

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В ДВУХ ТОМАХ

Под редакцией академика Ю. А. ЗОЛотова

ТОМ 1

*Учебник
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химическим направлениям*

5-е издание, стереотипное



Москва
Издательский центр «Академия»
2012

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73
О-753

Авторы:

*Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш, С. Г. Дмитриенко, И. Ф. Долманова,
Е. Н. Дорохова, Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, В. И. Фадеева, Е. Н. Шаповалова,
Т. Н. Шеховцова, О. А. Шпигун*

Рецензенты:

профессор кафедры аналитической химии Казанского государственного
университета, д-р хим. наук *Г. К. Будников*;
профессор кафедры аналитической химии Саратовского государственного
университета им. Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук *Р. К. Чернова*

О-753 **Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1** : учеб. для студ. учрежде-
ний высш. проф. образования / [Т. А. Большова и др.] ; под ред. Ю. А. Золо-
това. — 5-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2012. — 384 с.
ISBN 978-5-7695-9124-2

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом по направлениям подготовки «Химия» (квалификация «бакалавр»), «Фундаментальная и прикладная химия» (квалификация «специалист»).

В двух томах учебника изложены теоретические основы аналитической химии с учетом современных научных достижений.

В первом томе освещены методологические вопросы аналитической химии, некоторые положения термодинамики и кинетики, лежащие в основе методов химического анализа. Рассмотрена метрология химического анализа: дано понятие об аналитическом сигнале, статистических критериях правильности и воспроизводимости результатов анализа. Представлены основные закономерности протекания кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакций, а также реакций комплексообразования и осаждения. Изложены общие принципы и основные методы разделения и концентрирования веществ. Особое внимание уделено хроматографии. Предложены вопросы для контроля за усвоением материала.

Для студентов учреждений высшего профессионального образования. Может быть полезен аспирантам, преподавателям, а также специалистам-аналитикам.

УДК 543(075.8)
ББК 24.4я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 978-5-7695-9124-2 (т. 1)
ISBN 978-5-7695-9123-5

© Коллектив авторов, 2010
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2010
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2010

ОТ АВТОРОВ

Химический анализ служит средством контроля качества продукции в химической, нефтеперерабатывающей и фармацевтической промышленности, в металлургии и горнодобывающей индустрии, в ряде других отраслей народного хозяйства. На результатах химического анализа в значительной степени базируется разведка полезных ископаемых. Химический анализ — главное средство контроля за загрязненностью окружающей среды. Выяснение химического состава почв, удобрений, кормов и сельскохозяйственной продукции важно для нормального функционирования агропромышленного комплекса. Химический анализ незаменим в медицинской диагностике, биотехнологии. От уровня химического анализа, обеспеченности лабораторий методами, приборами и реактивами зависит развитие многих наук.

Научная основа химического анализа — аналитическая химия. Это наука, которая в течение столетий была частью, а порой и основой химии. В последнее время химия в значительной степени изменилась, выросли ее возможности, расширились области, которые она охватывает.

Четвертое издание данного учебника, осуществленное Издательским центром «Академия», значительно отличается от трех предыдущих, вышедших в издательстве «Высшая школа». Введена новая глава о миниатюризации анализа, посвященная в основном микрофлюидным системам. Заново написаны главы о масс-спектрометрии и спектрометрии ядерного магнитного резонанса. Значительные изменения внесены и в другие главы.

Произошли изменения и в составе авторского коллектива. Авторами учебника являются сотрудники химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова: Н. В. Алов, Ю. А. Барбалат, Т. А. Большова, А. Г. Борзенко, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш, С. Г. Дмитриенко, И. Ф. Долманова, Е. Н. Дорохова, Ю. А. Золотов, В. М. Иванов, А. А. Карякин, Е. И. Моросанова, Н. А. Пасекова, И. В. Плетнев, М. А. Проскурнин, Г. В. Прохорова, Н. М. Сергеев, В. И. Фадеева, Е. Н. Шаповалова, Т. Н. Шеховцова, О. А. Шпигун. Общее редактирование осуществлено академиком Ю. А. Золотовым. Существенную организационную работу по подготовке рукописи провели профессор Т. Н. Шеховцова и профессор В. М. Иванов.

Авторы выражают благодарность всем, кто своими замечаниями помог при работе над настоящим изданием.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

1.1. Общие замечания

Аналитическая химия — не просто научная дисциплина, накапливающая и систематизирующая знания; эта наука имеет огромное практическое значение в жизни общества, она создает средства для химического анализа и обеспечивает его осуществление — в этом ее главное предназначение. Без эффективного химического анализа невозможно функционирование ведущих отраслей экономики, систем охраны природы и здоровья населения, оборонного комплекса, невозможно развитие многих смежных областей знания.

Аналитическая химия — увлекательная сфера научного поиска, благодатный полигон для творческих исканий. Не случайно за создание многих методов анализа присуждены Нобелевские премии: это органический микроанализ, полярография, разные виды хроматографического анализа, фотоэлектронная спектроскопия и др.

Что должен уметь аналитик? Казалось бы, ответ очевиден: выполнять химические анализы. Однако не будем спешить. Нужно еще разобраться с самим понятием «аналитик».

Аналитик-исследователь призван развивать аналитическую химию как науку. Его задача — создавать, совершенствовать, теоретически обосновывать методы анализа, придумывать, конструировать средства химического анализа, особенно аналитические приборы, синтезировать аналитические реактивы и разрабатывать стандартные образцы, испытывать их, находить им рациональное применение. Аналитик-исследователь может заниматься общей методологией анализа и его теорией, работать в сфере автоматизации и математизации аналитической химии, разрабатывать принципы унификации и стандартизации методик. Наконец — и это едва ли не самое главное — он может создавать методики анализа различных объектов.

Задача аналитика-практика — выполнять анализы, разные, каждый раз новые, интересные, а подчас и однотипные, рутинные.

Имеется еще одна очень распространенная категория специалистов, выполняющих анализы не постоянно, а в связи с какой-либо другой деятельностью. Это химики-органики или специалисты по химической кинетике, медики-клиницисты или агрохимики, геологи, почвоведы.

Сказанное позволяет сделать заключение: нужно различать аналитическую химию и аналитическую службу (химический анализ).

Аналитическая химия — это наука об определении химического состава объектов материального мира и отчасти их химического строения. Методы аналитической химии позволяют отвечать на вопросы о том, из чего состоит вещество, какие компоненты входят в его состав, еще важнее — каково количество этих компонентов или какова их концентрация. Эти методы часто дают возможность узнать, в какой форме данный компонент присутствует в веществе, напри-

мер установить степень окисления атома элемента. Иногда мы способны оценить и пространственное расположение компонентов.

При разработке методов часто приходится заимствовать идеи из смежных областей науки и приспособлять их к своим целям. В задачу аналитической химии входит разработка теоретических основ методов, установление границ их применимости, оценка метрологических и других характеристик, создание методик анализа различных объектов.

Аналитическая служба — это сервисная система, обеспечивающая конкретный анализ определенных объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией. Это область химического анализа. Сфера аналитической службы может быть, в принципе, не связана с методической работой, с созданием или даже усовершенствованием химико-аналитических методов. Однако аналитик-практик, выполняющий серийные анализы, если он хочет быть хорошим специалистом, не может не заниматься методическими усовершенствованиями, не может оставаться в стороне от научной аналитической химии, он должен проводить анализы творчески, с современных научных позиций, самыми подходящими методами и средствами. Важно понимать, что и аналитик-исследователь, разрабатывающий методики, должен уметь выполнять реальные, конкретные анализы, иначе он создаст такие методики, которыми никто не сможет пользоваться.

1.2. Аналитическая химия как наука

Про аналитическую химию говорят, что это наука о методах и средствах химического анализа и в известной мере установления химического строения. Действительно, создание и совершенствование методов и средств анализа составляют главное содержание этой области науки. Под *средствами анализа* подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров и т. д.

Методы и средства анализа постоянно изменяются: привлекают новые подходы, используют новые принципы, явления, часто из далеких областей знания. Например, в настоящее время при проведении химического анализа важную роль играют физические методы — спектроскопические и ядерно-физические. Таким образом, аналитическая химия приобретает черты междисциплинарной науки.

Каков теоретический базис аналитической химии, какие вопросы теории разрабатывают в этой области знания? Перечислим основные: теория отбора представительных проб, методология автоматизации и математизации методов анализа, подход к химическому анализу в потоке или без разрушения образца, теоретические основы групп методов анализа или отдельных методов (последнее особенно важно). Этот перечень далеко не полный.

Мы уже использовали и будем использовать термин «химический анализ». Под *химическим анализом* понимаем получение информации о химическом составе объекта и соответствующую область деятельности. В зависимости от поставленной задачи определяют изотопный, элементный, молекулярный, фазовый состав и т. д.

Следует различать часто встречающиеся понятия: «метод анализа» и «методика анализа». Под *методом анализа* понимают достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и (обычно) к анализируемому объекту. Когда говорят о

методе анализа, то имеют в виду принцип, положенный в его основу, количественное выражение связи между составом и каким-либо измеряемым свойством, отработанные приемы осуществления, включая выявление и устранение помех, устройства для практической реализации и способы обработки результатов измерений.

Методика анализа — это подробное описание анализа данного объекта на заданные компоненты с использованием выбранного метода. Практически не бывает методик без указания определяемых или обнаруживаемых компонентов, объекта анализа и применяемого метода. Примерами могут служить методика полярографического определения кадмия в жаропрочной стали, методика хроматографического определения фенола в речных водах.

Можно выделить три функции аналитической химии как области знания:

- 1) развитие общей теории, решение общих вопросов анализа (например, развитие его метрологии);
- 2) разработка аналитических методов;
- 3) решение конкретных задач анализа (например, создание аналитической химии пестицидов).

Виды химического анализа

Рассмотрим виды химического анализа. Можно выделить качественный и количественный химический анализ. *Качественный анализ* решает вопрос о том, какие компоненты входят в анализируемый объект. *Количественный анализ* дает сведения о количественном содержании всех или отдельных компонентов. При определении микропримесей грань между этими видами анализа подчас стирается.

Можно предложить другие классификации видов химического анализа:

- валовой — локальный;
- деструктивный — недеструктивный;
- контактный — дистанционный;
- дискретный — непрерывный.

Классификация может базироваться на масштабе работы, объеме или массе пробы: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикроанализ.

Классификация видов химического анализа может быть основана на природе обнаруживаемых или определяемых частиц; в этом случае говорят об анализе изотопном, элементном (атомно-ионном), структурно-групповом (функциональном), вещественном, молекулярном, фазовом.

Когда говорят «выполните химический анализ», часто имеют в виду определение элементного состава образца; этот вид анализа называют *элементным*. Из каких элементов состоит данный объект, какова их концентрация или количество — вот вопросы, на которые мы получаем ответ, проводя элементный анализ. Чаще всего для этого используют спектральные методы. Однако задачи аналитической химии этим не ограничиваются.

Изотопным анализом профессиональные аналитики занимаются меньше; такие анализы чаще проводят физики, геологи, биологи. Например, определяют содержание дейтерированной воды в обычной воде, а также «тяжелого» кислорода (изотопа кислорода-18) в смеси с распространенным изотопом кислородом-16. Изотопный анализ необходим при исследовании искусственных элементов, например трансурановых.

В *вещественном анализе* определяют, в каких формах присутствует интересующий нас компонент в анализируемом объекте и каково содержание этих форм. Например, в какой степени окисления присутствуют атомы элемента (мышьяк(III) или мышьяк(V)), в каком химическом состоянии присутствует элемент (например, медь в минерале может быть в виде оксида или сульфида, или смеси этих соединений). Вещественный анализ имеет много общего с молекулярным и фазовым.

Молекулярный анализ — это обнаружение и определение химических соединений. Типичным является анализ смеси газов. Например, определение в воздухе основных компонентов (азота, кислорода, диоксида углерода, инертных газов, озона) и таких примесей, как оксиды азота или оксиды серы. Однако еще важнее молекулярный анализ для органических соединений. Среди методов молекулярного анализа в настоящее время главенствующее положение занимают хроматографические.

Для химиков-органиков существенен еще один вид анализа, промежуточный между элементным и молекулярным, — *структурно-групповой*. Это прежде всего определение функциональных групп, т.е. отдельных групп органических соединений — карбоксильной, гидроксильной, аминной и др. Можно говорить и о *структурном анализе*, цель которого — выяснение химического строения соединений, в том числе выявление изомеров.

Упомянем еще *фазовый анализ* — анализ включений в неоднородном объекте, например в горных породах и сплавах. Так, сульфид меди(II) и оксид меди(II) не распределены в геологическом образце гомогенно, а образуют отдельные фазы.

Методы аналитической химии

Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы отбора проб, разложения проб, разделения компонентов, их концентрирования, обнаружения (идентификации) и определения. Существуют гибридные методы, сочетающие, например, разделение и определение. Методы обнаружения и определения имеют много общего.

Наибольшее значение имеют методы определения. В арсенале аналитической химии — эффективные методы определения, основанные на разных принципах. Принципы разные, но практически все методы основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами. Обычно измеряют свойство, например интенсивность окраски, радиоактивность или электрическую проводимость, и по полученному сигналу судят о составе вещества, точнее — о содержании интересующего нас компонента.

Можно классифицировать методы определения по лежащим в их основе принципам, по характеру измеряемого свойства, по способу регистрации соответствующего сигнала. Методы определения делят на химические, физические и биологические. *Химические методы* базируются на химических (в том числе электрохимических) реакциях. Сюда можно отнести и большинство методов, часто называемых физико-химическими. *Физические методы* основаны на физических явлениях и процессах (обычно это взаимодействие вещества с потоком энергии), *биологические методы* — на реакции тканей, органов, целых организмов или даже популяций на химические воздействия.

Данная классификация условна. Так, фотометрические методы могут быть и химическими (в большинстве случаев), и чисто физическими. Это относится и к люминесцентным методам. В ядерно-физических методах иногда важную роль играют химические операции; это особенно относится к радиохимическим методам.

Можно классифицировать методы определения по видам анализа, для которых они предназначены. Можно говорить о методах изотопного, элементного, молекулярного анализа и т.д. Однако и эта классификация имеет недостатки, может быть, более существенные, чем предыдущая. В самом деле, большинство методов элементного анализа (кроме радиоактивационного) применяют и для структурно-группового или молекулярного анализа. Главным методом изотопного анализа является масс-спектрометрия, но ее используют и в элементном, и в структурно-групповом, и в молекулярном анализе. Типичный метод молекулярного анализа — газовая хроматография применяется для элементного анализа органических веществ в CHN-анализаторах.

Основные требования к методам определения: правильность и воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения, избирательность, экспрессность, простота анализа, возможность его автоматизации. В специальных случаях важны локальность определений, анализ на расстоянии (без непосредственного контакта с анализируемым объектом), анализ без разрушения образца. Для массовых анализов большое значение приобретает фактор экономичности определений. Все эти требования отражают основные тенденции развития аналитической химии, в том числе на основе широкой инструментализации химического анализа. Тенденция к увеличению роли инструментальных методов анализа очевидна, хотя и традиционные методы играют определенную роль. Одна из важных черт развития науки в наши дни — математизация, и аналитическая химия не является исключением.

Методы аналитической химии основаны на различных принципах, часто из далеких областей науки. Однако разные методы и направления химического анализа объединены общей целью, под все методы и направления подводится единый фундамент. Поскольку упомянутые методы и направления связаны с измерением, особое значение приобретают метрологические аспекты химического анализа.

1.3. Аналитическая служба

В Российской Федерации аналитическая служба представляет собой совокупность аналитических служб отдельных ведомств, например, в области промышленности, геологии, сельского хозяйства, ведомств охраны природы, здравоохранения и др.

В США существуют государственные аналитические службы (например, в агентствах по защите окружающей среды, по авиации и исследованию космического пространства), подразделения, обслуживающие фирмы, предприятия; иногда аналитические обслуживающие центры создают в высших учебных заведениях.

В промышленности различают контроль технологических процессов и контроль сырья и готовой продукции. Первый, как правило, должен быть оперативным, часто непрерывным, желателен автоматизированным. Второй, иногда будучи непрерывным (анализ сырья на ленте транспортера, например, неразруша-

ющими ядерно-физическими методами) обычно все-таки дискретный, выборочный, во многих случаях требующий точности и определения нескольких компонентов, чаще выполняемый в лабораториях.

Деятельность контрольно-аналитических лабораторий имеет исключительно важное значение для государства в целом.

Главная задача производственных лабораторий — каждодневное обслуживание производства. Многие лаборатории ведут и методическую работу. Для эффективной работы контрольно-аналитические лаборатории должны постоянно получать новые методики, реактивы, приборы.

Многие прикладные лаборатории, располагающие квалифицированными кадрами и современным оборудованием, участвуют в научной работе. В крупных лабораториях организуют специальные методические группы, основная цель которых — разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам предприятия или организации методов и приемов анализа. Очень важно укреплять такую научную базу на предприятиях, делать производственные лаборатории центрами исследований в области аналитической химии.

Помощь развитию научных исследований в заводских лабораториях призваны оказать прежде всего соответствующие лаборатории отраслевых научно-исследовательских институтов, а также вузы и академические научные учреждения.

Важен и обмен опытом между лабораториями, особенно в данной отрасли. Нельзя забывать также, что организация и проведение исследований — лучшее средство повышения квалификации работников лабораторий.

