или динамический смеситель потока (10) в систему ввода образца (3), туда же вводится проба. Работой насосов управляет либо управляющий модуль системы (насос «master pump» или контроллер), либо управляющая программа компьютера. Системы такого типа формируют бинарный или тернарный градиент. Через in-line фильтр (8) образец с потоком ПФ поступает в разделительную колонку (4), затем элюат поступает в детектор (5) и удаляется в сливную емкость (7). При протекании элюата через измеритель-

ный контур детектора происходит регистрация хроматограммы и передача данных на регистратор (6).

Предложенные схемы являются достаточно упрощенными. В состав систем могут быть включены дополнительные устройства – термостат колонок, системы постколоночной дериватизации, системы пробоподготовки и концентрирования образца, рециклер растворителя, мембранные системы подавления фоновой электропроводности (для ионной хроматографии), дополнительные защитные системы (фильтры, предколоники) и т.д.

Таким образом, радикальное усложнение технического сопровождения хроматографического процесса приводит к возникновению ряда требований к свойствам ПФ и сорбентов, отсутствующих в классической колоночной и планарной жидкостной хроматографии. Жидкая фаза должна быть пригодна для детектирования (быть прозрачной в заданной области спектра или иметь низкий показатель преломления, определенную электропроводность или диэлектрическую проницаемость и т.д.), инертна к материалам деталей хроматографического тракта, не образовывать газовых пузырей в клапанах насоса и ячейке детектора, не иметь механических примесей. Важное значение приобретает пробоподготовка, в итоге которой должен получиться истинный раствор смеси анализов, с достаточной концентрацией, необходимой для детектирования. Требуется, чтобы этот раствор был совместим с другими элементами хроматографической системы, невыполнение этого требования может привести к критическим условиям работы прибора. Для сорбентов важнейшими требованиями являются химическая инертность по отношению к анализу и ПФ, прочность и способность стабильно эксплуатироваться при высоких давлениях. Зернение и размер пор сорбента, его тип должны соответствовать техническим характеристикам хроматографа.

5.4. Газовая хроматография

Газовая хроматография (ГХ) - метод разделения и определения летучих соединений. Компоненты анализируемой смеси распределяются между неподвижной фазой (твердое вещество или жидкость) и газом-носителем (подвижная фаза).

Твердая неподвижная фаза применяется в газоадсорбционной хроматографии (ГАХ). Разделение обусловлено адсорбционными свойствами наполнителя колонки по отношению к разделяемым соединениям, преимущественно газам. Распространенные адсорбенты - силикагель, активированный уголь, молекулярные сита, цеолиты.

Жидкая неподвижная фаза применяется в газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Она распределяется в виде тонкой пленки на поверхности инертного твердого носителя. Большой выбор жидких фаз, позволяющий работать в широком температурном диапазоне (20 – 400 °С), делает ГЖХ наиболее селективным хроматографическим методом разделения не только жидких, но и некото-

рых твердых соединений. Низкие пределы обнаружения, экспрессность, точность и простота операций обеспечили методу ГЖХ широкое применение для анализа сложных объектов.

В результате движения вдоль неподвижной фазы компоненты, находящиеся в парообразном состоянии, контактируют с адсорбентом или жидкостью. Происходит многократный переход вещества из одной фазы в другую (цикл сорбция-десорбция). Этот процесс обусловлен физико-химическими свойствами подвижной и неподвижной фаз, а также кинетическими параметрами установления межфазного равновесия.

Разделение смеси происходит в колонке - главной составной части хроматографа. Обычно колонки заполняют твердым инертным носителем, на который в виде тонкой пленки наносят нелетучую жидкость. Колонки изготавливают из металла, стекла или полимерного материала, скручивают в спираль в соответствии с размерами термостата хроматографа. Используют также капиллярные колонки - полые трубки малого диаметра, на стенки которых наносят тонкую пленку жидкости.

Твердый носитель, характер и количество жидкой фазы, длина и температура колонки - важные факторы, обуславливающие разделение смесей. Назначение твердого носителя - удерживание тонкой равномерной пленки жидкой фазы. Требования к носителю:

- большая удельная поверхность (от 1 до 20 м²/ г);
- малый и одинаковый диаметр пор;
- инертность (минимальные химические и адсорбционные взаимодействия с пробой);
- механическая прочность (носитель не должен измельчаться при заполнении колонки).

Применяют носители на основе диатомита или кизельгура (природные минералы), реже - стеклянные шарики или тефлон. Содержание неподвижной жидкой фазы обычно составляет 5-15 % от количества твердого носителя.

Выбор оптимальной жидкой фазы в методе ГЖХ основан на следующих требованиях:

- хорошая растворимость компонентов смеси (при малой растворимости компоненты выходят из колонки быстро, разделение неудовлетворительное);
- избирательное растворение компонентов смеси;
- малая летучесть и химическая инертность при заданной температуре колонки.

Выбор жидкой фазы зависит от состава анализируемой смеси. Полнота информации о пробе (предполагаемые компоненты и их строение, диапазон температур кипения) облегчает выбор колонки и условий хроматографирования.

Жидкие неподвижные фазы в ГЖХ

Природа неподвижной фазы	Наименование	Рабочая температура, °С	Полярность
Углеводороды	Сквалан Аполан-87	50-150 50-300	Неполярная Неполярная
Полигликоли	Полиэтиленгликоль (CARBOWAX)	50-225	Полярная
Сложные эфиры	Этиленгликоль сукцинат	100-200	Среднеполярная
	Диизодециладипат	20-125	Среднеполярная
Азотсодержащие	1,2,3-Трис-(2-цианоэтокси)пропан (CYANO B)	110-200	Полярная
Силиконы	Метилсилоксаны (OV-1, SE-30)	20-300	Неполярная
	Фенилсилоксаны (OV-22)		Среднеполярная
	Нитрилосилоксаны (OE-4178)		Сильнополярная

Для достижения эффективного разделения жидкая фаза по химическому строению должна быть аналогом компонентов анализируемой смеси. Так, углеводороды лучше разделяются на жидкой фазе, которая также является углеводородом; полярные соединения (например, спирты) - на полярной жидкой фазе. При этом компоненты одной и той же природы выходят из колонки в последовательности, соответствующей возрастанию их температур кипения. При разделении различных по свойствам, но близки кипящих соединений, например, спирта и парафинового углеводорода в качестве неподвижной фазы выбирают спирт или парафиновый углеводород.

Выбор газа-носителя обусловлен эффективностью колонки, чувствительностью и принципом действия детектора. Обычно в качестве газа-носителя применяют гелий, азот, водород. Газ-носитель должен удовлетворять следующим требованиям:

- инертность, исключая возможность взаимодействия с пробой или неподвижной фазой;
- обеспечение необходимых диффузионных характеристик, определяющих эффективность колонки;
- отсутствие влияния на показания детектора;
- чистота и доступность.

Газ-носитель, как правило, поступает в колонку хроматографа из баллона со сжатым газом. При изотермическом хроматографировании сопротивление колонки не меняется во время анализа. Для поддержания постоянного давления на входе в колонку и, следовательно, для сохранения неизменной скорости газа-носителя применяют регулятор давления. При данной температуре неизменная скорость газа-носителя обеспечивает постоянство времени удерживания анализируемых веществ. Оптимальную скорость газа-носителя обычно устанавливают экспериментально, она возрастает с увеличением длины и внутреннего диаметра колонки. Скорость газа-носителя легко устанавливают с помощью пенного измерителя и секундомера.

Разделение смеси зависит от температуры. Обычно повышение температуры на 30°C вдвое увеличивает скорость перемещения компонентов смеси, результатом повышения температуры является сокращение продолжительности анализа.

Как правило, при снижении температуры достигается более полное разделение. Оптимальная температура должна быть не чрезмерно высокой (при этом ухудшается разделение) и не слишком низкой (это способствует увеличению времени удерживания). Температуру устанавливают примерно на уровне, равном средней температуре кипения смеси.

На рис. 5.5 представлена схема газового хроматографа

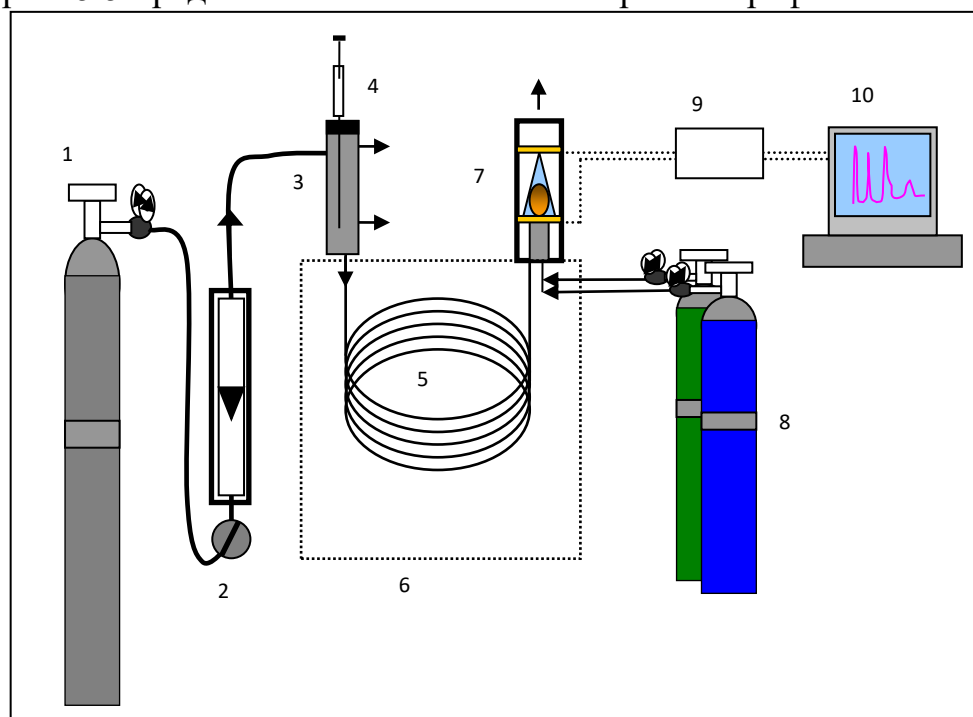


Рис. 5.5. Схема газового хроматографа. Элементы схемы: 1 - баллон с газом-носителем и газовый редуктор для регулировки давления и создания баростатического режима, 2 - система контроля общего расхода газа (с вентилем и ротаметром), 3 - инжекторный блок, 4 - микрошприц с пробой, 5 - разделяющая колонка, 6 - колонный термостат (печь) с функцией программирования темпе-

ратуры, 7 - детектор (показан пламенно-ионизационный детектор), 8 - газы для создания пламени, 9 - аналого-цифровой преобразователь (АЦП), 10 - компьютерная система регистрации и обработки данных

На рис. 5.6 приведен пример хроматограммы смеси фенолов, полученных с применением газо-жидкостной хроматографии.

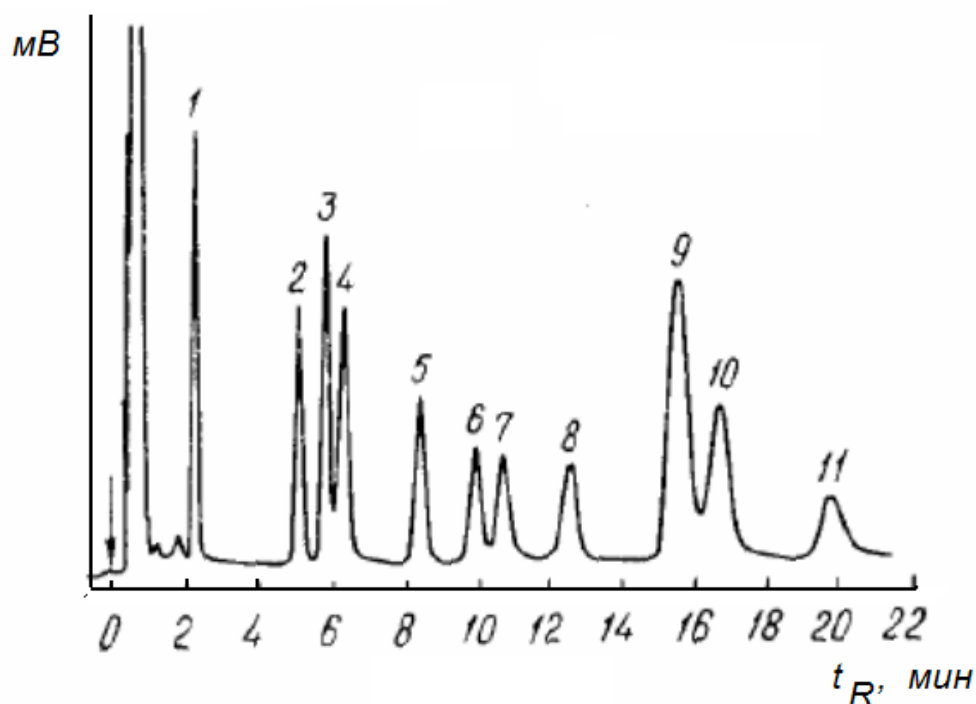


Рис. 5.6. Разделение фенолов методом газо-жидкостной хроматографии:
1 - фенол, 2 - *o*-крезол, 3 - *m*-крезол, 4 - *n*-крезол, 5 - *o*-этилфенол, 6 - *m*-этилфенол, 7 - *n*-этилфенол, 8 - 2,6-диэтилфенол, 9 - 2,4+2,6-диметилфенол, 10 - 2,3+3,5-диметилфенол, 11 - 3,4-диметилфенол. Неподвижная фаза: карбопак G (носитель)+0,1% SP-1000 (жидкая фаза); температура колонки 225 °C

5.5. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является планарной разновидностью жидкостной хроматографии, в которой разделение веществ происходит на открытом слое сорбента.

Данный метод один из простейших методов хроматографического анализа, разделение компонентов происходит, при перемещении подвижной фазы через нанесенный на подложку (пластинку) тонкий слой сорбента. Продвижение элюента (подвижная фаза) по сорбенту (неподвижная фаза) обеспечивается капиллярными силами.

Метод ТСХ сочетает преимущества хроматографии на бумаге и колоночной хроматографии, а именно легкость обнаружения отдельных компонентов

путем опрыскивания пластинок различными реактивами и широкой выбор адсорбентов применяемых в колоночной хроматографии. Разделение происходит быстро, как правило, в течение 30 мин. Метод позволяет достаточно легко подбирать элюент и сорбент для решения конкретной аналитической задачи. В качестве проявляющих реактивов применяются более агрессивные жидкости и растворы, чем в хроматографии на бумаге. ТСХ относится к микрохимическим методам анализа и позволяет экспериментировать с минимальными объемами исследуемой пробы.

Нисходящий вариант ТСХ применяют в анализе проб, компоненты которых медленно перемещаются по слою. Растворитель подают на пластинку из специального устройства сверху. К капиллярным силам добавляется сила гравитации. Таким способом достигается лучшее разделение, чем при восходящем элюировании.

Для решения задач, связанных с разделением сложных смесей, применяют двухмерную хроматографию. Исследуемую смесь разделяют одним растворителем, затем полученные зоны отдельных компонентов обрабатывают другим растворителем в перпендикулярном к первоначальному направлению. В результате действия двух различных элюентов происходит значительно более полное разделение смеси.

При выборе элюента следует руководствоваться элюотропным рядом, в котором растворители расположены по возрастанию элюирующей эффективности, а так же данными о свойствах разделяемых веществ и их способности взаимодействовать с подвижной и неподвижной фазами. Выбор растворителя аналогичен выбору состава элюента в колоночной хроматографии. Не рекомендуется применять многокомпонентные смеси, предпочтительней одно- или двухкомпонентные элюенты, это улучшает воспроизводимость получаемых данных.

Преимуществом ТСХ метода является большая скорость анализа, более высокое качество разделения, и возможность выбора одной из неподвижных фаз, обладающей наиболее подходящими свойствами. В настоящее время ТСХ является одним из основных методов анализа смесей органических веществ в научных лабораториях и полностью вытеснил бумажную хроматографию.

5.5.1. Параметры тонкослойной хроматографии

Разделяемые компоненты переносятся ПФ вдоль слоя сорбента, образуя отдельные зоны. Положение каждой зоны характеризуется величиной R_f - физический смысл которой определяется отношением скоростей движения зоны определяемого вещества и элюента (см. формулу 5.10).

$$R_f = \frac{l}{L} \quad (5.10)$$

Поскольку на практике измерить эти величины трудно, величину R_f , называемую подвижностью, экспериментально определяют как отношение расстояния l , пройденного веществом от точки нанесения пробы до центра зоны, к

расстоянию L , пройденному элюентом от линии старта до линии фронта элюента за то же время (рис. 5.7).