Все химические анализы в промышленности можно разделить на констатирующие и оперативные (или экспрессные). Результаты констатирующих анализов нельзя непосредственно использовать для корректировки технологического процесса, хотя суммирование результатов таких анализов позволяет выявлять «хронические» дефекты технологии. Результаты констатирующих анализов, как и анализируемые образцы, можно хранить, обрабатывать, перепроверять. Другое дело — экспресс-анализы. Повторить этот анализ обычно невозможно, но, главное, результаты должны быть получены максимально быстро, чтобы их можно было использовать для корректировки технологического процесса, если это необходимо. Серьезнейшая задача производственного контроля, особенно экспрессного, — его автоматизация.

Существует еще один важный аспект производственного аналитического контроля — его экономичность. Стоимость аналитического контроля обычно невелика. Так, в металлургии она не превышает 1 % стоимости продукции, а чаще всего составляет 0,3—0,7 %. Дополнительные затраты на химический контроль окупаются повышением качества продукции, достижением большей стабильности технологического процесса.

Один из недостатков организации аналитического контроля — неопределенность решений, которые должны приниматься по результатам анализа, а в связи с этим и недостаточная ясность в вопросе о том, где и когда анализ обязателен. Аналитический контроль в наибольшем объеме требуется при запуске нового производства и его освоении. По мере того как технологические процессы осваивают и стабилизируют, число точек пробоотбора и частота анализа должны сокращаться. В сущности, аналитический контроль должен сохраняться в тех точках, в которых по тем или иным причинам наблюдаются колебания состава веществ.

1.4. Методологические аспекты аналитической химии

Стимулы развития аналитической химии. А. Пуанкаре писал, что ученый изучает природу не потому, что это полезно: он изучает ее потому, что это доставляет ему удовольствие. Великий французский математик и прав, и не прав... Ведь известно и другое высказывание, принадлежащее Ф. Энгельсу: «Если, как Вы утверждаете, техника в значительной степени зависит от состояния науки, то в гораздо большей мере наука зависит от состояния и потребностей техники. Если у общества появляется техническая потребность, то она продвигает науку вперед больше, чем десяток университетов».

Логика развития аналитической химии, безотносительно к прикладным задачам, подталкивает ученого-аналитика к созданию все более точных и чувствительных методов, разработке приемов неразрушающего или непрерывного анализа, упрощению процедур получения информации о составе и т. д. А ведь именно это нужно практике сегодня либо потребуется завтра.

Однако потребности практики — мощнейший фактор развития аналитической химии, несомненно более действенный, чем внутренняя логика развития науки. К счастью, оба фактора обуславливают движение аналитической химии в одном направлении.

Связь аналитической химии с другими науками. В настоящее время аналитическая химия не может быть и, более того, уже не является только частью химии. Она тесно связана с физикой, техникой и, как уже говорилось, приобрела черты междисциплинарной науки. Это не означает, что аналитическая химия «уходит» из химии; просто одной химии сейчас недостаточно. Аналитическая химия никогда не порвет связей с химией, как кибернетика, став новой междисциплинарной наукой, не порвала связей с математикой.

Связи аналитической химии с другими науками весьма многообразны. С одной стороны, аналитическая химия часто получает от различных научных дисциплин принципы, закономерности, на основе которых создаются методы анализа, технические приемы, способы регистрации аналитического сигнала, методы обработки результатов. С другой стороны, аналитическая химия обеспечивает многие науки методами и приборами, подчас в значительной степени предопределяя успехи этих наук.

Иногда связи более сложные: науки взаимно дополняют друг друга. Так, разработав методы анализа ядерных материалов, аналитики помогли в создании ядерных реакторов, последние затем стали одним из инструментов аналитиков — с их помощью осуществляют радиоактивационный анализ. Полупроводниковые детекторы, которые увеличивают возможности активационного анализа, нельзя было создать без разработанных ранее методов анализа полупроводниковых материалов.

В химических методах анализа используют достижения химической термодинамики, электрохимии, химической кинетики, неорганической, органической, коллоидной химии. Залогом успешной работы в области органических аналитических реагентов является использование последних достижений органической химии. Плодотворное развитие электроаналитической химии возможно только в союзе с электрохимией. Из сказанного не следует, что химические методы анализа сводятся к соответствующим дисциплинам химии. Утверждать это было бы так же некорректно, как пытаться свести физику к математике, биологию — к химии и т. п. Если, скажем, химика-неорганика больше интересует сходство эле-

ментов и соединений и в частном он ищет общее, то химик-аналитик заинтересован как раз в обратном. Ему прежде всего нужны индивидуальные особенности элементов и соединений, все то, что отличает их друг от друга. Такой угол зрения требует в ряде случаев использования иных сведений, чем те, которые нужны неорганику. У аналитика другое отношение к мере, к точности. По существу, химия стала количественной наукой благодаря успехам в осуществлении химического анализа.

Аналитическая химия тесно связана с физикой. Химический анализ в значительной мере базируется на успехах спектроскопии (оптической, рентгеновской, радиочастотной), ядерной физики и т. д. Многие методы химического анализа совершенствуются главным образом благодаря постоянному развитию соответствующих разделов физики, прогрессу в приборостроении.

Обязательными для всех аналитиков являются: теория пробоотбора, метрология химического анализа, методика сопоставления методов и выбора их при решении конкретной задачи. Специалисты-аналитики (химики и физики) единой группой выступают перед заказчиком, которому, в конечном счете, безразлично, какими способами аналитические данные будут получены.

Фундаментальный и прикладной аспекты аналитической химии. Деление научных дисциплин на фундаментальные и прикладные в значительной мере условно. Кроме того, с течением времени границы между фундаментальными и прикладными науками стираются. Общепринятых критериев для однозначного деления наук на фундаментальные и прикладные, по-видимому, не существует. Один из критериев может быть следующий: фундаментальные науки «познают» (то, что объективно существует в природе и обществе), прикладные науки «создают» (методы, средства, устройства). Если аналитическая химия — в значительной степени наука о методах определения химического состава вещества, то ее, руководствуясь указанным критерием, следовало бы отнести к прикладным.

Однако более точным будет утверждение, что большинство наук, в том числе и аналитическая химия, имеют и фундаментальный, и прикладной аспекты. При таком подходе рассуждения о том, фундаментальная наука аналитическая химия или прикладная, теряют смысл.

Стремление рассматривать аналитическую химию утилитарно, не видеть различий между аналитической химией и аналитической службой наносит ущерб и аналитической химии как науке, и аналитическому сервису, так как может лишить последний теоретических основ, новых открытий. Совершенствование аналитической службы возможно только на базе фундаментальных исследований. «Хотя главный момент в величественном развитии наук есть следствие практической пользы, приносимой ими, известно, что одно только прямолинейное преследование практической цели в конце концов затрудняет ее достижение», — писал великий Я. Г. Вант-Гофф*.

1.5. Краткая история аналитической химии

Существует мнение, что интерес к истории дисциплины возрастает в периоды, когда данная наука переживает застой или развивается спокойно, эволюционно. Во времена же «бурь», когда одно открытие опережает другое, когда спе-

* Цит. по кн.: Добротин Р. Б., Соловьев Ю. И. Вант-Гофф. — М.: Наука, 1977. — С. 178.

шат выявить и реализовать возможности рождающихся один за другим методов, обычно бывает не до истории.

Это мнение в определенном смысле справедливо, однако изучать историю науки необходимо и в бурные периоды развития; специалист должен знать историю своей науки. Это знание вооружает ученого методологически, укрепляет любовь к науке, приобщает к ней.

Многие ученые, к мнению которых стоит прислушаться, полагали, что изучение истории дисциплины служит инструментом развития науки сегодняшней. В. И. Вернадский, например, писал, что история науки является орудием достижения нового.

Изучение прошлого аналитической химии жизненно необходимо для понимания ее особенностей, механизмов развития, истоков ее методов, для оценки того, что нас ожидает. Знакомство с историей аналитической химии — занятие к тому же весьма интересное. В деятельности ученых прошлого часто можно увидеть пример, иногда — идеал. Так, Д. К. Максвелл писал, что наука захватывает нас только тогда, когда, заинтересовавшись жизнью великих исследователей, мы начинаем следить за историей их открытий.

Аналитическая химия — в известной степени первооснова всей химии, эту мысль мы встречаем у многих историков химической науки. Например, открытие новых элементов — ведь это аналитическая задача. Во всяком случае, так было до последнего времени, пока синтезом новых элементов не занялись физики-ядерщики, но и они не могут обойтись без химико-аналитической методологии.

Аналитическая химия прошла большой исторический путь. Можно выделить следующие периоды:

- древний период (до IV в.);
- период алхимии (IV—XVI вв.);
- период иатрохимии (XVI—XVII вв.);
- эпоха флогистона (XVII—XVIII вв.);
- период научной химии (XIX—XX вв.);
- современный период (XXI в.)

Древний период. Химический анализ проводился с незапамятных времен. Первый аналитический прибор — весы — известен с глубокой древности. Анализ подвергали руды, сплавы, изделия из драгоценных металлов. Римским историком Плинием описана методика анализа золота, еще раньше об оценке содержания золота писал император Вавилона. Плиний пишет об использовании экстракта дубильных орешков в качестве реактива. С помощью папируса, пропитанного экстрактом дубильных орешков, отличали медь(II) от железа(III) (в растворе сульфата железа(III) папирус чернел).

В древности умели определять концентрацию по удельному весу (плотности); само понятие «удельный вес» известно, по крайней мере, со времен Архимеда. По видимому, вторым по времени появления аналитическим прибором был ареометр, он описан в трудах древнегреческих ученых. В произведении Теофраста «О камнях» говорится об определении золота с помощью так называемого *пробного*, или *пробирного*, камня; этот способ применяется до сих пор, например в инспекциях пробирного надзора.

Период алхимии. Во времена алхимии был выполнен огромный объем экспериментальных работ, что обеспечило развитие техники химических операций и накопление большого количества информации о свойствах веществ. Было най-

дено много способов различать вещества, отработан метод определения золота и серебра, основанный на *пробирной плавке* — плавлении в присутствии восстановителя и металла-носителя (обычно свинца), в расплаве которого хорошо растворяются драгоценные металлы. Во Франции в XIV в. этот способ был детально описан в королевском декрете Филиппа VI (1343) — всем было предписано пользоваться именно этим методом. Получил дальнейшее развитие метод пробного камня; суть его заключалась в том, что изделиями из золота на поверхности пробного камня наносили царапины. Их цвет, точнее оттенок, и толщина зависят от содержания золота. В средние века стали использовать шкалу из 24 игл с разным содержанием золота. Для анализа начали использовать растворы. Были открыты цинк, сурьма и висмут.

Период иатрохимии. В период иатрохимии (химии для медицины) появились новые способы обнаружения веществ, основанные на переводе их в раствор. Например, была открыта реакция ионов серебра(I) с хлорид-ионами. Как пишут Ф. Сабадвари и А. Робинсон, авторы книги «История аналитической химии», в этот период было открыто большинство химических реакций, использованных впоследствии при разработке классической схемы качественного анализа. Монах Василий Валентин ввел понятия «осаждение», «осадок».

Особое место в истории аналитической химии занимают работы английского ученого Роберта Бойля (XVII в.), который ввел термин «химический анализ». Со времен Р. Бойля и до первой половины XIX в. аналитическая химия была основной частью химии.

Р. Бойль систематически использовал экстракты растений (лакмус, экстракт фиалки и др.) и животных тканей для определения кислотности и щелочности растворов; например, он установил, что в щелочном растворе экстракт фиалки становится зеленым. Известное с древних времен свойство экстракта дубильных орешков окрашиваться в присутствии ионов железа(III) и меди(II) было дополнено наблюдением, что интенсивность возникающей при этом окраски связана с содержанием ионов металла в растворе. Известно, что Р. Бойль судил о составе осадков по форме образующихся кристаллов; он проводил фракционную кристаллизацию. Р. Бойль отделил химию от медицины, это был конец периода иатрохимии.

Эпоха флогистона. Во время эпохи флогистона (XVIII в.) многое было сделано в области изучения газов. Создателями газового анализа были работавшие примерно в одно время Г. Кавендиш (показал, что вода — сложное вещество), Дж. Пристли, К. Шееле, Дж. Блэк. С их именами связано открытие кислорода и водорода. Шведский ученый К. Шееле получил шавелевую кислоту, которую и предложил как реагент на ионы кальция. Одним из ведущих аналитиков XVIII в. был А. Маргграф; он начал использовать микроскоп в химическом анализе, ввел новые методы, в том числе способ определения ионов серебра(I) с помощью хлорид-ионов. В качестве курьезного открытия отметим разработку венгерским ученым Я. Винтерлем способа определения флогистона.

Крупнейшим аналитиком XVIII в. был шведский химик Т. Бергман (1735—1784). Он впервые провел различие между качественным и количественным химическим анализом, обобщил накопленный к тому времени материал о применении паяльной трубки в анализе. В те годы паяльная трубка была мощным инструментом аналитического исследования; например, с ее помощью был установлен качественный состав многих минералов, открыто немало элементов. Особой заслугой Т. Бергмана было то, что он установил влияние углерода и фосфора на

свойства железа. Точное определение содержания углерода в разных образцах железа, полученного с использованием каменного угля, открыло дорогу современной металлургии. Сейчас все знают, чем отличаются, скажем, сталь и чугун. Хотя химический анализ был известен уже две тысячи лет, именно Т. Бергман придал ему статус самостоятельной науки — аналитической химии, создал первую схему качественного химического анализа.

Период научной химии. Конец XVIII — начало XIX вв. ознаменовались открытиями А. Л. Лавуазье (кислородная теория горения, закон сохранения вещества, различие между элементами и соединениями), похоронившими теорию флогистона. В этот период произошло становление законов стехиометрии — фундаментальной базы аналитической химии. У истоков этих исследований стоял немецкий ученый И. В. Рихтер. В студенческие годы на него большое впечатление произвели слова его учителя — философа Э. Канта о том, что в отдельных направлениях естественных наук истинной науки столько, сколько в ней математики. И. В. Рихтер посвятил свою диссертацию использованию математики в химии. Не будучи химиком, И. В. Рихтер ввел первые количественные уравнения химических реакций, стал использовать термин «стехиометрия», начал определять атомные веса (атомные массы).

Идея о том, что химические соединения имеют определенный состав (развита далее Ж. Л. Прустом и особенно Дж. Дальтоном), встретила возражения французского химика К. Л. Бертолле. Он опубликовал теорию, согласно которой состав химического соединения, образуемого двумя элементами, может меняться в любых пределах и соотношениях. Будь эта теория принята, она разрушила бы всю теоретическую базу количественного анализа того времени.

Закон кратных отношений (Дж. Дальтон), шкала атомных весов стали основой количественного химического анализа.

Знаменитый шведский химик Й. Я. Берцелиус (1779 — 1848) продолжал линию И. В. Рихтера. На основе анализа оксидов он определил атомные веса почти всех известных тогда химических элементов, ввел символы элементов, химические формулы, активно проводил аналитические расчеты на основе правил стехиометрии. Й. Я. Берцелиус стоял у истоков метрологии анализа. Он оценивал ошибки определений, разработал точные методы взвешивания, ему принадлежит методика определения платиновых металлов. Шведский ученый пытался создать новую схему качественного анализа. При анализе силикатов Й. Я. Берцелиус применил фтороводородную кислоту — прием, широко используемый и по сей день; использовал возгонку хлоридов для разделения металлов.

Первые руководства по химическому анализу появились еще во времена алхимии. В XVII в. их было уже немало. В 1790 г. в Иене была издана книга И. Геттлинга «Полная химическая пробирная палата», в 1799 г. во Франции — труд Л. Н. Воклена «Руководство испытателя». В. А. Лампадиус в 1801 г. опубликовал «Руководство по химическому анализу минеральных веществ», где появился термин «аналитическая химия». Этот термин встречается, например, в книге К. Пфaffen «Руководство по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, сельских хозяев и рудознатцев» (1821).

В аналитической химии до самого последнего времени большое значение имел систематический качественный анализ. Р. Бойль, по-видимому, первым использовал сероводород как химический реагент для обнаружения олова и свинца. Т. Бергман сделал сероводород одним из главных реактивов, использовал его для получения осадков с ионами многих металлов. В этом направлении работали

также Ж. Л. Гей-Люссак и другие химики XIX в. Отдельные качественные реакции были известны еще со средних веков, в числе относительно новых можно назвать реакцию иода с крахмалом (Ф. Штротмайер, 1815), фосфора с молибдатом (Л. Ф. Сванберг, Г. В. Струве, 1848). Для получения сероводорода стали использовать аппарат Киппа (1864). «Современная» сероводородная схема качественного анализа оформилась в трудах Г. Розе, К. Р. Фрезениуса и др. Позднее, в основном в XX в., были предложены и другие схемы.

В числе методов количественного химического анализа к середине XIX в. оформились титриметрические, гравиметрические методы, способы элементарно-органического анализа, методы газового анализа.

Основы титриметрического метода были заложены еще в середине XVIII в. Этот метод родился как ответ на требования промышленности. Первыми и главными химическими продуктами промышленности были серная и соляная кислоты, сода и хлорная вода; их применяли, например, при отбеливании тканей. Производство и применение химических веществ требовалось контролировать. Еще в 1726 г. К. Ж. Жоффруа осуществил нейтрализацию кислот в аналитических целях. Уксусную кислоту нейтрализовали карбонатом калия; индикатором, свидетельствующим о конце такого «титрования», служило прекращение выделения газа.

К 1750 г. в качестве титранта стали использовать раствор с известной концентрацией, а индикатором служил экстракт фиалки. Важное прикладное значение имело использование титриметрии в процессе отбеливания тканей во Франции (Ф. Декрузиль и др.); в 1795 г. был предложен метод определения гипохлорит-ионов. Были разработаны устройства для титрования: пипетки, бюретки, мерные колбы. Ж. Л. Гей-Люссак позднее предложил использовать индиго в качестве индикатора для окислительно-восстановительного титрования. Именно он ввел термин «титрование».

Гравиметрический (весовой) анализ подробно описан в учебнике К. Р. Фрезениуса (1846, русский перевод 1848). Метод основывался на количественном выделении нужного вещества в осадок, высушивании, прокаливании и взвешивании. Позднее (1883) были предложены беззольные фильтры, фильтрующие тигли Ф. Гуча (1878), органические осадители. Уже в XX в. появились метод осаждения из гомогенного раствора и термогравиметрия.

По существу, гравиметрическим был и элементный анализ органических веществ. Первые анализы такого рода выполнил А. Л. Лавуазье; он нашел, например, что в спирте соотношение углерода и водорода равно 3,6 : 1 (истинное соотношение 4 : 1). Основную классическую схему анализа на содержание углерода и водорода разработал немецкий химик Ю. Либих в первой половине XIX в. Француз Ж. Б. Дюма предложил метод определения азота (1831). В настоящее время большее значение имеет метод И. Кьельдаля (1883). Много позднее австрийский ученый Ф. Прегль разработал способы микроанализа, за которые был удостоен Нобелевской премии (1923).

Из наиболее известных книг XIX в. отметим «Руководство по аналитической химии» Г. Розе (1829), «Руководство по качественному химическому анализу» К. Р. Фрезениуса (1841). В России в конце XIX в. был широко распространен учебник «Аналитическая химия» Н. А. Меншуткина, издававшийся 16 раз, в том числе и после революции 1917 г.

Аналитические реагенты традиционно были неорганическими и органическими (экстракты дубильных орешков или фиалки, щавелевая кислота). Во второй половине XIX в. число органических соединений, используемых для анализа,

увеличилось. Предложен реактив Грисса (1879) на нитрит-ионы (смесь β -нафтиламина и сульфаниловой кислоты дает с нитрит-ионами красное окрашивание). М. А. Ильинский использовал 1-нитрозо-2-нафтол в качестве реагента на ионы кобальта(II) (1885). Большое значение имели работы Л. А. Чугаева, применившего диметилглиоксим для обнаружения и определения ионов никеля(II).

Так называемые инструментальные методы анализа (если не считать весы аналитическим прибором) известны также давно. Первые попытки использовать электрогравиметрию относятся к началу XIX в., количественные определения (ионов меди(II), никеля(II), серебра(I)) этим методом проводят с 1864 г.

Важной вехой было создание атомно-эмиссионного спектрального анализа (физик Г. Кирхгоф и химик Р. Бунзен, Германия, 1859). Колориметрические, фотометрические методы восходят к упоминавшемуся выше наблюдению Р. Бойля о зависимости интенсивности окраски раствора от содержания ионов металла. Существенное значение имело установление закона светопоглощения (П. Бугер, И. Ламберт, А. Бер, XVIII—XIX вв.). Русский минералог В. М. Севергин на рубеже XVIII и XIX в. проводил анализы, которые мы сегодня назвали бы колориметрическими. В 1846 г. описан способ определения ионов меди(II) по синей окраске комплекса с аммиаком, в 1852 г. — метод определения ионов железа(III) по окраске тиоцианатного комплекса. Первый колориметр Дюбоска появился в 1870 г.

В конце XIX в. сложилась теория химических взаимодействий, используемых в аналитической химии. Это заслуга немецкого физикохимика В. Оствальда, опубликовавшего в 1894 г. книгу о теоретических основах аналитической химии: теории электролитической диссоциации и учении о химическом равновесии в растворах с участием ионов. Такой аспект теории был связан с тем, что к этому времени преобладающее место в аналитической химии заняли методы анализа в водных растворах после перевода веществ в ионное состояние. Эта теория в основе своей сохранилась до сих пор, хотя круг ее действия ограничен химическими методами анализа, уже не занимающими такого доминирующего положения, как во времена Оствальда.

Данный период истории аналитической химии особенно богат нововведениями. Большое значение имело открытие хроматографии (русский ботаник и биохимик М. С. Цвет, 1903) и последующее создание разных вариантов хроматографического метода — процесс, продолжающийся и поныне. А. Мартин и Р. Синг за работы по распределительной хроматографии, а также А. Тизелиус за исследования по электрофорезу и адсорбционному анализу были удостоены Нобелевской премии. Я. Гейровским был предложен и развит метод полярографии, за который он также был удостоен Нобелевской премии.

Значительным дополнением к титриметрическим методам было развитие так называемого комплексонометрического титрования — метода, основанного на использовании в качестве титранта полиаминополикарбонновых кислот, названных «комплексонами». Собственно говоря, почти все методы базировались на применении одной кислоты — этилендиаминтетрауксусной. Особый вклад в это направление внесли Г. Шварценбах и Р. Пршибил (1930—1950-е гг.).

Появилось много физических и химических методов анализа: масс-спектрометрические, рентгеновские, ядерно-физические, новые варианты электрохимических методов, интенсивно развивались фотометрические методы (особенно с использованием органических реагентов). Нужно отметить разработку и широкое распространение атомно-абсорбционного метода (А. Уолш, К. Алкемаде, Б. В. Львов, 1950-е гг.).

О развитии аналитической химии в России упоминалось выше. Следует добавить, что несколько членов Петербургской академии наук активно занимались химическим анализом: М. В. Ломоносов (1711 — 1765), Т. Е. Ловиц (1757 — 1804), В. М. Севергин (1765 — 1826), Г. И. Гесс (1802 — 1850), Ф. Ф. Бейльштейн (1838 — 1906). В советское время аналитическая химия успешно помогала решать многие научно-технические проблемы государственного значения (освоение атомной энергии, создание полупроводников и др.). Известны и крупные научные достижения. Н. А. Тананаев разработал капельный метод качественного анализа (по видимому, одновременно с австрийским, позднее бразильским, аналитиком Ф. Файглем). Большой вклад советские аналитики внесли в изучение комплексобразования и его использование в фотометрическом анализе (И. П. Алимарин, А. К. Бабко, Н. П. Комарь и др.), в создание и изучение органических аналитических реагентов, развитие электрохимических и масс-спектрометрических методов анализа. Б. В. Львов предложил электротермический вариант атомно-абсорбционного метода — достижение, признанное во всем мире. Много сделано в развитии хроматографии, экстракции и других методов разделения. Серьезные позиции завоеваны в области анализа металлов, геологических объектов, веществ высокой чистоты, в сфере автоматизации анализа.

Современный период. Сегодняшний день аналитической химии характеризуется многими изменениями:

- расширение арсенала методов анализа, особенно в сторону физических и биохимических;
- автоматизация и математизация анализа;
- создание приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа;
- решение задач о формах существования компонентов в анализируемых пробах;
- появление новых возможностей для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа;
- дальнейшее расширение круга анализируемых объектов.

Широко используют теперь компьютеры, многое делают лазеры, появились лабораторные роботы, значительно выросла роль аналитического контроля, особенно объектов окружающей среды. Очень большое значение имеет химический анализ в биомедицинской области, например в геномике, но особенно в медицинской диагностике.

Возрос интерес к методологическим проблемам аналитической химии. Как четко определить предмет этой науки, какое место занимает она в системе научного знания, фундаментальная это наука или прикладная, что стимулирует ее развитие — эти и подобные вопросы были предметом многих дискуссий.

Даже в традиционных областях аналитической химии накоплены важные новые данные, которые подчас изменяют устоявшиеся представления о механизмах химических реакций, лежащих в основе тех или иных аналитических методов.

Контрольные задания

1. Дайте характеристику аналитической химии как науки.
2. Какой смысл вкладывают в понятие «химический анализ»?
3. Охарактеризуйте виды химического анализа.

4. Как классифицируют методы химического анализа?
5. Какие анализы проводят прикладные контрольно-аналитические лаборатории?
6. Как складываются взаимоотношения аналитической химии с другими науками?
7. К каким наукам — фундаментальным или прикладным — вы бы отнесли аналитическую химию?
8. В какой период аналитическая химия была практически основной частью химии?
9. Каков вклад Р. Бойля в аналитическую химию?
10. Когда и где впервые появился термин «аналитическая химия»?
11. Расскажите о первых шагах титриметрического метода анализа.
12. За какие методы анализа были присуждены Нобелевские премии?
13. Охарактеризуйте современный этап развития аналитической химии.

Список литературы

Аналитическая химия : в 3 т. / под ред. Л. Н. Москвина. — М. : Издательский центр «Академия», 2008—2010.

Аналитическая химия. Проблемы и подходы : в 2 т. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г. М. Видмера. — М. : Мир, 2004.

Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. / В. П. Васильев. — М. : Дрофа, 2002.

Золотов Ю. А. Аналитическая химия : проблемы и достижения / Ю. А. Золотов. — М. : Наука, 1992.

Золотов Ю. А. История и методология аналитической химии / Ю. А. Золотов, В. И. Вершинин. — М. : Издательский центр «Академия», 2007.

Золотов Ю. А. О химическом анализе и о том, что вокруг него / Ю. А. Золотов. — М. : Наука, 2004.

Кристиан Г. Аналитическая химия : в 2 т. / Г. Кристиан. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009.

Кунце У. Основы качественного и количественного анализа / У. Кунце, Г. Шведт. — М. : Мир, 1997.

Отто М. Современные методы аналитической химии : в 2 т. / М. Отто. — М. : Техносфера, 2003.

Сабадвари Ф. История аналитической химии / Ф. Сабадвари, А. Робинсон. — М. : Мир, 1984.

Глава 2

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2.1. Основные понятия

Метрология — это наука об измерениях, методах и средствах. Она имеет большое значение в различных областях науки и техники, в том числе и в химическом анализе.

Химический анализ — сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы химического анализа любого объекта:

- постановка задачи;
- выбор метода и схемы анализа;
- отбор пробы;
- подготовка пробы к анализу;
- проведение измерения;
- обработка результатов измерений.

Эта схема условна: каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий. В настоящей главе рассмотрим этапы выбора метода химического анализа и обработки результатов измерений, а также некоторые общие положения этапа проведения измерений.

Основная задача химического анализа — определение количества вещества, поэтому прежде чем перейти к рассмотрению этапов анализа, условимся о единицах количества вещества и принятых способах выражения концентрации.

Единицы количества вещества. За единицу количества вещества принят моль. *Моль* — это такое количество вещества, которое содержит столько условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода ^{12}C , т.е. $6,02045 \cdot 10^{23}$. Условной частицей может быть молекула, ион, электрон, группы частиц (например, функциональная группа, часть молекулы, ассоциат, радикал и т.п.). Одним словом, условная частица — это любая дискретная материальная единица. Одни частицы существуют реально (молекула H_2 , ион IO_3^-), другие — условно (молекула NaCl в растворе, половина молекулы, протон в растворе). Поэтому единица измерения «моль» условных частиц удобна и обычно используется для выражения количества микрообъектов.

Для обозначения количества вещества обычно используют латинскую букву n . Запись $n(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль означает, что имеется $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-6}$ протонов; $n(\text{HCl}) = 0,01$ моль — $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,01$ условных частиц HCl ; $n(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 0,05$ моль — $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,05$ условных частиц $\frac{1}{5}\text{KMnO}_4$; $n(e) = 1$ моль — $6,02 \cdot 10^{23}$ электронов. В практике химического анализа такая информация редко бывает нужна.

Молярная масса (M) — это масса 1 моля вещества. Если известна масса вещества m , то молярную массу рассчитывают как отношение массы к числу молей n данного вещества:

$$M = m/n.$$

Молярная масса имеет размерность — грамм на моль ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$). Численно молярная масса равна *относительной молекулярной массе* — суммарной массе всех атомов в частице, отнесенной к $1/12$ массы атома углерода ^{12}C . Относительная молекулярная масса — безразмерная величина, ее легко вычислить, зная относительные атомные массы элементов.

Молярный объем (V_m) — это объем 1 моля вещества при нормальных условиях. Обычно эту величину используют для газов, в этом случае молярный объем $V_m = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Молярный заряд (Q) — это общий заряд 1 моля вещества. Для однозарядных частиц $Q = 96\,485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ (число Фарадея F), для z -зарядных — $Q = zF$.

Способы выражения концентрации. В аналитической химии часто имеют дело с количеством вещества в определенном объеме, т. е. с *концентрацией*. Особенно это важно для веществ в растворах. Единицей объема служит кубический метр (м^3) или кубический дециметр (дм^3); $1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л}$.

Молярная концентрация (C) — отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора. Этот термин распространяется на любой вид условных частиц (атомы, ионы, молекулы, части молекул и т. п.). Таким образом, молярную концентрацию выражают в молях растворенного вещества на кубический дециметр раствора ($\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) или молях на литр ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и часто обозначают символом M ; например, $C(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ или $C(\text{HCl}) = 0,1 M$; $C(^{1/5}\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ или $C(^{1/5}\text{KMnO}_4) = 0,05 M$.

Молярную концентрацию условных частиц (обычно — *эквивалента*) часто называют нормальной концентрацией и обозначают символом N . В настоящее время использовать этот термин не рекомендуют, но его применяют в практике химического анализа.

Рассмотрим и другие способы выражения концентрации.

Массовая концентрация — отношение массы растворенного вещества m к объему раствора V . Единицы массовой концентрации — килограмм на кубический дециметр ($\text{кг} \cdot \text{дм}^{-3}$) или килограмм на литр ($\text{кг} \cdot \text{л}^{-1}$), а также кратные и дольные единицы. Массовую концентрацию, выраженную в граммах вещества в одном миллилитре раствора, называют *титром*. Эта единица дала название классическому методу анализа — *титриметрии*.

Объемная концентрация — отношение объема растворенного вещества к объему раствора.

Часто состав растворов или других объектов характеризуют *долей компонента* в данном растворе или объекте. Этот способ удобен тем, что он не зависит от агрегатного состояния объекта. *Доля* означает отношение числа частей компонента к общему числу частей объекта. В зависимости от выбранной единицы различают мольную (α), массовую (ω), объемную (φ) доли:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum_i n_i}, \quad \omega = \frac{m_i}{\sum_i m_i}, \quad \varphi = \frac{V_i}{\sum_i V_i}.$$

Долю выражают в процентах (массовую долю, выраженную в процентах, называют *процентной концентрацией*), миллионных долях (ppm), миллиардных долях (ppb), триллионных долях (ppt). Единицы ppm, ppb, ppt удобны для оценки малых количеств веществ.

Моляльность — количество вещества в единице массы (1 кг) растворителя. В аналитической химии эту единицу используют редко.

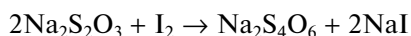
Между условными частицами в соединении существуют определенные соотношения, называемые *стехиометрическими*. Например, в молекуле NaCl на один атом натрия приходится один атом хлора, в молекуле H_2CO_3 два протона связаны с одной частицей CO_3^{2-} .

Между реагирующими частицами также устанавливаются стехиометрические отношения, например в реакции



a условных частиц вещества А реагируют с b условными частицами вещества В. Следовательно, одна частица А эквивалентна b/a частицам вещества В при условии, что $a \geq b$.

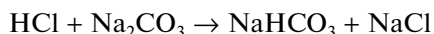
Отношение b/a называют *фактором эквивалентности вещества В* и обозначают $f_{\text{экв}}(\text{В})$. Например, в реакции



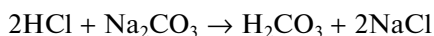
имеем $f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$, а эквивалентом является условная частица $1/2\text{I}_2$.

В кислотно-основных реакциях эквивалент — условная частица, которая в данной реакции соединяется, замещает, высвобождает один ион водорода (или каким-либо другим образом равноценна одному иону водорода). В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент — условная частица, которая в данной реакции присоединяет или отдает один электрон (или каким-либо другим образом равноценна одному электрону).

Эквивалент одного и того же вещества может быть разным в различных реакциях. Например, в реакции



эквивалент карбоната натрия — условная частица Na_2CO_3 ($f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$), тогда как в реакции



имеем $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$, а эквивалентом является условная частица $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$.

Вещества реагируют между собой в эквивалентных соотношениях — это *закон кратных отношений Дальтона*, который в аналитической химии служит основой всех количественных расчетов, особенно в титриметрических методах анализа.

На практике имеют дело не с отдельными эквивалентами или единичными химическими атомами, а с большими совокупностями частиц. В этом случае стехиометрические соотношения между веществами проявляются как соотношения количеств веществ в молях: $n(\text{А}) : n(\text{В}) = a : b$.

2.2. Выбор метода химического анализа

Выбирая метод анализа, необходимо прежде всего четко знать цель анализа, задачи, которые при этом нужно решить, достоинства и недостатки доступных методов анализа. Решаемые в химическом анализе задачи сложны и многообразны.