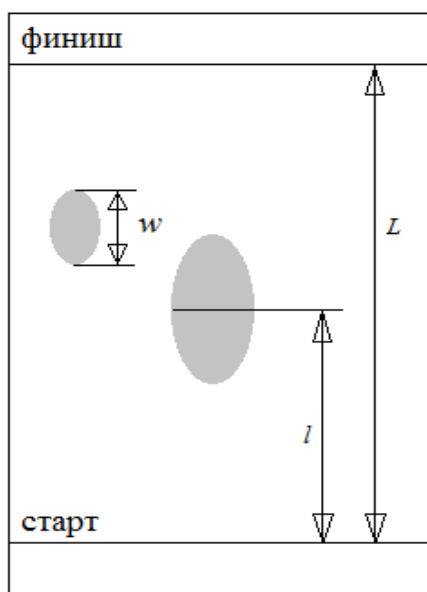


Рис. 5.7. Определение разрешения R_f хроматографических зон на пластине

Величина R_f является индивидуальной характеристикой соединения, хроматографируемого в данном растворителе, в условиях опыта и изменяется от 0 до 1. Оптимальным для практической ТСХ является интервал изменения R_f от 0,2 до 0,8. При $R_f = 0$ вещество не движется, при $R_f = 1$ вещество не задерживается неподвижной фазой и движется с фронтом растворителя.

5.5.2. Количественные характеристики эффективности разделения в ТСХ

Как и в других вариантах хроматографии эффективность разделения в ТСХ определяется числом теоретических тарелок N и высотой, эквивалентной теоретической тарелке – ВЭТТ, который могут быть рассчитаны по формулам (5.11) и (5.12).

$$N = 16 \left(\frac{l}{w} \right)^2 \quad (5.11)$$

$$\text{ВЭТТ} = l / N \quad (5.12)$$

где l – расстояние от стартовой линии данного вещества до нижней границы пятна, образованного зоной этого вещества, w – расстояние от нижней до верхней границы того же пятна.

Лабораторная работа № 10

Разделение и идентификация фенолов методом тонкослойной хроматографии

Цель работы

Усвоить правила работы с хромаграфическими приборами, посудой и реактивами.

Научится разделять и идентифицировать фенолы различного строения методом ТСХ.

Теоретическая часть

В методе ТСХ применяются выпускаемые промышленностью пластинки с закрепленным слоем сорбента – силикагелем или оксидом алюминия; как правило, размеры пластинок 5×5 или 20×20 см. Для решения многих аналитических задач хромаграфические пластинки изготавливают непосредственно в лаборатории. Для этого из стекла или алюминиевой фольги вырезают прямоугольные или квадратные подложки и тщательно очищают их поверхность. Адсорбент (силикагель, оксид алюминия, диатомитовая земля, силикат магния, модифицированная целлюлоза и др.) или смесь адсорбентов со связующими компонентами (гипс, крахмал) в виде суспензии с водой или органическими растворителями наносят тонким равномерным слоем на подложку и сушат под тягой в сушильном шкафу.

Состав тонкого слоя выбирают с учетом состава анализируемой пробы. Компоненты смеси должны разделяться друг относительно друга достаточно полно, отдельные зоны не должны перекрываться. При выборе состава неподвижной фазы следует учитывать полярности сорбента и разделяемых веществ.

На приготовленные хромаграфические пластинки наносят линии старта и финиша. На линии старта выбирают точки для каждой пробы или стандартного вещества на расстоянии 1,5 см от ее нижнего края, финишную линию обозначают на удобном расстоянии от стартовой точки. Точки и линию старта наносят мягким графитовым (нехимическим!) карандашом, стараясь не повредить слой адсорбента в месте нанесения пробы, поскольку это может привести к деформации пятен или загрязнению посторонними соединениями.

Известно несколько вариантов ТСХ, различающихся способом подачи растворителя. Наиболее распространенным является восходящее элюирование. Растворитель помещают на дно хромаграфической камеры, нижний край пла-

стинки с нанесенными пробами медленно пропитывается подвижной фазой. Фронт хроматографирования перемещается снизу вверх.

Посуда, приборы и реактивы

Пластинки с закрепленным слоем сорбента – силикагелем или оксидом алюминия размером 5×5 см или 20×20 см, линейка, графитовый карандаш, эксикатор, подвижная фаза - хлороформ-этилацетат – уксусная кислота (50:50:1), Анализируемые растворы фенола ($C_m = 0,25$ г/л), гидрохинона ($C_m = 0,25$ г/л), *м*-крезола ($C_m = 0,25$ г/л), микрошприц, проявитель - пары йода.

Порядок выполнения работы

В хроматографическую камеру для проведения анализа налейте 30 мл подвижной фазы - хлороформ-этилацетат – уксусная кислота (50:50:1), закройте камеру стеклом и оставьте в таком состоянии на 1 час до полного насыщения парами подвижной фазы (рис. 5.8).

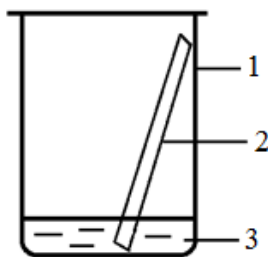


Рис. 5.8. Аппаратура для ТСХ: 1 – хроматографическая камера, 2 – хроматографическая пластина марки Sorbfil, 3 – растворитель (подвижная фаза)

На хроматографические пластинки нанесите линии старта и финиша. На линии старта выберите точки для каждой пробы на расстоянии 1,5 см от ее нижнего края. Расстояние, пройденное элюентом от линии старта до линии финиша 10 см. Точки и линию старта наносите мягким графитовым (нехимическим!) карандашом, стараясь не повредить слой адсорбента в месте нанесения пробы, поскольку это может привести к деформации пятен или загрязнению посторонними соединениями.

При нанесении линии финиша целесообразно прорезать слой адсорбента до подложки так, чтобы образовался заметный промежуток (0,5-1 мм). Когда растворитель достигнет финишной линии, перемещение подвижной фазы и разделение компонентов пробы автоматически прекращается.

Анализируемые растворы фенола ($C_m = 0,25$ г/л), гидрохинона ($C_m = 0,25$ г/л), *м*-крезола ($C_m = 0,25$ г/л) нанесите на пластинку в точки на линии старта с помощью градуированного микрошприца. Наносимый объем составляет 5 мкл.

После чего пластинку поместите в хроматографическую камеру, чтобы пятна были выше уровня элюента. Пластинку выдержите до тех пор, пока фронт растворителя поднимается до линии финиша. Затем пластинку возьмите из камеры, высушите под тягой до полного удаления подвижной фазы, после чего хроматограмму проявите. В качестве проявителя для определения фенолов примените пары йода. Для этого пластинку поместите в эксикатор с парами йода на 10 минут, после чего проявятся желтые пятна, которые отметьте карандашом и произведите обработку результатов измерения.

Идентификацию хроматографических зон осуществите по относительной скорости перемещения вещества на пластине (R_f) по формуле.

На основании экспериментальных данных заполните табл. 5.3 и сделайте вывод о возможности разделения аналитов.

Таблица 5.3

Результаты хроматографического разделения фенолов

Элюент	Аналит	R_f
хлороформ-этилацетат – уксусная кислота (50:50:1)	фенол	
	гидрохинон	
	м-крезол	

Полученные данные используйте для оценки эффективности хроматографического разделения. Рассчитайте число теоретических тарелок (N) по формуле (5.11) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ), по формуле (5.12).

Выводы

Перечислите, какими преимуществами и ограничениями характеризуется метод хроматографии в тонком слое.

Как вы готовили хроматографическую пластинку к анализу?

Как проявляют и расшифровывают хроматограмму при разделении фенолов?

Лабораторная работа №11

Высокоэффективная жидкостная хроматография

Цель работы

Познакомиться с основными хроматографическими приборами, посудой и реактивами.

Научится строить градуировочные графики фенолов методом ВЭЖХ.

Научиться определять по градуировочному графику различные концентрации фенолов и соответствующие им площади пиков.

Теоретическая часть

Вязкость жидкостей на два порядка выше вязкости газов, поэтому гидравлическое сопротивление колонок с жидкостью намного выше, чем с газом. Следовательно, для осуществления движения жидкости через колонку необходимо на входе оказывалось на нее высокое давление. В самом распространенном варианте колоночной жидкостной хроматографии - высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) – давление на входе в колонку достигает 6 – 40 МПа, при этом обеспечивается объемная скорость жидкости через колонку 0,2 – 5 мл/мин.