Прежде чем рассматривать факторы, которые необходимо учитывать при выборе того или иного метода анализа, обсудим понятия «метод» и «методика». *Метод* — это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотно-

сительно к конкретному объекту и определяемому веществу. *Методика* — подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта с использованием выбранного метода. Например, в основу гравиметрического метода анализа положено определение массы соединения, содержащего или (реже) теряющего определяемый компонент. В методике гравиметрического определения компонента входят: описание условий осаждения малорастворимого соединения, способ отделения осадка от раствора, перевода осажденного вещества в удобную для взвешивания форму и т.д. При определении компонентов в конкретном объекте в методику вводят также описание операций отбора пробы и подготовки ее к анализу (например, растворение образца в подходящем растворителе и устранение влияния веществ, мешающих определению). Так, при определении содержания никеля в стали гравиметрическим методом в методике приводят условия растворения стали в смеси кислот HCl и HNO_3 , маскирования ионов железа(III) винной кислотой, осаждения ионов никеля(II) диметилглиоксимом, отделения осадка от раствора с использованием стеклянного фильтрующего тигля, высушивания диметилглиоксимата никеля(II) при температуре $110\text{—}120\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. При определении никеля спектрофотометрическим методом, сущность которого заключается в измерении интенсивности поглощения определяемым соединением электромагнитного излучения, при описании методики указывают условия образования в растворе соединения никеля(II) с диметилглиоксимом в присутствии окислителя — иода, измерения поглощения излучения образовавшимся комплексным соединением, определения неизвестного содержания никеля по заранее построенному градуировочному графику.

Рассмотрим основные факторы, которые нужно принимать во внимание, выбирая метод и методику.

Содержание компонента. При выборе метода анализа необходимо учитывать содержание обнаруживаемого или определяемого компонента. При этом важно не только оценить содержание компонента в образце, его концентрацию в анализируемом растворе, но и количество вещества, которое может быть взято для анализа. Таким образом, выбор метода анализа обуславливается *абсолютным содержанием компонента*.

Концентрация определяемого компонента и количество образца, предоставляемого для анализа, могут меняться в широких диапазонах. Так, содержание меди, никеля, хрома может составлять десятки процентов в их сплавах, десятые и сотые доли процента в минералах, рудах, сплавах других металлов. В то же время содержание этих металлов в растениях, живых организмах, пищевых продуктах может составлять уже $10^{-7}\text{—}10^{-5}\%$, а в особо чистых веществах — $10^{-8}\text{—}10^{-6}\%$. Количество образца, получаемое для анализа, в одних случаях может быть не лимитировано, а в других (анализ вкраплений в минералах, анализ крови, биомасс, космических объектов и т.д.) строго ограничено (миллиграммы или даже доли миллиграмма).

Чувствительность метода или методики определяется тем минимальным количеством (или минимальной концентрацией) вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом по данной методике (более строгое определение этого понятия и его количественное выражение см. далее в гл. 2).

На рис. 2.1 приведена относительная характеристика чувствительности некоторых методов. Нижняя граница определяемых содержаний компонента демонстрирует возможности метода и наилучший результат, достигаемый при определении ряда веществ.

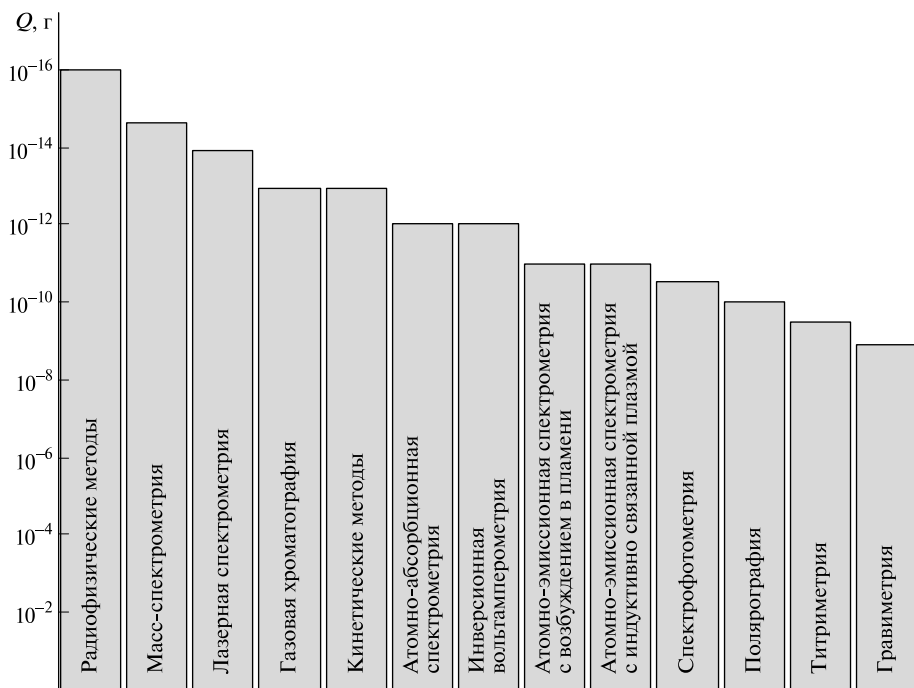


Рис. 2.1. Нижние границы определяемых содержаний компонентов для некоторых методов анализа

Сопоставляя чувствительности различных методов и оценивая примерное содержание компонента в образце, аналитик выбирает тот или иной метод анализа. Например, для определения содержания натрия в силикатных породах используют гравиметрический метод, позволяющий определять миллиграммовые и более высокие количества натрия, для определения микрограммовых количеств того же элемента в растениях и биологических образцах животного происхождения — метод пламенной фотометрии, для определения натрия в воде особой чистоты (нано- и пикограммовые количества) — метод лазерной спектроскопии.

Избирательность метода. При проведении анализа имеют дело с самыми разнообразными объектами — продуктами промышленного и сельскохозяйственного производства, объектами окружающей среды, космическими объектами, произведениями искусства и т. д. Естественно, что выбор метода и методики анализа при этом определяется не только задачей анализа, но также *свойствами и особенностями образца*. Необходимо учитывать физические свойства анализируемого объекта: его агрегатное состояние, летучесть, гигроскопичность, механическую прочность и т. д. Определяющими при выборе метода анализа являются химические свойства образца. При этом важно знать и принимать во внимание: химические свойства основы образца, часто называемой *матрицей* анализируемого объекта; качественный химический состав образца; химические свойства определяемого компонента и сопутствующих ему примесей.

Зная химические свойства основы и компонентов анализируемого объекта, оценив возможные помехи, выбирают как можно более *избирательный метод* — метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или опреде-

лечь нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов. В литературе наряду с термином «избирательность» используют термин «селективность». Если методики или используемые реакции позволяют обнаруживать или определять только один компонент, то их называют *специфичными*.

Можно говорить об избирательности метода, методики и отдельной реакции, положенной в основу обнаружения или определения компонента. Так, высокой избирательностью характеризуются такие методы, как ионометрия, атомно-абсорбционный и ферментативный методы. Многие реакции, лежащие в основе методик, также высоко избирательны; например, образование некоторых комплексных соединений с органическими реагентами, ферментативные и электрохимические реакции. Реакции же взаимодействия иода с крахмалом или аммоний-содержащих веществ с щелочами, используемые для обнаружения иона аммония, специфичны.

Методику химического анализа можно сделать более избирательной, изменив условия проведения анализа (рН среды, концентрации реагентов, растворитель и т. д.), устранив влияние мешающих компонентов переводением их в неактивную форму (маскированием) или отделив их (осаждением, приемами экстракции, хроматографии) от основного компонента. Примером высокоизбирательной методики может быть определение никеля в сталях гравиметрическим методом с использованием реакции осаждения малорастворимого комплексного соединения никеля(II) с диметилглиоксимом. Осаждение проводят в слабоаммиачной среде, ионы железа(III) маскируют винной или лимонной кислотой.

Рассматривая методы и методики, следует сказать об их *универсальности* — возможности обнаруживать или определять многие компоненты в разных объектах. Особенно ценно иметь возможность обнаруживать или определять многие компоненты одновременно из одной пробы (*многокомпонентные методы*). Так, методами атомно-эмиссионной спектроскопии с применением индуктивно связанной плазмы можно определять из одной пробы (без разделения) 25 — 30 различных элементов. Высокая избирательность метода и его универсальность не противоречат друг другу: многие универсальные методы анализа отличаются высокой избирательностью определения отдельных компонентов, например такие методы, как хроматография, некоторые виды вольтамперометрии, атомно-эмиссионная спектроскопия.

Точность анализа. Это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость (эти понятия будут рассмотрены далее). Когда говорят о высокой точности, предполагают, что результаты правильные и разброс данных анализа незначителен. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения в процентах.

Требования к точности анализа обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Необязательно всегда стремиться к высокой точности. Например, при текущем контроле многих металлургических и химических производств определение компонентов можно проводить с погрешностью 10 — 15 %. В случае если важно более точно знать содержание основного компонента и вредных примесей (например, в фармацевтической и пищевой промышленности), погрешность не должна превышать 0,1 — 1,0 %. Для полупроводников погрешность определения основных компонентов должна быть менее 0,1 %, а по возможности менее 0,01 %, так как физические свойства этих соединений в значительной степени зависят от постоянства их стехиометрического состава.

Достаточно точны гравиметрические и титриметрические методы, погрешность которых обычно составляет соответственно 0,05—0,2 и 0,1—0,5 %. Из современных методов наиболее точен кулонометрический, позволяющий проводить определение компонентов с погрешностью 0,001—0,01 %.

Как правило, требования к точности химического анализа диктуют технологи, геологи, медики, физики и т.д. Однако у аналитиков всегда должно быть собственное понимание необходимости достижения той или иной точности при проведении анализа. Неоправданное требование высокой точности определения обычно удлинняет и удорожает химический анализ. Так, при увеличении точности определения ряда компонентов от 2 до 0,2 % время анализа может возрасти более чем в 20 раз. Завышенные требования к точности часто приводят к необходимости использовать сложную и дорогостоящую аппаратуру. Таким образом, у исследователя должен быть трезвый подход к выбору более или менее точного метода, особенно при проведении массовых химических анализов.

Экспрессность метода. Требование к *экспрессности* — скорости проведения анализа часто выдвигается как одно из основных при выборе метода или методики анализа. Задачи анализа иногда диктуют необходимость выбора экспрессного метода. Например, при конвертерной плавке стали, продолжающейся 15—30 мин, неоднократно определяют содержание элементов, т.е. каждый анализ должен занимать лишь несколько минут. При проведении хирургических операций иногда возникает потребность в течение нескольких минут определить в крови или тканях больного концентрацию биологически активного соединения (мочевины, глюкозы, лекарственного препарата и т.п.).

Известны методы, которые позволяют проводить анализ очень быстро. Так, методы атомно-эмиссионной спектроскопии с применением квантометров дают возможность определять 15—20 элементов за несколько секунд. В методе ионометрии используют ионоселективные, в том числе ферментные, электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5—1,0 мин.

Следует отметить, что в большинстве методик измерение сигнала, связанного с содержанием, как правило, довольно быстрая стадия. Основное время при проведении химического анализа затрачивается на подготовку пробы. Поэтому при прочих равных условиях для уменьшения времени анализа следует выбирать наиболее избирательные, не требующие специальной пробоподготовки методики.

Стоимость анализа. При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет *стоимость химического анализа*, куда входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика и иногда самой анализируемой пробы.

Методы различны по стоимости аппаратного оформления. Наиболее дешевые — титриметрические, гравиметрические, потенциометрические методы. Аппаратура большей стоимости используется, например, в вольтамперометрии, спектрофотометрии, люминесценции, атомной абсорбции. Наиболее высока стоимость аппаратуры, используемой в нейтронно-активационном методе анализа, масс-спектрометрии, спектроскопии ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Оценивая стоимость анализа, учитывают также стоимость и доступность реактивов, необходимую квалификацию химика-аналитика и время, затрачиваемое им на обнаружение или определение одного компонента, массу анализируемой пробы, особенно в тех случаях, когда дорогостоящим является сам материал анализируемого объекта (сплавы и слитки платиновых ме-

таллов, золота и т. п.). При прочих равных условиях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее дешевые методы и методики анализа.

Автоматизация анализа. При проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий *автоматизацию анализа*. Это позволит облегчить труд аналитика, заменив многие ручные, трудоемкие операции автоматическими, снизить погрешности отдельных операций, увеличить производительность анализа, снизить его стоимость, проводить анализ на расстоянии и т. д.

В современных методах анализа тенденция к автоматизации возрастает. Хотя автоматизация анализа часто требует больших затрат, ее применение обусловлено автоматизацией производства в целом и возрастающими требованиями к контролю качества продукции. Подробнее об автоматизации анализа см. гл. 16.

Другие требования к методам анализа. Помимо приведенных выше факторов, которые принимают во внимание при выборе метода и методики, задачи анализа могут предъявлять к методу и другие специфические требования. Например, анализ без разрушения образца (*недеструктивный анализ*) проводят при изучении произведений искусства, археологических объектов, предметов судебной экспертизы и т. п. В этом случае анализ часто проводят с применением рентгенофлуоресцентного и ядерно-физических методов.

При химическом анализе вкраплений, микрофаз металлических слитков, геологических и археологических образцов, при послойном анализе пленок, выяснении состава пятен, штрихов в рукописях, в объектах судебной экспертизы требуется проводить *локальный анализ*. При таком анализе вводят новую характеристику метода — пространственное разрешение, т. е. способность различать близко расположенные участки образца. Пространственное разрешение определяется диаметром и глубиной области, разрушаемой при анализе. Наиболее высокое пространственное разрешение, достигаемое современными методами локального анализа, — 1 мкм по поверхности и до 1 нм (несколько моноатомных слоев) по глубине образца. В локальном анализе используют рентгеноспектральные методы (электронно-зондовый микроанализатор), атомно-эмиссионные спектральные методы с лазерным возбуждением, масс-спектрометрию.

Одна из важных задач современной аналитической химии — проведение химического анализа на расстоянии (*дистанционный анализ*). Такая проблема возникает при анализе космических объектов, исследовании дна Мирового океана, анализе радиоактивных или других вредных для здоровья человека веществ. Проблему анализа на расстоянии часто решают с применением ядерно-физических, масс-спектрометрических и других методов.

Таким образом, большое число факторов, которые необходимо оценить и учесть при выборе метода анализа и оптимальной методики обнаружения или определения компонентов, делает этот этап химического анализа довольно сложным.

2.3. Проведение химического анализа.

Аналитический сигнал

После этапа отбора и подготовки пробы наступает следующий этап химического анализа, на котором и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью измеряют аналитический сигнал. В большинстве методов *аналитическим сигналом* на заключительной стадии анализа служит среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содер-

жанием определяемого компонента. Это может быть масса вещества, сила тока, электродвижущая сила системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д. В отдельных случаях возможно непосредственное определение содержания. Так, в гравиметрическом методе иногда измеряют массу непосредственно определяемого компонента, например элементной серы или углерода.

В случае обнаружения какого-либо компонента обычно фиксируют появление аналитического сигнала — появление осадка, окраски, линии в спектре и т. д. Появление аналитического сигнала должно быть надежно зафиксировано. При определении количества компонента измеряют количественную характеристику аналитического сигнала: массу осадка, силу тока, интенсивность линии спектра и т. д. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости аналитический сигнал y — содержание компонента x : $y = f(x)$, которая устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание компонента при этом может быть выражено как абсолютное количество определяемого компонента в молях, единицах массы или через соответствующие концентрации.

При измерении аналитического сигнала учитывают наличие *полезного аналитического сигнала*, являющегося функцией содержания определяемого компонента, и *аналитического сигнала фона*, обусловленного примесями определяемого компонента и мешающими компонентами в растворах, растворителях и матрице образца, а также шумами, возникающими в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре. Эти шумы не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить аналитический сигнал фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии химического анализа проводят пробу, не содержащую определяемого компонента. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют метод градуировочного графика, метод стандартов или метод добавок. Описанные в литературе другие способы определения содержания компонента являются, как правило, модификацией этих трех основных методов.

Наиболее распространен *метод градуировочного графика*. При этом в координатах аналитический сигнал — содержание компонента строят график с использованием образцов сравнения с различным, точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив аналитический сигнал анализируемой пробы, находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рис. 2.2).

В *метод стандартов* измеряют аналитический сигнал образца сравнения (эталонного образца) $y_{\text{эт}}$ с известным содержанием компонента $C_{\text{эт}}$ и аналитический сигнал y_x анализируемой пробы:

$$y_{\text{эт}} = SC_{\text{эт}}, \quad y_x = SC_x,$$

где S — коэффициент пропорциональности.

Если определенное в идентичных условиях значение S известно, то содержание компонента C_x в анализируемой пробе можно рассчитать по формуле

$$C_x = y_x / S.$$

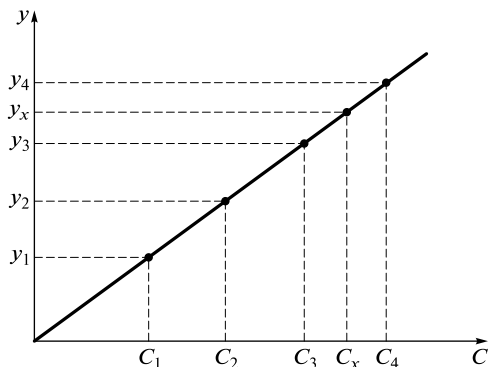


Рис. 2.2. Метод градуировочного графика

Обычно же применяют соотношение

$$\frac{y_{\text{эт}}}{y_x} = \frac{C_{\text{эт}}}{C_x},$$

откуда

$$C_x = \frac{y_x C_{\text{эт}}}{y_{\text{эт}}}.$$

Иногда используют два эталонных образца, в которых содержание компонента отличается от предполагаемого в анализируемой пробе в одном случае в меньшую, в другом — в большую сторону. Этот вариант метода стандартов называют иногда *методом ограничивающих растворов*. Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = C_{\text{эт1}} + \frac{(C_{\text{эт2}} - C_{\text{эт1}})(y_x - y_{\text{эт1}})}{y_{\text{эт2}} - y_{\text{эт1}}},$$

где индексами 1, 2 обозначены соответствующие характеристики первого и второго эталонных образцов.

В тех случаях, когда при определении малых количеств компонента нужно учесть влияние матрицы образца на аналитический сигнал, часто используют *метод добавок* — расчетный и графический.

При определении содержания компонента *расчетным методом добавок* берут две аликвоты раствора анализируемой пробы. В одну из них вводят известное количество определяемого компонента. Измеряют аналитический сигнал обеих проб: y_x и $y_{x+\text{доб}}$. Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{y_x V_{\text{доб}} C_{\text{доб}}}{y_{x+\text{доб}} V_{\text{доб}} + (y_{x+\text{доб}} - y_x) V},$$

где $V_{\text{доб}}$, $C_{\text{доб}}$ — соответственно объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V — аликвота анализируемой пробы.

При определении *графическим методом добавок* берут n аликвот анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . В аликвоты 2, 3, ..., n вводят известные возрастающие

количества определяемого компонента. Измеряют аналитический сигнал всех аликвот и строят график в координатах аналитический сигнал — содержание определяемого компонента, приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, длина которого в выбранном масштабе и выбранных единицах измерения соответствует искомому содержанию C_x определяемого компонента (рис. 2.3).

Метод стандартов и метод добавок применимы для линейной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функции аналитический сигнал — содержание компонента. В последнем случае требуется большее число экспериментальных данных и результат определения содержания компонента бывает, как правило, менее точным. Для построения градуировочного графика, наилучшим образом удовлетворяющего экспериментальным данным, обычно используют *метод наименьших квадратов* (МНК).

В химическом анализе чаще всего используют прямолинейные градуировочные графики, построенные для конкретного *диапазона определяемых содержаний*, т. е. для областей значений, предусмотренных данной методикой.

Во всех методах определения неизвестного содержания компонента используют функциональную зависимость $y = Sx$. *Коэффициент чувствительности* S (иногда его называют просто — чувствительность) характеризует отклик аналитического сигнала на содержание компонента. Коэффициент чувствительности — это значение первой производной градуировочной функции при определенном содержании компонента. Для прямолинейных градуировочных графиков — это тангенс угла наклона прямой (см. рис. 2.2):

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{C_2 - C_1} = \frac{y_3 - y_2}{C_3 - C_2}.$$

Чем больше коэффициент чувствительности S , тем меньшее количество компонента можно обнаруживать и определять, получая один и тот же аналитический сигнал. Чем выше значение S , тем точнее можно измерить аналитический сигнал и точнее определить одно и то же количество вещества. (Заметим, что эти утверждения справедливы при одной и той же воспроизводимости.) Вот почему при разработке нового метода или методики анализа исследователь, стремясь увеличить коэффициент чувствительности, использует различные приемы: концентрирование, усовершенствование аппаратуры, создание новых реагентов и т. п.

Во всех рассмотренных методах анализа используют *образцы сравнения (эталонны)* — образцы, пробы, растворы с точно установленным содержанием компонента. Методы анализа, использующие образцы сравнения, — это так называемые *относительные методы* химического анализа. *Абсолютных методов* в аналитической химии немного — например, методы гравиметрии, прямой кулонометрии, некоторые варианты радиохимических методов.

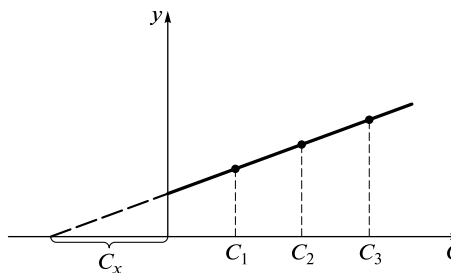


Рис. 2.3. Метод добавок (графический вариант)

Образцы сравнения для относительных методов анализа могут быть приготовлены из химически чистых, устойчивых веществ известного состава (стандартных веществ). В этом случае содержание определяемого компонента вычисляют по химической формуле стандартного вещества. Возможно приготовление образцов сравнения в отдельной лаборатории, учреждении, отрасли, когда содержание компонента устанавливают разными методами на разных приборах многие аналитики. Наиболее надежные результаты получают, если в качестве образцов сравнения используют *стандартные образцы* — специально приготовленные материалы, состав и свойства которых достоверно установлены и официально аттестованы специальными государственными метрологическими учреждениями.

При проведении химического анализа обычно не ограничиваются *единичным определением*, а проводят несколько (как правило, 3–5) *параллельных определений* для одной и той же пробы в одинаковых условиях. Средний результат параллельных определений называют *результатом анализа* и обозначают \bar{C} или \bar{x} . Отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента ($C_{\text{ист}}$ или $x_{\text{ист}}$) называют *погрешностью* (или *ошибкой*) *определения*.

Наряду с обнаружением или определением содержания компонента важна оценка достоверности полученных результатов, погрешностей измерения.

2.4. Обработка результатов измерений. Погрешности химического анализа

2.4.1. Классификация погрешностей химического анализа

Рассмотрим некоторые основные подходы к классификации погрешностей химического анализа.

1. По способу вычисления погрешности можно подразделить на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность равна разности среднего значения \bar{x} величины x и истинного значения $x_{\text{ист}}$ этой величины:

$$\Delta x = \bar{x} - x_{\text{ист}}.$$

В отдельных случаях, если это необходимо, рассчитывают погрешности *единичных определений*:

$$\Delta x_i = x_i - x_{\text{ист}}.$$

Заметим, что измеряемой величиной в химическом анализе может быть как содержание компонента, так и аналитический сигнал. В зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа, погрешности могут быть *положительные* и *отрицательные* соответственно.

Относительная погрешность может быть выражена в долях или процентах и обычно знака не имеет:

$$\Delta = \frac{|\Delta x|}{x_{\text{ист}}} \quad \text{или} \quad \Delta = \frac{|\Delta x|}{x_{\text{ист}}} 100 \%$$

2. Можно классифицировать погрешности по источникам их происхождения. Поскольку источников погрешностей чрезвычайно много, то их классификация не может быть однозначной. Некоторые примеры классификации погрешностей по источникам их происхождения будут рассмотрены далее.

3. Чаще всего погрешности классифицируют по характеру причин, их вызывающих. При этом погрешности делят на систематические и случайные, выделяя также промахи (или грубые погрешности).

К *систематическим* относят погрешности, которые вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или меняются по постоянно действующему закону; они могут быть выявлены и устранены.

Случайные погрешности — это погрешности, причины появления которых неизвестны; они могут быть оценены методами математической статистики.

Промах — это погрешность, резко искажающая результат анализа и обычно легко обнаруживаемая, вызванная, как правило, небрежностью или некомпетентностью аналитика.

Рисунок 2.4 демонстрирует систематические и случайные погрешности и промахи. Прямая 1 отвечает идеальному случаю, когда во всех N определениях отсутствуют систематические и случайные погрешности. Линии 2 и 3 — также идеализированные примеры химического анализа. В одном случае (прямая 2) полностью отсутствуют случайные погрешности, но все N определений имеют постоянную отрицательную систематическую погрешность Δx ; в другом случае (линия 3) полностью отсутствуют систематические погрешности. Реальную ситуацию отражает линия 4: имеются как случайные, так и систематические погрешности.

Деление погрешностей на систематические и случайные в известной степени условно.

Систематические погрешности одной выборки результатов при рассмотрении большего числа данных могут переходить в случайные. Например, систематическая погрешность, обусловленная неправильными показаниями прибора, при измерении аналитического сигнала на разных приборах в разных лабораториях переходит в случайную.

Прежде чем более детально обсуждать систематические и случайные погрешности, рассмотрим понятия «воспроизводимость» и «правильность».

Воспроизводимость характеризует степень близости друг к другу единичных определений, рассеяние единичных результатов относительно среднего (рис. 2.5).

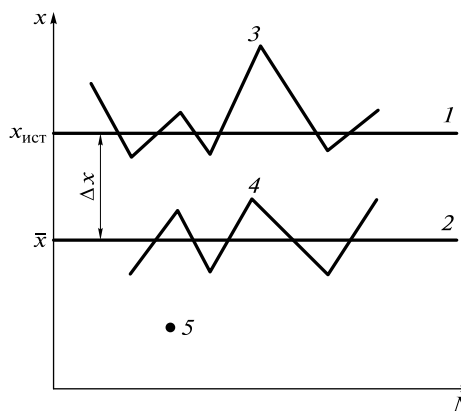


Рис. 2.4. Систематические и случайные погрешности химического анализа:

1 — погрешности отсутствуют; 2 — случайные погрешности отсутствуют, имеется систематическая отрицательная погрешность Δx ; 3 — систематическая погрешность отсутствует; 4 — имеются и случайные, и систематические погрешности; 5 — промах



Рис. 2.5. Воспроизводимость и правильность химического анализа

В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» используют термин «сходимость». При этом под сходимостью понимают рассеяние результатов параллельных определений, а под воспроизводимостью — рассеяние результатов, полученных разными методами, в разных лабораториях, в разное время и т.п. Иногда воспроизводимость данных внутри одной лаборатории (полученных в разное время, на разных приборах) называют промежуточной прецизионностью.

Правильность — это качество химического анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения измеряемой величины (см. рис. 2.5).

2.4.2. Систематические погрешности

Одним из основных признаков систематических погрешностей является то, что они вызваны постоянно действующим фактором.

Часто источники систематических и случайных погрешностей одни и те же. Рассмотрим некоторые из них на примере систематических погрешностей.

Погрешности метода, или **инструментальные погрешности**, связаны с методом и прежде всего с инструментом для измерения аналитического сигнала. Самый простой пример погрешностей такого типа — погрешность взвешивания на аналитических весах, обуславливающая систематическую погрешность гравиметрического метода анализа. Так, если погрешность взвешивания составляет 0,2 мг, то минимальная относительная погрешность гравиметрического определения (для навески 1 г) составит 0,02 %. Периодическая поверка аналитических приборов (спектрофотометров, иономеров, полярографов, хроматографов и т.д.) сводит к минимуму систематическую составляющую инструментальных погрешностей. Поскольку в большинстве методов анализа используют образцы сравнения, то к погрешностям метода часто относят погрешности образцов сравнения, в частности стандартных образцов, обусловленные несоответствием истинного и номинального содержания в них компонента, различием общего химического состава и структуры анализируемого образца и образца сравнения. Инструментальная погрешность обычно составляет лишь небольшую долю общей погрешности результата химического анализа.

Основной вклад в общую погрешность вносят **методические погрешности**, обусловленные методикой определения. В методические погрешности входят погрешности отбора пробы, переведения пробы в удобную для анализа форму (растворение, сплавление, спекание, пиролиз), погрешности операции концентрирования и разделения компонентов.

Особо можно выделить погрешности, связанные с природой химической реакции, положенной в основу методики обнаружения или определения компонента. Так, в гравиметрии такие погрешности вызваны хотя и малой, но заметной растворимостью осаждаемой формы, процессами соосаждения, отклонением от строго стехиометрического состава гравиметрической формы и т.д. В титримет-

рии типичная методическая погрешность — индикаторная погрешность, возникающая в связи с тем, что выбранный для титрования индикатор вступает в реакцию взаимодействия с титрантом либо несколько раньше, либо несколько позже достижения точки эквивалентности.

Применяемые в анализе реактивы, в том числе вода и другие растворители, не могут быть абсолютно чистыми, они содержат какое-то количество примесей, мешающих определению, нередко включая примеси определяемых компонентов. Это так называемая *реактивная погрешность*. К погрешностям этого типа, как бы вносимым извне, относят также погрешности, вызванные загрязнениями атмосферы, воздуха рабочих помещений, посуды и т. д.

Отметим, что приведенная выше классификация погрешностей по источникам достаточно условна.

Один из основных признаков систематической погрешности — то, что она, как уже говорилось, постоянна во всех измерениях или меняется по постоянно действующему закону. Следует отметить, что абсолютные систематические погрешности делят на независимые и зависящие от содержания определяемого компонента, т. е. на постоянные (аддитивные) и пропорциональные (мультипликативные). К постоянным погрешностям можно отнести, например, капельную и некоторые виды индикаторных погрешностей в титриметрии, погрешность взвешивания в гравиметрии, к пропорциональным — некоторые виды погрешностей, обусловленных вкладом мешающих примесей в аналитический сигнал определяемого компонента. На рис. 2.6 показано изменение правильности определения содержания компонента с увеличением массы анализируемой пробы при наличии постоянной и линейно изменяющейся погрешности. С увеличением массы пробы анализируемого вещества при наличии постоянной систематической погрешности относительная погрешность уменьшается (кривая 3), а при линейно меняющейся систематической погрешности относительная погрешность остается постоянной (кривая 1).

При обработке результатов химического анализа систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или, по крайней мере, оценены. Один из способов выявления систематической погрешности (проверка правильности) — *варьирование размера пробы*. Удваивая (способ удвоения) или увеличивая размер пробы в кратное число раз, по изменению найденного содержания определяемого компонента (см. рис. 2.6) можно обнаружить постоянную систематическую погрешность.

Существует также способ «введено — найдено», когда к анализируемой пробе добавляют точно известное количество определяемого компонента. Компонент

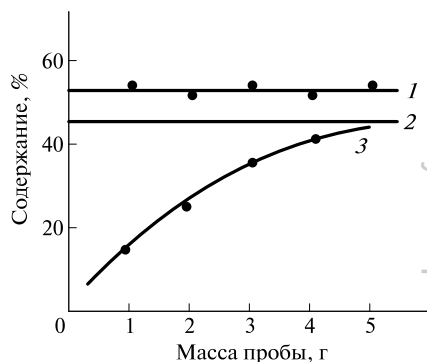


Рис. 2.6. Результаты определения содержания компонента в зависимости от массы пробы:

1 — линейно изменяющаяся погрешность; 2 — истинное значение; 3 — постоянная погрешность

должен быть добавлен в той форме, в которой он находится в анализируемом объекте, и проведен через все стадии анализа. При этом компонент может быть введен в матрицу образца, не содержащую определяемого компонента, или добавлен к образцу, содержащему точно установленное количество компонента. Если на последней стадии анализа введенное количество компонента определяется с достаточной точностью, то результат анализа считается правильным.

Еще одним способом проверки правильности является сравнение результата анализа с результатом, полученным другим независимым методом. При этом аналитик должен быть уверен в том, что выбранный для сравнения метод (методика) дает правильный результат и является действительно независимым, т. е. в основу определения компонента положены разные принципы. Например, при проверке правильности определения компонента спектрофотометрическим методом желательно для сравнения использовать хроматографический, полярографический или потенциометрический метод, но не спектрофотометрический с применением другого реагента.

Общепринятый прием оценки правильности — *анализ стандартного образца*. Это самый надежный способ выявления систематической погрешности, аттестации на правильность метода анализа, аналитической методики, инструмента для измерения аналитического сигнала. Стандартные образцы готовят из материала, состав и свойства которого надежно установлены и официально удостоверены. Обычно стандартные образцы (на один или более компонентов) анализируют многими методами в нескольких лабораториях, поэтому содержание компонентов, указанное в свидетельстве о составе образца, можно принимать за истинное значение. Непременное условие применения стандартного образца в химическом анализе — максимальная близость общего состава и свойств стандартного образца и анализируемой пробы. При использовании стандартного образца для оценки правильности метода или методики проводят многократный химический анализ образца и сравнивают найденное содержание с истинным (паспортным) содержанием определяемого компонента.

Оценка правильности метода или методики должна проводиться для нескольких разных содержаний определяемого компонента, т. е. с использованием двух или нескольких стандартных образцов. Стандартные образцы применяют не только для проверки правильности конечного результата определения компонента, но и на отдельных стадиях химического анализа в целях выявления систематических погрешностей. Например, стандартные образцы часто используют для выявления погрешностей пробоотбора и пробоподготовки, систематической инструментальной погрешности на стадии измерения аналитического сигнала.

В настоящее время готовят *государственные стандартные образцы* (образцы первого разряда) для металлов, сплавов, продуктов и полупродуктов химической промышленности, лекарственных препаратов и т. п. Особенно трудно приготовление стандартных образцов сложных (многокомпонентных, многофазных, неустойчивых во времени) веществ: руд, горных пород, пищевых продуктов, биомасс, объектов окружающей среды. В этих случаях стандартные образцы готовят на основе реальных объектов, проводя многократные сложные химические анализы усилиями разных учреждений, отраслей и даже стран (создание международных стандартных образцов).

Для решения ряда проблем, в том числе и для проверки правильности, применяют также стандартные образцы второго разряда, созданные в отдельных отраслях экономики, научных и производственных организациях, отдельных лабо-

расторях. Химики-аналитики иногда используют для проверки правильности составные или синтезированные смеси компонентов, надежно проанализированные химические вещества.

Стандартные образцы применяют не только для выявления систематической погрешности, проверки правильности, но и в качестве образцов сравнения в различных способах определения неизвестного содержания компонента.