Для снижения гидравлического сопротивления применяют короткие колонки, их длина обычно составляет 10 - 100 см, их диаметр 2 – 6 мм. Колонки чаще всего изготавливают из нержавеющей стали, тантала или стекла.

Растворители, используемые для этого метода (ацетонитрил, метанол, вода, тетрагидрофуран) позволяют работать в широком УФ-диапазоне (начиная с 190 – 210 нм), так как они прозрачны.

Сорбенты дают возможность использовать растворители с широким диапазоном физико-химических свойств, а также различные добавки в них: соли, кислоты, основания, органические модификаторы.

ВЭЖХ может быть использована для анализа строительных материалов.

Посуда, приборы и реактивы

Прибор «Милихром-5» (НПО Научприбор, г. Орел Россия) с УФ-детектором, 4 калибровочных раствора фенола различной концентрации в диапазоне 0,005 – 1,5 мг/л в смеси ацетонитрил - вода в объемном соотношении 4:1, сорбент Диасорб 130Т16С, размер частиц – 7 мкм, размер колонки – 2 × 80 мм; ПФ вода – ацетонитрил (1:4).

Порядок выполнения работы

Для построения градуировочного графика при анализе методом ВЭЖХ приготовьте 4 калибровочных раствора фенола различной концентрации в диапазоне 0,005 – 1,5 мг/л в смеси ацетонитрил - вода в объемном соотношении 4:1. После чего последовательно, от меньшей концентрации к большей, проведите хроматографирование на приборе «Милихром-5» (НПО Научприбор, г. Орел Россия) с УФ-детектором.

Условия обращенно-фазовой ВЭЖХ: сорбент Диасорб 130Т16С, размер частиц – 7 мкм, размер колонки – 2 × 80 мм; аналитическая длина волны – 274 нм; ПФ вода – ацетонитрил (1:4), расход ПФ – 120 мкл/мин; объем вводимой пробы – 5 мкл.

По результатам детектирования растворов постройте градуировочный график в координатах площадь пика S , мм²; c – концентрация фенола, мг/л (рис. 5.9).

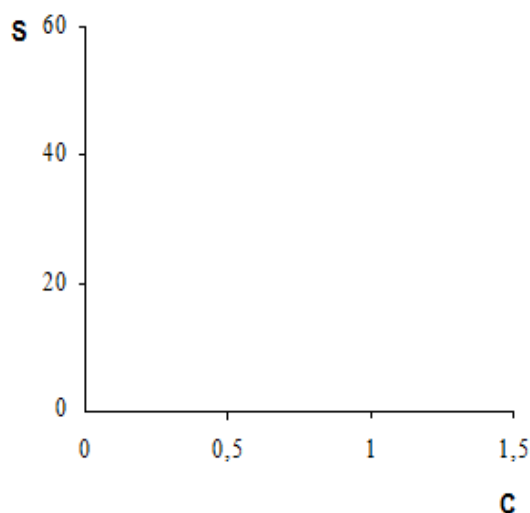


Рис. 5.9. Схема построения градуировочного графика для растворов фенолов

Найдите по градуировочному графику $C_1=0,15$ мг/л, $C_2=0,30$ мг/л и соответствующие им площади пиков.

Выводы

Перечислите, какими преимуществами и ограничениями характеризуется метод ВЭЖХ.

Какие требования предъявляются к НФ и ПФ в методе ВЭЖХ?

Как построить градуировочный график?

Как по градуировочному графику найти площадь пика?

Вопросы для самоподготовки по теме «Хроматография»

1. Дайте определение хроматографии. Какие основные характеристики хроматограммы?

2. Каков механизм разделения компонентов методом хроматографии в тонком слое?

3. Как выбирают подвижный растворитель для проявления хроматограммы в методе хроматографии в тонком слое?

4. В чем сущность метода обращено-фазовой хроматографии?

5. Какие требования предъявляются к носителю, неподвижной фазе и элюенту в методе обращено-фазовой хроматографии?

Перечень задач по теме «Хроматография»

1. Определите массовую долю (%) компонентов газовой смеси по следующим данным:

Компонент смеси	Пропан	Бутан	Пентен	Циклогексан
$S, \text{мм}^2$	175	203	182	35
k	0,68	0,68	0,69	0,85

Расчет проведите по формуле:

$$\omega_i = \frac{S_i k_i}{\sum_i^n S_i k_i} * 100\%,$$

где - ω_i - массовая доля i -го компонента в смеси, %; S_i - площадь пика i -го компонента; k_i - поправочный коэффициент, определяемый чувствительность детектора хроматографа к i -му компоненту. (Ответ: пропан - 28,6%, бутан - 33,46%, пентан - 30,46 %, циклогексан - 7,22%)

2. Вычислите число теоретических тарелок N , если расстояние от нижней до верхней границы пятна составляет 16 мм, расстояние от стартовой линии данного вещества до нижней границы пятна (l) составляет 8 см (Ответ: 400).

3. Значения R_f при хромаграфическом разделении ионов на пластинке в среде бутанола, составляют: Cd – 0,6; Zn – 0,6; Bi – 0,5; Al – 0,1; Co – 0,1; Ca – 0,0. Какие из ионов не могут быть четко идентифицированы из смеси. Выберите один из вариант: 1) Zn, Al, Co; 2) Cd, Zn, Co; 3) Bi, Al, Ca.

4. Рассчитайте R_f , если расстояние от стартовой линии данного вещества до центра пятна составляет 5 см, а расстояние пройденное элюентом от линии старта до линии финиша 10 см (Ответ: 0,5).

5. При хроматографировании в тонком слое резорцина, фенола и м-крезола имеют величины R_f равные 0,50; 0,60; 0,95 соответственно. Какие из перечисленных веществ содержатся в анализируемой смеси, если при её хроматографировании в тех же условиях получено два пятна на расстоянии 4,8 см и 4 мм от стартовой линии, а растворитель прошел 8,0 см. Ответ подтвердите расчетами. (Ответ: резорцина, фенола).

Глава 6

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Традиционные методы исследования поверхности, такие как рентгеновская или ионная дифракция, дифракция медленных электронов, электронная оже-спектроскопия, позволяют получать усредненную по поверхности образца картину расположения атомов, но не дают возможности своими глазами увидеть атомную структуру. Все эти методы, работающие только в вакууме, позво-

ляют детализировать объекты нанометрового масштаба, но при этом возможно повреждение образца пучком высокоэнергетических частиц. Кроме того, они не позволяют непосредственно получать информацию о высоте поверхностных деталей.

Частично эти проблемы удалось решить с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В начале 1980-х годов методом СТМ были получены первые экспериментальные изображения поверхности кремния с атомным разрешением. Однако новые, практически неограниченные возможности открылись с изобретением атомного силового микроскопа (АСМ), с помощью которого стало возможным изучать рельеф не только проводящих, но и диэлектрических материалов. С тех пор области применения сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) значительно расширились.

6.1. Принцип работы и конструкция СЗМ NanoEducator

В основе работы СЗМ NanoEducator лежит использование зависимости величины взаимодействия между зондом и поверхностью исследуемого образца от величины расстояния зонд – образец. Взаимодействие может быть токовым (за счет туннельного тока) или силовым.

Оперируя туннельным током, протекающим при постоянном электрическом смещении между зондом и образцом, можно исследовать только проводящие объекты, в то время как, используя силу взаимодействия зонд – поверхность, можно исследовать как проводящие, так и непроводящие (диэлектрические) образцы. Чем более выражена зависимость тока или силы от расстояния между зондом и образцом, тем выше пространственное разрешение СЗМ, причем характер этой зависимости определяется физико-химическими свойствами исследуемой поверхности. Пространственное разрешение определяется также радиусом закругления кончика зонда, уровнем механических вибраций и тепловых дрейфов конструкции, а также уровнем электронных шумов измерительной аппаратуры. Кончик зонда (вольфрамовой иглы) затачивается путем электрохимического травления и имеет радиус закругления вершины менее 100 нм.

В СЗМ NanoEducator зонд закрепляется неподвижно. Образец может перемещаться относительно зонда по трем пространственным координатам: X , Y – в плоскости образца; Z – по вертикали перпендикулярно плоскости XY . При работе прибора образец движется в плоскости XY (рис. 6.1) построчно, таким образом, что кончик зонда постепенно проходит над всей заданной площадью образца с шагом Δ . Этот процесс называется *сканированием*.