Роль стандартных образцов в аналитической химии все возрастает. Это связано с развитием новых методов анализа, расширением круга анализируемых объектов, усложнением методик обнаружения и определения компонентов, со все более высокими требованиями к правильности химического анализа.

После выявления систематической погрешности она должна быть оценена и устранена. Заметим, что оценка систематической погрешности лимитируется случайными погрешностями анализа.

Можно условно выделить систематические погрешности трех типов.

К *первому типу* относят погрешности известной природы, которые могут быть рассчитаны а priori (до определения содержания компонента) и учтены введением соответствующей поправки. Примеры таких погрешностей — индикаторные погрешности и погрешности измерения объемов в титриметрии, погрешности взвешивания в гравиметрическом методе анализа (см. гл. 7).

Ко *второму типу* можно отнести погрешности известной природы, которые могут быть оценены в ходе химического анализа или при постановке специального эксперимента. К ним относятся инструментальные, реактивные погрешности, погрешности отдельных стадий химического анализа — методические погрешности. Если исследователь может оценить погрешности отдельных стадий и операций, то согласно закону сложения погрешностей он может вычислить общую погрешность результата анализа.

В табл. 2.1 приведены формулы для расчета абсолютных и относительных погрешностей некоторых функций.

При расчете систематических погрешностей следует различать два важных случая.

1. Если известны и значения, и знаки погрешностей отдельных составляющих, то расчет суммарной погрешности проводят по формулам, приведенным в столбце I табл. 2.1. Суммарная погрешность при этом получается с определенным знаком.

2. Если известны лишь максимально возможные погрешности отдельных стадий (это равносильно тому, что известны лишь абсолютные значения, но не знаки этих погрешностей), то расчет проводят по формулам, указанным в столбце II табл. 2.1. При этом результат расчета также является абсолютной суммарной погрешностью.

Аналитика интересуют выявление и оценка систематической погрешности, но не в меньшей степени — способы ее уменьшения и устранения. Один из таких способов — *релятивизация* (англ. *relative* — относительный), когда в идентичных условиях проводят отдельные аналитические операции таким образом, что происходит нивелирование систематических погрешностей. Так, в титриметрии отбирают аликвоты стандартного и анализируемого растворов одними и теми же пипетками, в гравиметрии взвешивают пустой тигель и тигель с осадком на одних и тех же весах, с одними и теми же разновесами и т. д. Один из приемов релятивизации погрешностей — проведение контрольного опыта (см. подразд. 2.3). При этом происходит нивелирование погрешностей, обусловленных загрязнени-

Суммирование погрешностей

Функция	Систематические погрешности		Случайные погрешности
	I	II	
$u = x + y$	$\Delta u = \Delta x + \Delta y$	$ \Delta u = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = x - y$	$\Delta u = \Delta x - \Delta y$	$ \Delta u = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$u = xy$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$	$\left \frac{\Delta u}{u} \right = \left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{s_y}{y} \right)^2}$
$u = x/y$	$\frac{\Delta u}{u} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$	$\left \frac{\Delta u}{u} \right = \left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{s_y}{y} \right)^2}$
$u = x^p$	$\frac{\Delta u}{u} = p \frac{\Delta x}{x}$	$\left \frac{\Delta u}{u} \right = \left p \frac{\Delta x}{x} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \left p \frac{s_x}{x} \right $
$u = \ln x$	$\Delta u = \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u = \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = \left \frac{s_x}{x} \right $
$u = \lg x$	$\Delta u = 0,434 \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta u = 0,434 \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = 0,434 \left \frac{s_x}{x} \right $

Примечание. При необходимости из относительной погрешности рассчитывают абсолютную, и наоборот.

ями из реактивов, воды, используемой посуды, погрешностей стадии пробоподготовки и т. д.

К *третьему типу* относят погрешности невыясненной природы, значения которых неизвестны. Эти погрешности трудно выявить и исключить. Их можно обнаружить лишь после устранения прочих систематических погрешностей и последующего тщательного исследования всех стадий, операций и условий проведения анализа. Обычно в таких случаях используют прием *рандомизации* (англ. *random* – случайно) – переводение систематических погрешностей в разряд случайных. Возможность рандомизации определяется тем, что систематическая погрешность единичного явления (метода, прибора, исполнителя анализа) при рассмотрении ее в более широком классе однотипных явлений (группе методов, серии приборов, коллективе аналитиков) становится величиной переменной, т.е. приобретает черты случайной погрешности и оценивается методами математической статистики.

2.4.3. Случайные погрешности

К началу обработки результатов химического анализа методами математической статистики систематические погрешности должны быть выявлены и уstra-

нены или переведены в разряд случайных. При этом данные анализа — случайные величины с определенным распределением вероятности. Прежде чем рассматривать случайные погрешности, остановимся на двух понятиях:

1) *генеральная совокупность* — гипотетическая совокупность всех мыслимых результатов от $-\infty$ до $+\infty$;

2) *выборочная совокупность (выборка)* — реальное число (n) результатов, которое имеет исследователь.

Под генеральной совокупностью результатов химического анализа понимают все мыслимые результаты, которые могли бы быть получены при анализе одного и того же объекта различными методами на различных приборах разными аналитиками. Обычно же при проведении анализа одного и того же объекта имеем 3—7 результатов (выборочная совокупность). Вопрос о близости параметров выборочной совокупности к параметрам генеральной совокупности связан с объемом выборки и функцией распределения случайных величин. Как правило, для результатов химического анализа при $n > 20 - 30$ с достаточной степенью надежности и при $n > 50 - 100$ с хорошим приближением можно считать, что выборка представляет собой генеральную совокупность.

Одна из основных задач аналитика при оценке случайных погрешностей химического анализа — нахождение функции распределения, которая описывает экспериментальные данные. Из математической статистики следует, что случайная величина считается заданной, если известна ее функция распределения. Эта функция может быть представлена графически, в виде алгебраической зависимости или в форме таблицы. Используют интегральную и дифференциальную функции распределения случайной величины. *Интегральная функция распределения* случайной величины $F(x)$ — вероятность того, что случайная величина x принимает любые значения, меньшие некоторого заданного значения a :

$$F(x) = P(x < a).$$

Дифференциальная функция распределения случайной величины $\varphi(x)$, или *функция плотности вероятности*, определяется соотношением

$$\varphi(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P(x_a < x < x_b)}{\Delta x},$$

где $\Delta x = x_b - x_a$.

Таким образом, плотность вероятности есть производная интегральной функции $F(x)$.

Многочисленными исследованиями показано, что данные большинства аналитических определений при наличии генеральной совокупности результатов химического анализа подчиняются *закону нормального распределения (распределения Гаусса)*. Плотность вероятности нормального распределения имеет вид

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/(2\sigma^2)}, \quad (2.1)$$

где μ , σ^2 — соответственно математическое ожидание и дисперсия (постоянные параметры).

Математическое ожидание (истинное) μ для непрерывной случайной величины задается интегралом

$$\mu = \int_{-\infty}^{+\infty} x\varphi(x)dx.$$

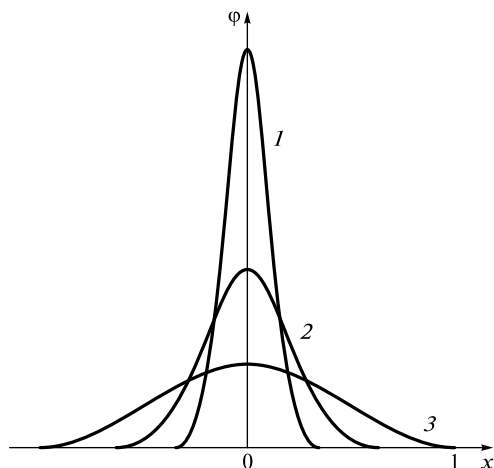


Рис. 2.7. Кривые нормального распределения с параметрами $\mu = 0$; $\sigma = 1$ (1), 2 (2), 4 (3)

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

Дисперсия σ^2 характеризует рассеяние случайной величины относительно μ и определяется как математическое ожидание квадратов отклонений x от μ :

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 \varphi(x) dx.$$

Положительное значение корня квадратного из дисперсии называют *стандартным отклонением* σ и также используют для характеристики рассеяния случайной величины x в генеральной совокупности относительно μ .

Графическое изображение нормального распределения случайной величины x показано на рис. 2.7. Вид колоколообразных кривых, симметричных относительно вертикальной линии, проходящей через μ , зависит от дисперсии и, следовательно, от стандартного отклонения. Чем больше стандартное отклонение, тем более пологой становится кривая.

При обработке данных химического анализа используют обычно нормированный закон нормального распределения, который получают при переходе от величины x к величине

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

Поскольку при этом $u = 0$, $\sigma^2 = 1$, то выражение (2.1) преобразуется следующим образом:

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

Чаще используют интегральную нормированную функцию нормального распределения:

$$\Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-z^2/2} dz. \quad (2.2)$$

При обработке результатов многократного химического анализа и сопутствующих им случайных погрешностей принято приводить два статистических параметра — ширину доверительного интервала, внутри которого могут лежать результаты отдельных анализов, и доверительную вероятность того, что они попадают в этот интервал. Значения интегральной функции распределения (2.2) представлены в справочных таблицах, пользуясь которыми можно найти вероятность, с которой значение u не превзойдет заданного значения. Чаще при статистической обработке данных пользуются табулированными значениями интеграла

$$\Theta(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-u^2/2} du,$$

который называют *нормированной функцией Лапласа*. Справедливо соотношение $\Phi(u) = 0,5 + \Theta(u)$. В табл. 2.2 приведены доверительные вероятности только для положительных значений u , поскольку нормированное нормальное распределение симметрично. Для нахождения доверительной вероятности того, что случайная величина (случайная погрешность) попадает в заданный интервал, значения вероятности следует увеличить вдвое.

В практике химического анализа обычно доверительную вероятность задают заранее и находят границы соответствующего ей доверительного интервала. Однако возможна и обратная операция — нахождение доверительной вероятности по заданным границам доверительного интервала.

Пусть для нормально распределенной случайной величины x границы доверительного интервала составляют $\mu \pm \sigma$. Поскольку $u = (x - \mu)/\sigma$, то для нормированной величины u эти границы составят ± 1 . Соответствующая доверительная вероятность (см. табл. 2.2) будет равна

$$P = \Theta(1) - \Theta(-1) = 2\Theta(1) = 2 \cdot 0,3413 = 0,6826 \text{ (68,3\%).}$$

Аналогично, вероятность попадания значения x в интервалы $\mu \pm 2\sigma$ и $\mu \pm 3\sigma$ составляет 0,9544 ($0,4772 \cdot 2$) и 0,9973 ($0,49865 \cdot 2$), поскольку для величины u соответствующие доверительные интервалы составят ± 2 и ± 3 .

Закон нормального распределения для обработки результатов химического анализа применяют только в том случае, если имеется большое число ($n > 50$) данных. Результаты химического анализа, как сказано выше, обычно подчиняются закону нормального распределения. Однако следует с осторожностью относиться к результатам, полученным радиохимическими или биологическими методами, и при анализе относительно неоднородных проб. Если возникает сомнение в правомерности применения закона нормального распределения, то следует, используя различные, описанные в специальной литературе способы, установить, что результаты химического анализа распределены именно по этому закону. В противном случае следует применить другой вид распределения. Так, для обработки данных, полученных биологическими или радиохимическими методами, часто используют *распределение Пуассона*.

Закон нормального распределения неприменим для обработки малого числа ($n < 20$) измерений выборочной совокупности. Для обработки таких совокупностей в химическом анализе используют *распределение Стьюдента*, которое свя-

Значения функции Лапласа

u	$\Theta(u)$	u	$\Theta(u)$	u	$\Theta(u)$
0,01	0,0040	0,90	0,3159	1,90	0,4713
0,03	0,0120	0,95	0,3289	1,95	0,4744
0,05	0,0199	1,00	0,3413	2,00	0,4772
0,07	0,0279	1,05	0,3531	2,10	0,4821
0,10	0,0398	1,10	0,3643	2,20	0,4861
0,15	0,0596	1,15	0,3749	2,30	0,4893
0,20	0,0793	1,20	0,3849	2,40	0,4918
0,25	0,0987	1,25	0,3944	2,50	0,4938
0,30	0,1179	1,30	0,4032	2,60	0,4953
0,35	0,1368	1,35	0,4115	2,70	0,4965
0,40	0,1554	1,40	0,4192	2,80	0,4974
0,45	0,1736	1,45	0,4265	2,90	0,4981
0,50	0,1915	1,50	0,4332	3,00	0,49865
0,55	0,2088	1,55	0,4394	3,20	0,49931
0,60	0,2257	1,60	0,4452	3,40	0,49966
0,65	0,2422	1,65	0,4505	3,60	0,49984
0,70	0,2580	1,70	0,4554	3,80	0,499928
0,75	0,2734	1,75	0,4599	4,00	0,499968
0,80	0,2881	1,80	0,4641	5,00	0,499997
0,85	0,3023	1,85	0,4678		

зывает между собой три основные характеристики: ширину доверительного интервала, соответствующую ему вероятность и объем выборочной совокупности. Прежде чем рассматривать распределение Стьюдента и его применение для обработки данных химического анализа, остановимся на некоторых основных характеристиках выборочной совокупности.

Для выборки из n результатов рассчитывают *среднее значение*:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.3)$$

и *дисперсию*, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего значения \bar{x} :

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}. \quad (2.4)$$

Введем понятие *числа степеней свободы* f . Это число независимых переменных в выборочной совокупности за вычетом числа связей между ними. В уравнении (2.4): $f = n - 1$, так как рассматривается рассеяние данных относительно среднего значения, т.е. на результаты наложена одна связь. Если известно генеральное среднее значение μ , то можно рассматривать рассеяние данных относительно μ и тогда дисперсия равна

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

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используют также *стандартное отклонение*:

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.5)$$

и *относительное стандартное отклонение*:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}. \quad (2.6)$$

Важно отметить, что все три величины: дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение — характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа. Иногда дисперсию выборочной совокупности обозначают не символом V (от английского — *variance*), а s^2 (от английского — *standard*).

Показано, что если имеется несколько выборочных совокупностей из n результатов, являющихся составными частями одной генеральной совокупности, случайные величины которой распределены нормально с параметрами μ и σ^2 , то средние значения \bar{x} этих выборок подчиняются также закону нормального распределения с параметрами μ и σ^2/n . Отсюда дисперсия среднего значения равна

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

и стандартное отклонение среднего значения можно найти по формуле

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

Распределение Стьюдента — это распределение нормированной случайной величины t :

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}, \quad (2.7)$$

поэтому его часто называют t -распределением.

Плотность вероятности распределения Стьюдента имеет вид

$$\varphi(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi f}} \frac{\Gamma\left(\frac{f+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\frac{f+1}{2}},$$

где $\Gamma(f)$ — функция Эйлера; $f = n - 1$ — число степеней свободы.

Из рис. 2.8 видно, что чем меньше число степеней свободы, т.е. чем меньше объем выборочной совокупности, тем больше рассеяние результатов.

При обработке данных нас интересует интервал, в который при выборке n результатов с заданной вероятностью попадают результаты химического анализа. Графическая зависимость трех параметров показана на рис. 2.9 (кривая описывает распределение Стьюдента при определенном объеме выборочной совокупности). *Доверительная вероятность* P показывает вероятность попадания случайного значения в заданный интервал ($t_{p/2} - t_{1-p/2}$), а *уровень значимости* p — вероятность выхода за его пределы. Очевидно, что $P = 1 - p$. Значения связанных между собой величин t , P (или p), f (или n) представлены в табл. 2.3. Пользуясь этими данными, можно обрабатывать результаты химического анализа при объемах выборочной совокупности $n < 20$. Напомним, что случайная величина x , которая оценивается методами математической статистики, может быть результатом химического анализа, аналитическим сигналом, случайной погрешностью определяемой величины и т.п.

Таким образом, чтобы оценить случайные погрешности химического анализа, рассчитывают среднее значение по уравнению (2.3) и характеризуют воспроизводимость дисперсией, стандартным отклонением или относительным стандартным отклонением (см. уравнения (2.4) — (2.6)).