В процессе сканирования зонд может находиться над участками поверхности, имеющими различные физические свойства, в результате чего величина и характер взаимодействия зонд-образец будут изменяться. Кроме того, если на поверхности образца есть неровности, то при сканировании будет изменяться и

расстояние ΔZ между зондом и поверхностью, соответственно будет изменяться и величина локального взаимодействия.

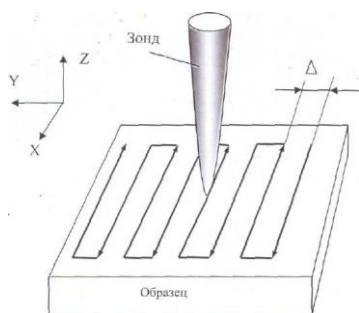


Рис. 6.1. Принцип сканирования поверхности образца

В процессе сканирования величина локального взаимодействия поддерживается постоянной с помощью системы автоматического слежения, которая, регистрируя сигнал взаимодействия (силу или ток), поддерживает его среднее значение на постоянном уровне. Это осуществляется за счет перемещения образца по вертикали (ось Z) специальным движителем – сканером таким образом, чтобы величина взаимодействия оставалась постоянной в процессе сканирования.

На рис. 2 показана траектория движения зонда относительно образца (кривая 1) и образца относительно зонда (кривая 2) при сохранении постоянной величины взаимодействия зонд-образец. Если зонд оказывается над ямкой или областью, где взаимодействие слабее, то образец приподнимается, в противном случае – образец опускается. Величина взаимодействия зонда с поверхностью в общем случае зависит как от величины зазора зонд-поверхность, так и от локальных характеристик поверхности, так что такое смещение образца системой автоматического слежения может происходить в результате одновременного влияния как изменений рельефа, так и физико-химических свойств поверхности образца. Поэтому, требуется уделять особое внимание интерпретации информации, полученной в процессе сканирования СЗМ.

NanoEducator регистрирует перемещение образца по оси Z и по осям X, Y (рис.1). При этом на экране компьютера синхронно с перемещением образца строится изображение, где изменение локальной яркости пропорционально измеренному перемещению образца по оси Z при сканировании. Такой метод работы СЗМ называют методом постоянного взаимодействия (постоянной силы или постоянного тока).

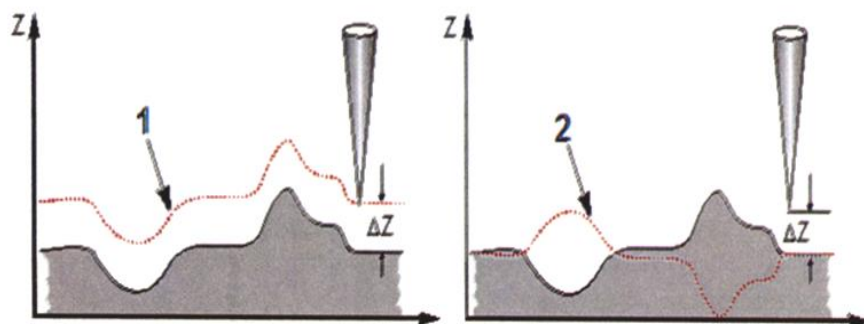


Рис. 6.2. Траектории относительного движения зонда и образца
 1 – траектория движения зонда при неподвижном образце;
 2 – траектория движения образца при неподвижном зонде

На рис. 6.3 представлен внешний вид измерительной головки прибора NanoEducator.

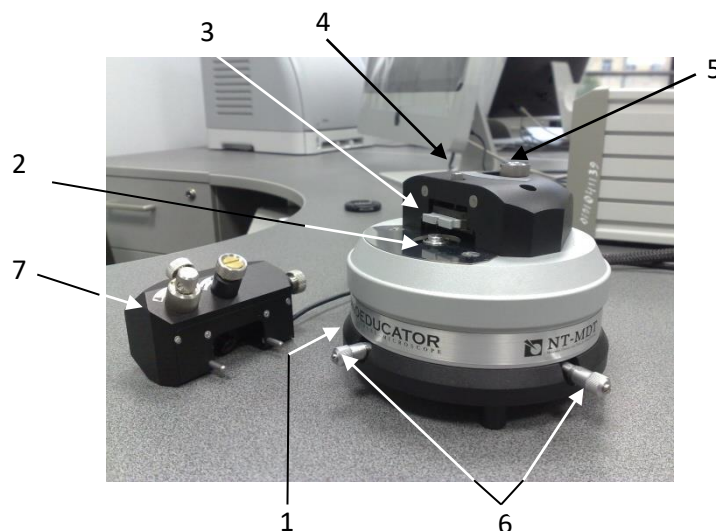


Рис. 6.3. Внешний вид измерительной головки СЗМ NanoEducator:
 1 – основание; 2 – держатель образца; 3 – датчик взаимодействия;
 4 – винт фиксации датчика; 5 – винт ручного подвода;
 6 – винты перемещения сканера с образцом; 7 – защитная крышка с
 видеокамерой

На рис. 6.4 приведена конструкция измерительной головки прибора.

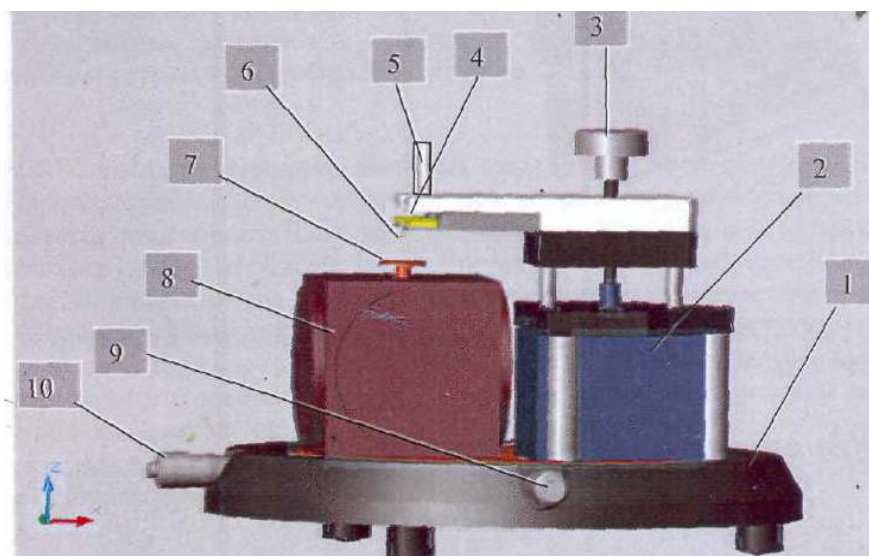


Рис. 6.4. Конструкция СЗМ NanoEducator

1 – основание; 2 – механизм подвода; 3 – винт ручного подвода;
 4 – датчик взаимодействия; 5 – винт фиксации датчика; 6 – зонд;
 7 – держатель образца; 8 – сканер;
 9, 10 – винты перемещения сканера с образцом

На основании 1 установлен сканер 8 с держателем образца 7 и механизм подвода 2 на основе шагового двигателя. Подвод зонда 6, закрепленного на датчике взаимодействия 4, к образцу можно также осуществлять с помощью винта ручного подвода 3. Датчик взаимодействия закрепляется при помощи винта фиксации датчика 5. Предварительный выбор места исследования на образце осуществляется с помощью винтов перемещения сканера с образцом 9, 10.

В общем виде NanoEducator состоит из измерительной головки с видеокамерой, электронного блока, соединительных кабелей и управляющего компьютера (рис. 6.5.).



Рис. 6.5. Общий вид NanoEducator

Сигнал от датчика взаимодействия после преобразования в усилителе поступает в электронный блок. Управляющие сигналы от электронного блока поступают в измерительную головку. Управление электронным блоком осуществляется от компьютера.

В приборе NanoEducator применяется универсальный датчик силового взаимодействия и туннельного тока. Зондовый датчик силового взаимодействия состоит из игольчатого зонда из вольфрамовой проволоки 1, закрепленного на трубчатой пьезоэлектрической консоли 2, которая, в свою очередь, закреплена на неподвижном основании 3 (рис. 6.6). Поскольку консоль на английском языке называется *cantilever*, то в зондовой микроскопии для консоли, несущей зонд на свободном конце, установилось название «*кантилевер*». Одна часть пьезоэлектрического трубчатого кантилевера используется как пьезовибратор, а другая – как датчик механических колебаний.