Стандартное отклонение имеет ту же размерность что и величина x . Чаще других характеристик воспроизводимости используют относительное стандартное отклонение s_r , выраженное в долях определяемой величины. Обычно при обработке данных химического анализа определяют также интервал, в котором при заданной вероятности (и при отсутствии систематических погрешностей) лежит

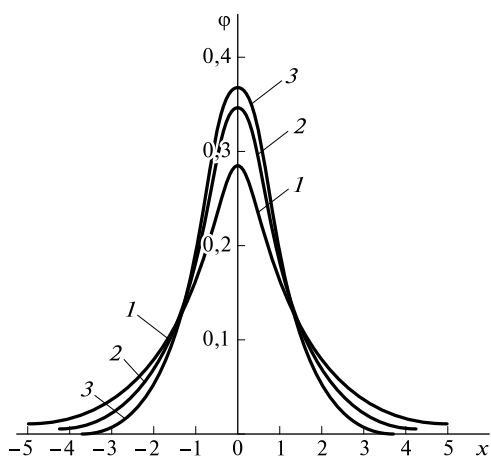


Рис. 2.8. Кривые распределения Стьюдента при $f = 1$ (1), 5 (2), ∞ (3)

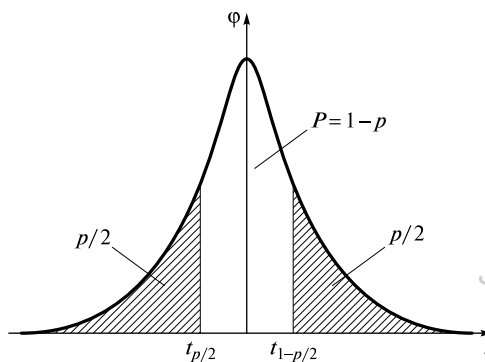


Рис. 2.9. Графическое изображение вероятности того, что случайная величина t окажется за пределами интервала ($t_{p/2}, t_{1-p/2}$)

Значения критерия Стьюдента для различной доверительной вероятности

Число степеней свободы f	Доверительная вероятность P				Число степеней свободы f	Доверительная вероятность P			
	0,90	0,95	0,99	0,999		0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,31	12,7	63,66	636	11	1,80	2,20	3,11	4,44
2	2,92	4,30	9,93	31,6	12	1,78	2,18	3,06	4,32
3	2,35	3,18	5,84	12,9	13	1,77	2,16	3,01	4,22
4	2,13	2,78	4,60	8,61	14	1,76	2,15	2,98	4,14
5	2,02	2,57	4,03	6,86	15	1,75	2,13	2,95	4,07
6	1,94	2,45	3,71	5,96	20	1,73	2,09	2,85	3,85
7	1,90	2,37	3,50	5,41	30	1,70	2,04	2,75	3,65
8	1,86	2,31	3,36	5,04	40	1,68	2,02	2,70	3,55
9	1,83	2,26	3,25	4,78	60	1,67	2,00	2,66	3,46
10	1,81	2,23	3,17	4,59	∞	1,66	1,96	2,58	3,29

истинное значение. Этот интервал можно рассчитать, пользуясь выражением (2.7), откуда

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}, \quad (2.8)$$

где s — стандартное отклонение выборочной совокупности n обрабатываемых значений.

Вероятность P попадания в рассматриваемый интервал обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от решаемых задач она может быть равна 0,90, 0,99 и какому-либо другому значению. Доверительный интервал (см. уравнение (2.8)) характеризует воспроизводимость и в определенной степени правильность результатов химического анализа.

Прежде чем обрабатывать данные методами математической статистики, необходимо выявить промахи и исключить их из числа рассматриваемых результатов выборочной совокупности. Заметим, что единственный, вполне надежный метод выявления промаха — детальное рассмотрение условий эксперимента, позволяющее исключить наблюдения, при которых были нарушены стандартные условия измерения. Тем не менее существует несколько статистических способов оценки промаха. Один из наиболее простых — *метод с применением Q-критерия*. Суть этого метода заключается в том, что рассчитывают значение $Q_{\text{эксп}}$, равное отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата на размах варьирования, т. е. разности наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности. Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с критическим значением $Q_{\text{кр}}$ при доверительной вероятности 0,90 (табл. 2.4). Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{кр}}$, то выпадающий результат является промахом, его отбрасывают; если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{кр}}$, то исключить результат нельзя — он принадлежит выборочной совокупности.

Значения Q -критерия (доверительная вероятность 0,90)

n	$Q_{кр}$	n	$Q_{кр}$
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

Рассмотрим пример: при определении циркония спектрофотометрическим методом с реагентом арсеназо III были получены следующие результаты (мкг): 2,4, 2,7, 2,5, 2,6, 3,2, 2,5. Нужно ли исключить значение 3,2?

Оценим значение $Q_{эксп}$:

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

Из табл. 2.4 для $n = 6$ находим $Q_{кр} = 0,56$. Поскольку $Q_{эксп} > Q_{кр}$, данный результат следует исключить.

Отметим, что Q -критерий неприменим к малым выборкам ($n < 5$), в этом случае требуется набрать большое число данных или использовать другие статистические способы выявления промаха. После исключения промаха данные выборочной совокупности можно обработать методами математической статистики.

По данным примера, приведенного выше, найдем доверительный интервал определения циркония. После исключения промаха имеем (мкг): 2,4, 2,7, 2,5, 2,6, 2,5. Рассчитываем среднее значение:

$$\bar{x} = \frac{2,4 + 2,7 + 2,5 + 2,6 + 2,5}{5} = \frac{12,7}{5} = 2,54 \text{ мкг.}$$

Рассчитав дисперсию по уравнению (2.4): $V = 0,013$, находим $s = 0,11$ мкг и $s_r = 0,045$. Интервал, в котором с вероятностью $P = 0,95$ лежит истинное значение, равен

$$2,54 \pm \frac{2,78 \cdot 0,11}{\sqrt{5}} = (2,5 \pm 0,1) \text{ мкг.}$$

Методами математической статистики можно не только оценить результаты и случайные погрешности единичной серии данных химического анализа, но и провести сравнение данных. Так, часто возникает необходимость сравнения дисперсий и средних значений двух выборочных совокупностей. Это могут быть результаты химического анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, разными химиками-аналитиками и т. д.

Сравним две дисперсии при помощи распределения Фишера (F -распределение). Если имеются две выборочные совокупности с дисперсиями V_x и V_z и числом степеней свободы соответственно $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$, то рассчитывают $F_{эксп}$, равное отношению большей дисперсии к меньшей:

$$F_{эксп} = \frac{V_x}{V_z} (V_x > V_z).$$

Полученное значение $F_{\text{эксп}}$ сравнивают с табличным (табл. 2.5) при числах степеней свободы f_1, f_2 . Заметим, что в таблицах число степеней свободы большей дисперсии приводится в горизонтальном ряду, меньшей — в вертикальном, а так-

Таблица 2.5

Значения критерия Фишера для уровня значимости $p = 0,05$

f_2	Число степеней свободы f_1								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

же что $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$. Если $F_{\text{эксп}} > F_{\text{табл}}$ при выбранном уровне значимости (обычно $p = 0,05$ или $p = 0,01$), то расхождение между дисперсиями значимо и рассматриваемые выборочные совокупности отличаются по воспроизводимости. Если $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$, то различие в воспроизводимости имеет случайный характер и обе дисперсии V_x и V_z являются приближенными оценкам одной и той же общей для обеих выборок дисперсии σ^2 генеральной совокупности.

Если расхождение между дисперсиями незначимо, можно сравнить средние значения \bar{x} и \bar{z} двух выборочных совокупностей, т. е. выяснить, есть ли статистически значимая разница в результатах химического анализа, полученных двумя разными методами, на двух разных приборах, разными аналитиками и т. д. Для решения поставленной задачи используют распределение Стьюдента. Рассчитывают средневзвешенное двух дисперсий

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1)V_x + (n_2 - 1)V_z}{n_1 + n_2 - 2},$$

$$t_{\text{эксп}} = \frac{\bar{x} - \bar{z}}{\sqrt{\bar{s}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (2.9)$$

Сравнивают значения $t_{\text{эксп}}$ и $t_{\text{табл}}$ (см. табл. 2.3) при числе степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$ и уровне значимости $p = 0,01$. Если при этом $t_{\text{эксп}} > t_{\text{табл}}$, то расхождение между значениями \bar{x} и \bar{z} значимо, выборки не принадлежат одной генеральной совокупности и $\mu_x \neq \mu_z$. Если $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$, то $\mu_x - \mu_z = 0$, и можно все данные рассматривать как единую выборочную совокупность ($n_1 + n_2$) результатов.

Рассмотрим пример: при анализе золы растений на содержание меди получено (мкг):

Спектрофотометрический метод	0,75	0,72	0,73	0,74	0,72
Полярографический метод	0,74	0,76	0,75	0,73	

Рассчитываем $\bar{x} = 0,73$, $\bar{z} = 0,74$ и дисперсии $V_x = 0,000170$, $V_z = 0,000125$, $F_{\text{эксп}} = 1,36$, $F_{\text{табл}} = 9,1$ при $f_1 = 4$, $f_2 = 3$, $p = 0,05$; находим $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$. Следовательно, воспроизводимость результатов определения меди спектрофотометрическим и полярографическим методами одинакова.

Для сравнения средних значений рассчитываем $\bar{s}^2 = 0,00014$ и $t_{\text{эксп}} = 1,86$. Поскольку $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ ($1,86 < 3,50$) при числе степеней свободы $f = 7$ и $p = 0,01$, расхождение между средними значениями незначимо и обе выборочные совокупности принадлежат одной генеральной совокупности. Результаты определения меди спектрофотометрическим и полярографическим методами можно рассматривать как результаты одной выборки.

2.5. Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний

Обсудим некоторые понятия, которые можно определить через параметры распределения случайных величин. Это прежде всего характеристики чувствительности метода или методики — предел обнаружения и нижняя граница определяемых содержаний.

Предел обнаружения ($C_{\min, P}$) — наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью. Таким образом, понятие предела обнаружения относится к области качественного анализа и определяет минимальную массу m_{\min} (или концентрацию C_{\min}) компонента, которая может быть обнаружена с достаточно высокой ($P = 0,95$ или $P = 0,99$) заданной вероятностью. Предел обнаружения может быть задан и минимальным аналитическим сигналом (y_{\min}), который можно уверенно отличать от сигнала контрольного опыта ($y_{\text{фон}}$). Минимальный аналитический сигнал должен быть выбран таким образом, чтобы не допустить ошибки «перекрываются» или «недооткрытия» компонента.

Статистическими методами доказано, что количественно предел обнаружения можно определить, пользуясь выражением

$$C_{\min, P} = \frac{3s_{\text{фон}}}{S}, \quad (2.10)$$

где $s_{\text{фон}}$ — стандартное отклонение аналитического сигнала фона; S — коэффициент чувствительности (см. подразд. 2.3).

Существуют и другие способы расчета предела обнаружения, но уравнение (2.10) используют чаще всего.

Отметим, что обнаруживаемый минимальный аналитический сигнал, а следовательно, и предел обнаружения определяются не средним уровнем фонового сигнала, а размахом колебаний этого сигнала относительно среднего значения ($s_{\text{фон}}$). Это значение желательно определять из достаточно большого ($n \geq 20$) числа параллельных определений.

В количественном химическом анализе обычно приводят *диапазон определяемых содержаний* — область содержаний, предусмотренная данной методикой и ограниченная нижней и верхней границами. *Верхняя граница определяемых содержаний* ($m_{\text{в}}, C_{\text{в}}$) — наибольшее значение массы или концентрации компонента, определяемой по данной методике; оно ограничено, как правило, изученным интервалом либо возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью. Например, интенсивность почернения фотопластинки или скорость процесса могут быть настолько велики, что их уже трудно измерить с необходимой точностью.

Аналитика обычно больше интересуется *нижней границей определяемых содержаний* ($m_{\text{н}}, C_{\text{н}}$) — наименьшее значение массы или концентрации компонента, определяемой по данной методике. В области низких содержаний значение s_r всегда увеличивается с уменьшением содержания компонента (рис. 2.10), а точность результатов анализа ухудшается. Как правило, за нижнюю границу опре-

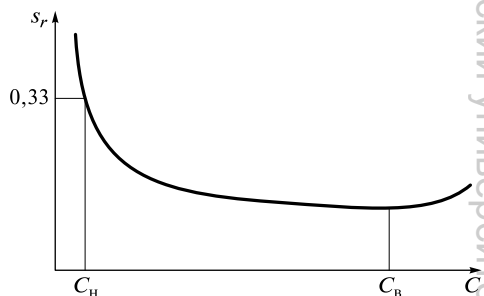


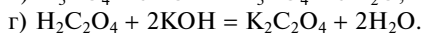
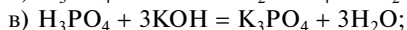
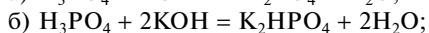
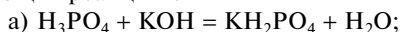
Рис. 2.10. Зависимость относительного стандартного отклонения результатов анализа от концентрации определяемого компонента

деляемых содержаний принимают ту минимальную массу или концентрацию, которую можно определить при $s_r \leq 0,33$. В зависимости от конкретной задачи в качестве предельно допустимого может быть указано и иное значение s_r . Кроме того, иногда за нижнюю границу определяемых концентраций принимают значение, равное $kC_{\min, p}$, где коэффициент k обычно выбирают равным 3, но в зависимости от решаемой задачи коэффициент k может изменяться от 2 до 10.

Контрольные задания

1. Перечислите метрологические характеристики методов и методик химического анализа.

2. Укажите эквивалент, фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента в следующих реакциях:



3. Приведите 5—7 примеров аналитических сигналов, измерение которых лежит в основе методов химического анализа.

4. Какие факторы, влияющие на аналитический сигнал, учитывают при проведении контрольного опыта?

5. Какой метод расчета содержания компонента следует использовать, если:

а) функция аналитический сигнал — содержание компонента нелинейна;

б) матрица образца оказывает заметное влияние на аналитический сигнал?

6. Какими способами можно проверить правильность анализа?

7. Перечислите известные вам источники систематических погрешностей в гравиметрическом и титриметрическом методах.

8. В чем отличие систематических погрешностей от случайных?

9. Доказано, что результаты анализа подчиняются закону нормального распределения. Какое распределение и какие справочные данные вы будете использовать, если число определений равно: а) 5; б) 25; в) 17; г) 50; д) 3?

10. Какие величины характеризуют воспроизводимость выборочной совокупности данных химического анализа?

11. Какие приемы можно использовать для увеличения чувствительности определения компонента?

Список литературы

- Дёрффель К.* Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. — М. : Мир, 1994.
- Катеман Г.* Контроль качества химического анализа / Г. Катеман, Ф. В. Пийперс. — Челябинск : Металлургия, 1989.
- Чарыков А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. — Л. : Химия, 1984.
- Шаевич А. Б.* Стандартные образцы для аналитических целей / А. Б. Шаевич — М. : Химия, 1987.
- Шараф М. А.* Хемометрика / М. А. Шараф, Д. Л. Иллман, Б. Р. Ковальски. — Л. : Химия, 1989.

Глава 3

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

3.1. Общие замечания

Для получения оптимального аналитического сигнала необходимо уметь управлять реакцией, т. е. изменять ее направление, глубину протекания и скорость. Для этого нужно знать законы термодинамики и кинетики и уметь их использовать. Термодинамика показывает принципиальную возможность процесса, рассматривает только начальные и конечные состояния системы, не анализируя путь, который проходит процесс, а также его скорость. Кинетика, напротив, рассматривает механизм процесса, последовательность его стадий и их скорости, строение и свойства промежуточных соединений. При разработке методов анализа (разделения, обнаружения, определения веществ) аналитик должен иметь в виду оба аспекта — термодинамический и кинетический. Пользуясь законами термодинамики, можно выбирать условия, обеспечивающие протекание реакции в нужном направлении и на нужную глубину. Знание кинетики помогает, если это нужно, ускорить или, наоборот, замедлить реакцию. Можно использовать различия в скоростях реакций для разработки методов определения веществ при их совместном присутствии. Измерение скоростей реакций лежит в основе кинетических методов анализа.

Основные положения термодинамики и кинетики изучают в курсе физической химии. Здесь мы приведем лишь некоторые сведения (без математических выкладок), которые необходимы при изложении основ аналитической химии.

3.2. Термодинамика химических реакций

3.2.1. Основные понятия

Все понятия термодинамики приложимы к *макроскопическим системам* — системам, состоящим из множества неупорядоченно движущихся частиц, совокупное поведение которых подчиняется статистическим законам. Макросистемы могут быть *гомогенными* (однородными) и *гетерогенными* (неоднородными). Гомогенная область любой системы составляет *фазу*. Состояние системы описывается среднестатистическими величинами, называемыми *параметрами состояния* (или *функциями состояния*); такими как температура, давление, объем, энтальпия, энтропия и т. д. Параметры состояния бывают *интенсивными* (температура, давление, концентрация), не зависящими от размеров системы, и *экстенсивными* (масса, объем, энтальпия, энтропия, количество вещества), пропорциональными размерам системы.

Систему, параметры состояния которой в отсутствие внешних сил не изменяются во времени неограниченно долго, называют *термодинамически равновесной*. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называют *про-*

цессом. Процесс, при котором в каждый момент времени система находится в равновесии (т.е. процесс, проходящий через бесконечно большое число равновесных состояний), называют *равновесным*. Равновесные процессы обратимы: систему в этом случае можно вернуть в исходное состояние через те же промежуточные состояния без потери энергии. Такой процесс должен протекать бесконечно медленно и в реальности неосуществим. Все реальные процессы, строго говоря, необратимы. Однако во многих случаях их можно в первом приближении считать обратимыми. Такое допущение позволяет без больших погрешностей использовать удобный и простой способ описания равновесных систем и процессов, который и будем использовать в дальнейшем.

В данной главе будут кратко рассмотрены основные принципы описания процессов (включая химические реакции) только для идеальных систем. Основное внимание при этом будет уделено реакциям в растворах. Раствор называют *идеальным*, если энергии взаимодействия E между любыми частицами А и В, присутствующими в растворе (в том числе молекулами растворителя), одинаковы и не зависят от природы частиц: $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$ (E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} — энергия взаимодействия между частицами А и А, В и В, А и В соответственно). На практике идеальными в первом приближении можно считать лишь очень разбавленные растворы. Описание химических реакций в реальных системах дано в гл. 4.

3.2.2. Термодинамические функции состояния

Рассмотрим важнейшие термодинамические функции состояния, характеризующие вещество и систему в целом.