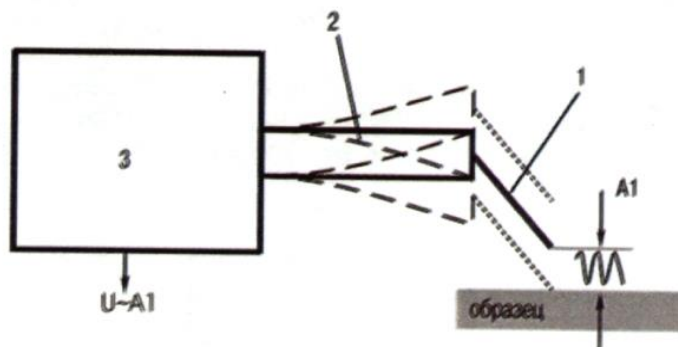


Рис. 6.6. Принцип регистрации силового взаимодействия

К пьезовибратору подводится переменное электрическое напряжение с частотой, равной резонансной частоте электромеханической системы кантилевер-зонд. Кантилевер колеблется вокруг равновесного положения. Амплитуда колебаний при этом максимальна. Как видно из рис. 5, в процессе колебаний зонд отклоняется от равновесного положения на величину A_1 , равную амплитуде его вынужденных механических колебаний (она составляет доли микрона), при этом на второй части пьезоэлемента (датчике колебаний) возникает переменное электрическое напряжение, пропорциональное смещению зонда.

При приближении зонда к поверхности образца зонд начинает касаться образца в процессе колебаний. Степень взаимодействия зонда с поверхностью образца увеличивается, а амплитуда колебаний уменьшается на величину ΔA (рис. 6).

Для регистрации туннельного тока необходимо приложить разность потенциалов между проводящим образцом и проводящим зондом (рис. 6.7).

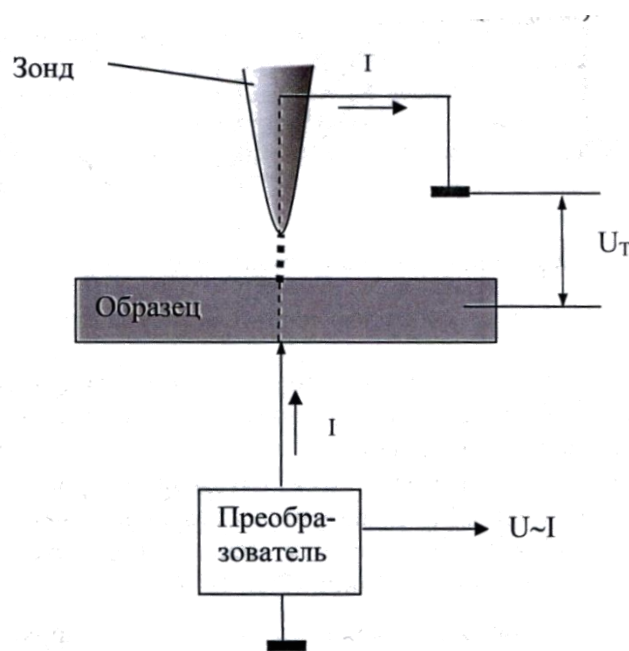


Рис. 6.7. Принцип регистрации туннельного тока

Преобразователь, изображенный на рис. 6, вырабатывает электрическое напряжение U_T , обуславливающее протекание туннельного тока I и выдает напряжение U пропорциональное этому току в электронный блок.

При использовании СЗМ NanoEducator в качестве СТМ, заземленная игла датчика силового взаимодействия служит зондом СТМ.

Сканер - это устройство, перемещающее образец по трем пространственным координатам:

X , Y – для перемещения в плоскости образца;

Z – для перемещения в перпендикулярном к плоскости образца направлении, под воздействием следящей системы (рис. 8).

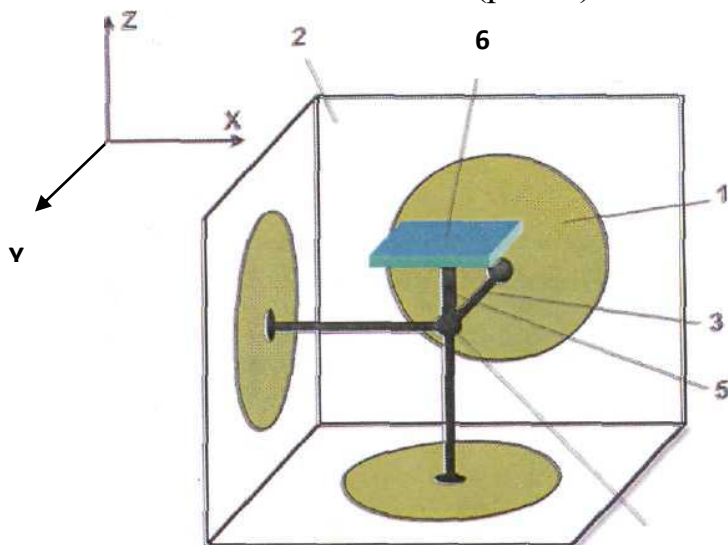


Рис. 6.8. Конструкция сканера

1 – пьезоэлемент; 2 – корпус; 3 – толкатель;

4 – точка соединения толкателей; 5 – стойка; 6 – держатель образца

Три пьезоэлемента 1 закреплены на гранях корпуса сканера 2, имеющего кубическую форму. Каждый пьезоэлемент может передвигать прикрепленный к нему толкатель 3 в одном из трех взаимно перпендикулярных направлений – X, Y или Z при приложении к нему электрического поля (напряжения). Как видно из рис. 8, все три толкателя соединены в одной точке 4. С некоторым приближением можно считать, что эта точка перемещается по трем координатам X, Y, Z. К этой же точке прикрепляется стойка 5 с держателем образца 6. Таким образом, образец перемещается по трем координатам под действием трех независимых источников напряжения.

В NanoEducator максимальное перемещение образца по осям X и Y составляет около 70 мкм, что и определяет максимальную площадь сканирования в горизонтальной плоскости. Диапазон перемещений сканера по оси Z составляет до 10 мкм, поэтому необходимо первоначально приблизить образец к зонду на это расстояние. Для этого предназначен механизм подвода, схема которого приведена на рис. 6.9.

Шаговый двигатель 1 при подаче на него электрических импульсов вращает винт подачи 2 и перемещает планку 3 с зондом 4, приближая или отдаляя его от образца 5, установленного на сканере 6. Величина одного шага составляет около 2 мкм.

На рис. 6.10 изображена функциональная схема системы обратной связи, которая поддерживает постоянным среднее значение величины взаимодействия зонд-образец.

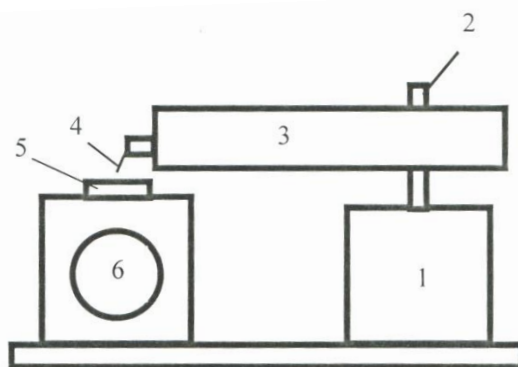


Рис. 6.9. Схема механизма подвода

*1 – шаговый двигатель; 2 – винт перемещения; 3 – перемещающаяся планка;
4 – зонд; 5 – образец; 6 – сканер*

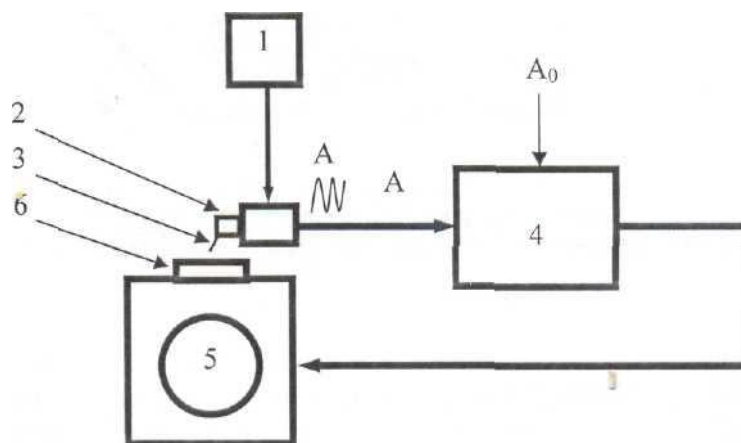


Рис. 6.10. Схема системы обратной связи
 1 – генератор напряжения; 2 – датчик; 3 – зонд;
 4 – электронный блок управления; 5 – сканер; 6 – образец

При использовании СЗМ NanoEducator в конфигурации атомно-силового микроскопа (АСМ) постоянно включен генератор синусоидального напряжения 1. Этим напряжением раскачивается на своей резонансной частоте датчик силового взаимодействия 2 с закрепленным на нем зондом 3. Когда зонд взаимодействует с образцом, на выходе датчика 2 появляется сигнал A , изменение амплитуды которого пропорционально изменению величины силового взаимодействия.

Система обратной связи устроена таким образом, чтобы пользователь мог задавать желаемую величину взаимодействия A_0 по командам от компьютера. Сигнал A усиливается и преобразуется в электронном блоке управления 4. В блоке управления производится сравнение величины сигнала A с заданной пользователем постоянной величиной A_0 (рис. 9). Блок управления выдает управляющее напряжение на сканер 5. Под действием этого напряжения образец 6 перемещается вверх или вниз по оси Z , при этом изменяется величина взаимодействия зонд-образец и средняя амплитуда сигнала A . Движение образца сканером по оси Z происходит до тех пор, пока величина сигнала A не достигнет заданного значения A_0 . В результате среднее значение взаимодействия поддерживается на постоянном уровне.

Аналогичным образом система обратной связи работает и в конфигурации туннельного микроскопа, с той разницей, что при отключенном генераторе между образцом и зондом прикладывается постоянное напряжение смещения, а входным сигналом для электронного блока 4 является сигнал от датчика туннельного тока.

В СЗМ NanoEducator перед началом работы зонд находится достаточно далеко от образца и взаимодействие зонд – образец отсутствует. Однако система обратной связи включена, и электронный блок управления выдает напряжение, заставляющее сканер поднять образец на максимально возможную высоту (около 10 мкм). Для работы прибора необходимо установить требуемую вели-

чину расстояния зонд – образец. Данную процедуру называют подводом зонда. Так как шаг механизма подвода значительно превосходит величину требуемого расстояния зонд – образец, то во избежание деформации зонда его подвод осуществляется при одновременной работе шагового двигателя и перемещениям сканера по оси Z по следующему алгоритму:

- 1) система обратной связи отключается и сканер «втягивается», т. е. опускает образец в нижнее крайнее положение;
- 2) механизм подвода зонда производит один шаг и останавливается;
- 3) система обратной связи включается, и сканер плавно поднимает образец, одновременно производится анализ наличия взаимодействия зонд – образец;
- 4) если взаимодействие отсутствует, процесс повторяется с пункта 1;
- 5) если во время вытягивания сканера вверх появится ненулевой сигнал взаимодействия, система обратной связи остановит движение сканера вверх и зафиксирует величину взаимодействия на заданном уровне.

Диапазон перемещения образца сканером по оси Z превышает шаг механизма грубого подвода, поэтому силовое взаимодействие возникает не во время движения механизма, а при работе системы слежения в промежутках между шагами.

6.2. Техническая спецификация оборудования NanoEducator

Условия эксплуатации:

- температура окружающей среды 25 ± 5 °C;
- относительная влажность не более 60 %;
- атмосферное давления 760 ± 30 мм.рт.ст.;
- электрическая сеть напряжением 220 В, частотой 50 Гц, заземление;
- рабочее помещение должно быть защищено от механических вибраций и акустических шумов;
- электрический блок должен быть защищен от воздействия прямых солнечных лучей;

В табл. 6.1 представлены основные параметры сканирующего зондового микроскопа NanoEducator.

Таблица 6.1

Основные параметры СЗМ NanoEducator

Параметры	Количественные характеристики
1	2
Режимы сканирования	АСМ, СТМ, литография
Область сканирования	70x70x10 мкм
Пространственное разрешение X-Y Z	~ 50 нм ~ 2 нм (зависит от радиуса кривизны зонда)
Нелинейность сканера	5 %
Минимальный шаг сканера	10 нм

1	2
Ток сканирования	100-200 нА
Радиус кривизны зонда	10-100 нм
Время сканирования	30-40 мин (зависит от площади сканирования)
Время выхода на рабочий режим (время настройки)	не более 10 мин
Размер исследуемого образца	12х12 мм
Высота образца	не более 5 мм

Лабораторная работа № 12

Исследование поверхности твердого тела

Цель работы

Получить СЗМ изображение поверхности объекта.

Освоить навыки обработки и представления экспериментальных результатов.

Теоретическая часть

Одной из важнейших задач современного материаловедения является исследование поверхности твердых тел. Необходимость в этом возникла, с одной стороны, в связи с переходом современной технологии на субмикронный уровень. Поверхностные свойства материала, а не объемные, стали играть определяющую роль при взаимодействии с другими материалами.

Поверхность и происходящие на ней явления представляют интерес и с точки зрения фундаментальных наук (химия, физика), поскольку атомная структура кристалла, то есть расположение и свойства его решеточных слоев вблизи поверхности совершенно иное, чем в объеме.

Для детального исследования поверхности твердых тел существует много разнообразных методов. Микроскопия как средство получения увеличенного изображения зародилась еще XV в., когда впервые были изготовлены простые увеличительные стекла для изучения насекомых. В конце XVII в. Антонио ван Левенгук изготовил оптический микроскоп, который позволял установить существование отдельных клеток, болезнетворных микробов и бактерий. Уже в XX веке были разработаны методы микроскопии с помощью электронных и ионных пучков.

Во всех описанных методах применяется следующий принцип: освещение исследуемого объекта потоком частиц и его последующее преобразование. В сканирующей зондовой микроскопии использован другой принцип – вместо зондирующих частиц в ней используется механический зонд, игла. Образно выражаясь, в оптическом или электронном микроскопах образец осматривается, в СЗМ – ощупывается.

Другим важным принципом, отраженным в названии метода СЗМ, является принцип сканирования, т.е. получение не усредненной информации об объекте исследования, а дискретное (от точки к точке, от линии к линии) перемещение зонда и считывание информации в каждой точке.

Посуда, приборы и реактивы

Прибор NanoEducator, образцы для исследования, пинцет.

Порядок выполнения работы

Общий порядок выполнения работы состоит из следующих этапов:

1. Знакомство с основами сканирующей зондовой микроскопии и с конструкцией СЗМ NanoEducator (см. лабораторную работу №1).
2. Знакомство с программой управления прибором NanoEducator.
3. Получение первого изображения (установка зонда и образца, выбор места сканирования, подвод зонда, выбор параметров сканирования).
4. Обработка и анализ полученного изображения (способ представления результатов, количественные характеристики изображения).
5. Составление отчета о работе (сведения о методе СЗМ, описание исследуемого образца, анализ экспериментальных результатов и выводы по работе).

Управление прибором NanoEducator осуществляется автоматически с помощью компьютера при отсутствии сложных юстировок и настроек. Вручную производится только установка образца и первоначальный подвод зонда. Работа с прибором простота в обращении, позволяет использовать видеокамеру для визуального контроля состояния зонда и поверхности образца, удобный программный интерфейс в *Apple Mac* обеспечивает многофункциональность и возможность просмотра и обработки данных одновременно с процессом сканирования образца.

Проведение эксперимента осуществляется в следующей последовательности:

- включение прибора и вызов программы NanoEducator;
- установка образца и после установка датчика с зондом;
- выбор режима сканирования (атомно-силовая микроскопия АСМ, сканирующая туннельная микроскопия СТМ, спектроскопия и литография);
- выбор участка для сканирования;

- предварительный подвод зонда вручную;
- поиск резонанса и установка рабочей частоты (только для режима АСМ);
- автоматический подвод зонда;
- выбор параметров сканирования и сканирование.

Информация, полученная с помощью сканирующего зондового микроскопа, хранится в виде СЗМ кадра – матрицы имеющей размер 200×200 или 300×300 элементов. Визуализация СЗМ кадров производится средствами компьютерной графики, в основном в виде цветных двухмерных (2D) или трехмерных (3D) изображений.

При 2D – визуализации каждой точке поверхности присваивается цвет определенного тона в соответствии с высотой точки поверхности. При 3D – визуализации изображение поверхности строится в аксонометрической перспективе, что дает возможность подчеркнуть отдельные особенности рельефа.

Оценка полученного изображения может характеризоваться морфологией поверхности, которая описывается сложным рельефом с большим количеством пиков и впадин (рис. 6.11, а) или простым спокойным рельефом без явных перепадов высот (рис. 6.11, б).

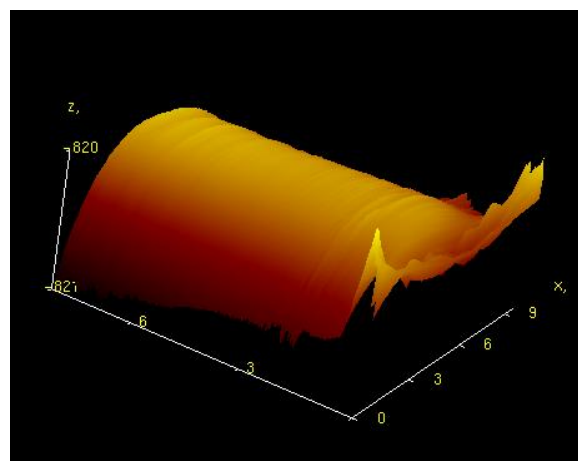
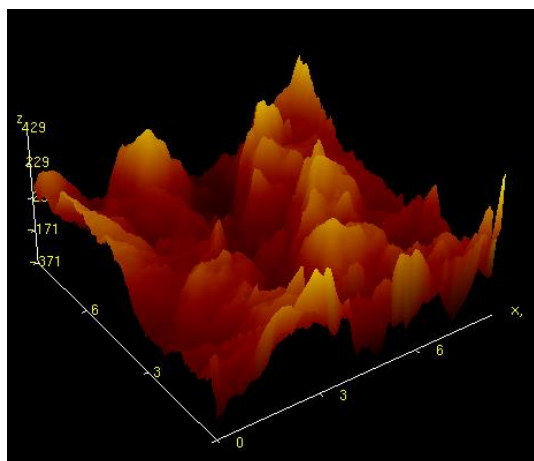


Рис. 6.11. Пример 3D – изображения поверхности, полученной с помощью СЗМ NanoEducator:

- а) поверхность со сложным рельефом;*
- б) поверхность со спокойным рельефом*

Для получения изображения сделайте следующие операции:

- ◇ Включите компьютер (кнопка слева внизу сзади на мониторе), включить мышь и клавиатуру.
- ◇ Включите электронный блок.
- ◇ При помощи значка запустите программу NanoEducator.
- ◇ Установите образец на держатель образца, сняв предварительно защитную крышку с видеокамерой (крепить с помощью магнита или двухстороннего скотча).

◇ Вставьте зонд, закрепленный на датчике взаимодействия, и зафиксируйте его винтом фиксации датчика (сверху).

◇ Винтом ручного подвода подведите острие датчика как можно ближе к поверхности.

◇ Установите камеру.

◇ В главном окне программы NanoEducator проверить вкладку «Настройки» (должно быть контроллер: НаноЭдк..., режим: АСМ, резонанс: найти, подвод: подвести...)

◇ Откройте вкладку «Резонанс»:

▪ Установите флажок «настройки», появится панель параметров поиска резонанса

▪ Уберите галочку и флажок «точно», установите минимальную «амплитуду колебаний» и максимальное «усиление амплитуды».

▪ Нажмите на кнопку «старт», появится резонансная кривая (кривая должна быть симметричная и иметь максимум не менее 2 В). В противном случае измените амплитуду колебаний и усиление амплитуды.

▪ Установите флажок «точно», нажмите кнопку «старт».

▪ Закройте вкладку «резонанс».

◇ Откройте вкладку «Подвод»:

▪ Включите камеру (левый нижний угол).

▪ Выберите место сканирования винтами перемещения образца в горизонтальной плоскости.

▪ Подведите зонд вручную к поверхности винтом ручного подвода.

▪ Установите флажок «настройки».

▪ В панели параметров подвода установите «усиление ОС» 3, «рабочая точка» 0,7.

▪ Выйдите из панели параметров подвода и нажмите стрелку ↓ под строкой «быстро».

▪ После окончания подвода (прекратятся пошаговые щелчки) закройте вкладку «Подвод».

◇ Откройте вкладку «Параметры»:

▪ Установите параметры сканирования (размер 70×70 мкм, разрешение 256 , квадрат, режим АСМ, скорость 3, усиление 1, рабочая точка 0,7).

▪ Закройте вкладку.

◇ В главном окне программы NanoEducator нажмите кнопку «Пуск», начнется сканирование в 2D изображении, переключиться на трехмерное изображение, можно, нажав кнопку «3D» на панели инструментов.

◇ Полученное изображение сохранится в разделе «Сессия» (левый верхний угол) в главном окне программы NanoEducator.

◇ Для сохранения изображения в формате *tiff на рабочем столе откройте любой файл, сохраненный в данном формате, переместите его в свободное место рабочего стола, выделите. В панели инструментов рабочего стола нажмите

кнопку «Файл», выберите строку «Снимок изображения».левой кнопкой мыши установите точку на изображении и, не отпуская левую кнопку, выделите нужный фрагмент. Файл с сохраненным изображением появится на рабочем столе.

- ◇ Отвести зонд.
- ◇ Заккрыть программу NanoEducator .

Также полученное изображение поверхности может характеризоваться количественными параметрами: площадью сканирования, перепадом высот на этой площади, степенью шероховатости поверхности и другими. При необходимости существует возможность дополнительной обработки и количественного анализа изображения.

Вопросы для самоподготовки по теме «Микроскопические методы исследования»

1. Опишите алгоритм регистрации двухмерного изображения поверхности.
2. Опишите алгоритм регистрации 3D – изображения.
3. Дайте качественную и количественную интерпретацию 3D – изображения, полученного в ходе работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы учебного пособия «Аналитическая химия» предоставляют возможность студенту накопить профессиональные знания, которые найдут применение в их будущей деятельности, позволят ответить на вопросы о возможности использования изученных ими классических и современных методов химического и физико-химического анализа веществ в будущей профессии.

Выполнение лабораторных работ развивает у студентов навыки самостоятельного, логического мышления и способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. Кристиан, Г. Аналитическая химия: в 2 томах / Г. Кристиан; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.
2. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 кн., кн. 1: Титриметрические и гравиметрический методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.
4. Васильев, В.П. Аналитическая химия: в 2 кн., кн. 2: Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 383 с.

5. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. – 460 с.

Дополнительная литература

6. Вернигорова, В.Н. Современные химические методы исследования строительных материалов: Учебн. пособие / В.Н. Вернигорова, Н.И. Макридин. – М.: Изд-во АСВ, 2003. – 224 с.

7. Кукина, О.Б. Методы исследования неорганических веществ и материалов: метод. указания / О.Б. Кукина, Е.В. Баранов, О.Р. Сергуткина// Воронежский ГАСУ. – Воронеж, 2013. – 32 с.

8. Слепцова, О. В. Аналитическая химия. Химическая идентификация и анализ вещества метод. указания/О. В. Слепцова, О. Б. Кукина, О. Б. Рудаков // Воронежский ГАСУ, 2010. – 36 с.

9. Рудаков, О.Б. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, И.А. Востров, С.В. Федоров [и др.]. – Воронеж: Водолей. – 2004. – 528 с.

10. Рудаков, О.Б. Растворитель как средство управления процессами в жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков. – Воронеж: Изд-во ВорГУ, 2003. – 300 с.

11. Руденко, Б.А. Высокоэффективные хроматографические процессы. Том. 1. Газовая хроматография / Б.А. Руденко, Г.И. Руденко. – М.: Наука, 2003. – 425 с.

12. Долгоносков, А.М. Колоночная хроматография как объект математического моделирования / А.М. Долгоносков, О.Б. Рудаков, И.С. Суровцев [и др.]. – Воронеж: ГЕОХИ РАН – ВГАСУ. – 2013. – 400 с.

Учебное издание

**КУКИНА ОЛЬГА БОРИСОВНА
СЛЕПЦОВА ОЛЬГА ВАЛЕНТИНОВНА
ХОРОХОРДИНА ЕЛЕНА АЛЕКСЕЕВНА
РУДАКОВ ОЛЕГ БОРИСОВИЧ**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

учебное пособие

для студентов направления подготовки бакалавров
«Химия, физика и механика материалов»

Отпечатано в авторской
редакции

Подписано в печать . Формат 60х84 1/16. Уч.-изд. л. 10,0.
Усл.-печ. л. 10,1. Бумага писчая. Тираж 60 экз. Заказ № ____ .

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства
учебной литературы и учебно-методических пособий Воронежского ГАСУ
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84