Полная энергия системы складывается из внешней энергии и внутренней энергии. *Внешняя энергия* — это сумма кинетической энергии и потенциальной энергии системы как единого целого; в нее входят, например, энергия поступательного движения системы, энергия ее положения в поле силы тяжести и т.д. Внешняя энергия для термодинамики интереса не представляет. *Внутренняя энергия* U — это сумма энергий отдельных частиц системы; в нее входят энергия теплового движения, энергия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, ядерная энергия и т.д.

Для систем, находящихся при постоянном давлении (это условие, как правило, в аналитической практике выполняется), вместо внутренней энергии U обычно рассматривают величину, называемую *энтальпией* H и определяемую как

$$H = U + pV, \quad (3.1)$$

где p — давление в системе; V — объем системы.

При постоянном давлении изменение энтальпии ΔH в результате процесса равно его тепловому эффекту: если $\Delta H < 0$, процесс идет с выделением теплоты (*экзотермический процесс*), если $\Delta H > 0$ — с поглощением теплоты (*эндотермический процесс*).

Внутренняя энергия (энтальпия) в свою очередь складывается из двух составляющих — свободной энергии и связанной энергии.

Связанная энергия $U_{\text{связ}}$ — это часть внутренней энергии, которая ни при каких условиях не может быть превращена в немеханическую (в частности, химическую) работу и которая при протекании любого процесса рассеивается в виде теплоты. Связанная энергия равна произведению двух параметров состояния системы — температуры T и энтропии S :

$$U_{\text{связ}} = TS. \quad (3.2)$$

Энтропия — мера хаотичности, неупорядоченности системы. Так, энтропия любого физического тела при увеличении его температуры всегда возрастает за счет усиления хаотичности тепловых колебаний его частиц. Энтропия также возрастает в ходе разнообразных процессов деструкции вещества: при плавлении, испарении, растворении кристаллов и т. д. Энтропия совершенного (идеально упорядоченного) кристалла при температуре абсолютного нуля (при отсутствии тепловых колебаний) равна нулю.

Свободная энергия (энергия Гиббса) G — это часть энтальпии системы, которую можно превратить в немеханическую работу:

$$G = H - U_{\text{связ}} = H - TS. \quad (3.3)$$

Свободная энергия играет в термодинамике важнейшую роль. При условии постоянства температуры и давления изменение свободной энергии в результате процесса

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.4)$$

характеризует возможность его *самопроизвольного протекания*: если $\Delta G < 0$, процесс может протекать самопроизвольно; если $\Delta G > 0$ — не может.

В условиях химического равновесия выполняется соотношение

$$\Delta G = \sum_j G_j - \sum_i G_i = 0, \quad (3.5)$$

где G_j — свободная энергия j -го продукта реакции; G_i — свободная энергия i -го исходного вещества.

Энтальпия и свободная энергия имеют размерность энергии (Дж), энтропия — энергии, деленной на температуру (Дж · К⁻¹). Все эти величины — экстенсивные, пропорциональные количеству вещества. На практике в химии обычно используют удельные (молярные) термодинамические величины, отнесенные к 1 молю вещества. Размерность молярной энтальпии и молярной свободной энергии — Дж · моль⁻¹, молярной энтропии — Дж · К⁻¹ · моль⁻¹.

Стандартное состояние и стандартные термодинамические функции. Все термодинамические функции зависят от условий (температуры и давления в системе) и от состояния (твердое, жидкое, газообразное) вещества. В качестве точки отсчета при измерении термодинамических функций принимают *стандартные условия* ($T = 298 \text{ К}$, $p = 1 \text{ атм}$) и *стандартное состояние* вещества, выбираемое следующим образом: для твердых веществ — это чистый кристалл в наиболее устойчивой модификации; для жидкостей — чистая жидкость; для газов — идеальный газ при парциальном давлении 1 атм; для растворенных веществ — идеальный раствор концентрацией 1 моль · л⁻¹.

В двух последних случаях стандартное состояние, очевидно, является гипотетическим (например, поведение любого реального раствора концентрацией 1 моль · л⁻¹ сильно отличается от идеального, поскольку свойствами идеальных обладают только очень разбавленные растворы).

Термодинамические функции для веществ в стандартном состоянии при стандартных условиях (*стандартные термодинамические функции*) обозначают соответствующими символами с верхним индексом °: H° , G° , S° . Отметим, что поскольку энтальпия H по смыслу аналогична внутренней энергии, ее абсолютное

значение измерить невозможно. Поэтому условились значения H° для простых веществ считать равными нулю.

Если в качестве стандартных условий выбрать какие-либо иные, отличные от указанных выше, то стандартные значения термодинамических функций изменятся, поскольку они зависят от температуры и давления.

Термодинамические функции для нестандартных состояний. Рассмотрим зависимость свободной энергии G_A компонента А от его равновесной концентрации [А]. Для идеальных систем эта зависимость описывается уравнением

$$G_A = G_A^\circ + nRT \ln[A]. \quad (3.6)$$

Для реальных систем зависимость энергии G_A от [А], выраженная уравнением (3.6), уже не соблюдается (см. гл. 4).

3.2.3. Химическое равновесие

В состоянии равновесия в химической системе выполняется условие $\Delta G = 0$ (см. уравнение (3.5)). Рассмотрим в качестве примера реакцию



Записав применительно к реакции (3.7) выражение (3.5), подставив в него величины G согласно (3.6) и перегруппировав, получим

$$(G_C^\circ + G_D^\circ) - (G_A^\circ + G_B^\circ) = \Delta G^\circ = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (3.8)$$

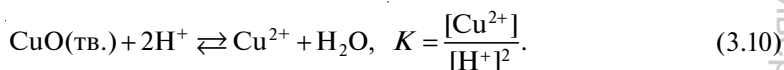
Поскольку ΔG° — величина постоянная, то выражение под знаком натурального логарифма в правой части уравнения (3.8) — тоже величина постоянная; ее обозначают буквой K и называют *константой равновесия*:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (3.9)$$

где [А], [В], [С], [D] — равновесные концентрации соответствующих компонентов системы.

Константа равновесия зависит только от температуры и давления, а для реакций, протекающих в растворах, — также от природы растворителя. (Речь идет только об идеальных системах!)

В ряде случаев в химических процессах принимают участие вещества, находящиеся в стандартном состоянии: твердые вещества, чистые жидкости (в частности, чистой жидкостью можно считать растворитель, если раствор достаточно разбавлен), газы при давлении 1 атм. Для таких веществ, очевидно, $G = G^\circ$, и соответствующий множитель в выражение константы равновесия не входит; например:



Выражение (3.9) для константы равновесия является математической формулировкой одного из фундаментальных химических законов — *закона действия*

ющих масс: для идеальных систем в состоянии химического равновесия отношение произведения концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данных значениях температуры, давления в данном растворителе.

В такой формулировке закон действующих масс справедлив только для идеальных систем. Однако после некоторой модификации он становится справедливым и для реальных систем. Применительно к реальным системам в выражении (3.9) вместо равновесных концентраций используют активности соответствующих частиц. Записанная в таком виде константа равновесия называется *термодинамической* (см. подразд. 4.5).

Константа равновесия позволяет оценить направление и глубину протекания химической реакции. При $K > 1$ реакция протекает преимущественно в прямом направлении, при $K < 1$ — в обратном. Константа равновесия в соответствии с соотношениями (3.4), (3.8) имеет энтальпийную и энтропийную составляющие:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}. \quad (3.11)$$

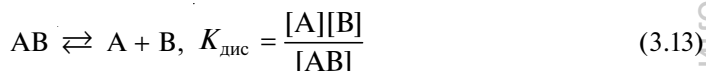
Таким образом, протеканию реакции в прямом направлении ($K > 1$, $\ln K > 0$) способствует выделение теплоты ($\Delta H^\circ < 0$) и увеличение степени неупорядоченности ($\Delta S^\circ > 0$) системы.

Как отмечено выше, константа равновесия зависит от температуры. Вид этой зависимости можно получить, дифференцируя уравнение (3.11) по T (считая, в первом приближении, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры):

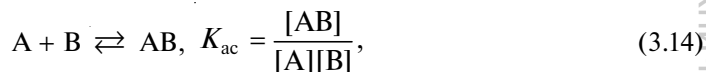
$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad (3.12)$$

Следовательно, для экзотермических процессов ($\Delta H^\circ < 0$) значения K с ростом температуры убывают, для эндотермических ($\Delta H^\circ > 0$) — возрастают.

При составлении выражения для константы равновесия важно понимать, равновесие какого процесса мы описываем. Например, равновесие в растворе между частицами А, В, АВ можно описать как процесс диссоциации:



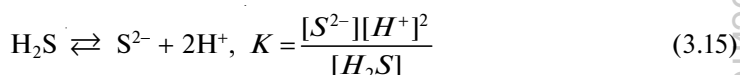
или как процесс ассоциации



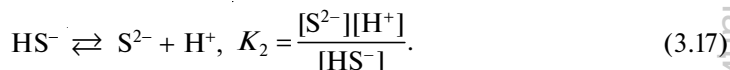
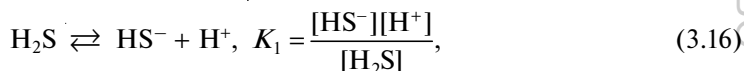
где $K_{\text{дис}}$, $K_{\text{ас}}$ — константа равновесия процесса диссоциации и ассоциации соответственно.

Очевидно, что $K_{\text{ас}} = 1/K_{\text{дис}}$.

Необходимо помнить также, что уравнение химической реакции отражает лишь стехиометрические соотношения между частицами, участвующими в равновесии, но не реальный механизм процесса (последнее вообще находится вне компетенции термодинамики). Например, уравнение



не соответствует реальному процессу; в действительности протоны при диссоциации H_2S отщепляются последовательно:

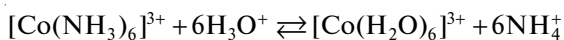


Однако соотношение (3.15) для константы равновесия K абсолютно справедливо; при этом, как нетрудно видеть, $K = K_1 K_2$. Константы равновесия, описывающие последовательное присоединение (или отщепление частиц), называют *ступенчатыми*; константы равновесия, описывающие присоединение (отщепление) нескольких частиц, — *общими*.

Приведенные примеры показывают, что при использовании констант равновесия следует четко оговаривать, какое именно равновесие рассматривается, и строго придерживаться общепринятых договоренностей, если таковые имеются. Например, кислотно-основные равновесия (см. подразд. 5.1) традиционно описывают как процессы диссоциации, а равновесия комплексообразования (см. подразд. 5.2) — наоборот, как процессы ассоциации. Кроме того, для описания диссоциации многоосновных кислот принято использовать только ступенчатые константы, а для характеристики равновесий комплексообразования можно использовать как ступенчатые, так и общие константы. Подробнее эти соглашения будут рассмотрены в гл. 5.

3.3. Кинетика химических реакций

В химической практике нередки случаи, когда истинное равновесие процесса не может быть достигнуто (даже если $\Delta G < 0$ и константы равновесия велики) вследствие недостаточно высокой скорости реакции. Если во многих химических реакциях равновесие достигается за тысячные доли секунды, то в отдельных случаях — за часы, сутки, месяцы и даже годы. Например, комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ может существовать в водных растворах и использоваться в химическом анализе лишь потому, что реакция



для которой $\lg K \cong 25$, достигает равновесия за несколько суток. Таким образом, чтобы использовать ту или иную реакцию для анализа, необходимо иметь данные о скорости процесса, лежащего в основе метода обнаружения или определения химического вещества. Это важно не только для обсуждения принципиальной возможности применения данной химической реакции в аналитической практике, но и для оценки возможности появления в реакционной смеси тех или иных промежуточных продуктов, протекания побочных процессов.

Факторы, влияющие на скорость химической реакции. Скорость химической реакции зависит от многих факторов: природы и концентрации реагирующих веществ, природы растворителя, температуры, давления, ионной силы раствора, наличия катализатора, размера и формы сосуда, наличия тех или иных примесей, взаимодействующих с компонентами реакции, и т. д. При рассмотрении кинети-

ки химических реакций, используемых в аналитической химии, особое внимание следует уделить таким факторам, как концентрация реагирующих веществ, температура и наличие катализатора. При изучении неводных растворов в качестве фактора, влияющего на скорость химического процесса, часто необходимо учитывать природу растворителя (особенно при использовании методов экстракции и хроматографии).

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ. Напомним, что скорость v любой химической реакции (при постоянном объеме):

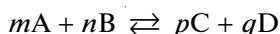


это изменение концентрации вещества во времени:

$$v = \frac{dC_D}{dt} = -\frac{dC_A}{dt},$$

где C_A , C_D — молярная концентрация исходного вещества А и продукта реакции D соответственно, моль · л⁻¹; t — время, с.

Уравнение, описывающее зависимость скорости реакции от концентрации, называют *кинетическим*. В общем случае кинетическое уравнение, описывающее скорость v химической реакции



имеет вид

$$v = kC_A^m C_B^n,$$

где k — константа скорости реакции; C_A , C_B — молярные концентрации реагирующих веществ А и В соответственно, моль · л⁻¹; m , n — стехиометрические коэффициенты.

Показатели степени m , n называют *порядком реакции* по веществам А и В соответственно, сумму $(m + n)$ — *порядком реакции*. Порядок реакции может быть как целым, так и дробным числом. Реакции, состоящие из одинаковых повторяющихся элементарных химических реакций, имеют, как правило, второй порядок, реже — первый, еще реже — третий. Сложность кинетического уравнения (дробный или переменный порядок реакции) указывает на сложность реального механизма процесса, включающего в действительности несколько (или много) элементарных актов.

Элементарные стадии процесса могут протекать с разной, иногда сильно отличающейся скоростью. Общая скорость процесса определяется при этом самой медленной, так называемой *скоростью лимитирующей стадией*.

Число частиц, участвующих в элементарной реакции, определяет ее *молекулярность*. Обычно элементарные реакции бимолекулярны, реже мономолекулярны, еще реже тримолекулярны.

Константа скорости реакции k не зависит от концентрации реагирующих веществ; это скорость реакции при C_A и C_B , равных 1 моль · л⁻¹. Кроме константы скорости реакции скорость процесса характеризуют *временем полупревращения реагирующих веществ* $\tau_{1/2}$.

В аналитической химии чаще всего используют реакции второго или первого порядка. Если определяемым веществом является компонент А, реагентом — В, то реакция $A + B \rightleftharpoons C + D$ при соизмеримых концентрациях компонентов А и В будет иметь второй порядок (константа скорости реакции k_2 будет иметь размер-

ность $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$); если реагент В взят в избытке (как это часто бывает в химическом анализе), то реакция будет иметь псевдопервый порядок (размерность константы $k_1 — с^{-1}$).

Константа скорости реакции и период полупревращения связаны между собой:

- для реакции первого порядка

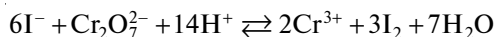
$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}};$$

- для реакции второго порядка

$$k_2 = \frac{1}{C_0 \tau_{1/2}},$$

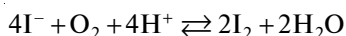
где C_0 — начальная концентрация реагирующих веществ.

Поскольку концентрация реагирующих веществ является решающим фактором, ее нужно прежде всего учитывать при рассмотрении скоростей реакций, используемых при анализе. Приведем несколько примеров. В титриметрических методах часто применяют реакцию



которая протекает медленно. Для увеличения ее скорости вводят избыточное количество иодид-ионов. Когда концентрации титруемого компонента и титранта малы, например вблизи точки эквивалентности при окислительно-восстановительном титровании, скорость реакции невелика и требуется титровать медленно, чтобы вещества прореагировали.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции необходимо учитывать также при хранении рабочих растворов. Так, при хранении растворов иодида калия происходит его окисление кислородом воздуха:



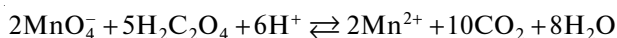
Для замедления процесса окисления в растворе снижают концентрацию ионов водорода.

Зависимость скорости реакции от температуры. Другим фактором, влияющим на скорость процесса, является температура. Согласно *правилу Вант-Гоффа*: при повышении температуры на каждые десять градусов скорость реакции увеличивается в 2—4 раза. Действительно, константа скорости реакции k есть функция температуры T :

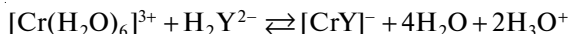
$$k = A \exp\left[-E/(RT)\right],$$

где A — предэкспоненциальный множитель (стерический фактор); E — кажущаяся энергия активации; R — универсальная (молярная) газовая постоянная.

Отметим, что константа равновесия реакции в меньшей степени зависит от температуры, так как с изменением температуры меняется константа скорости как прямой, так и обратной реакции. Изменение температуры используют для ускорения или замедления процессов, лежащих в основе анализа. Например, титрование шавелевой кислоты перманганат-ионами:



проводят при температуре 60—70 °С, так как эта реакция при комнатной температуре проходит со скоростью, недостаточной для определения ее компонентов титриметрическим методом. При нагревании проводят также реакцию



(Y^{4-} — ион этилендиамина тетраацетат); при комнатной температуре $\tau_{1/2} \cong 50$ ч.

В отдельных случаях, когда следует замедлить или остановить процесс, применяют резкое охлаждение.

Если требуется высокая точность определения, а скорость реакции, на которой основан химический анализ, сильно зависит от температуры, то необходимо проводить термостатирование растворов реагирующих веществ и реакционной смеси. В некоторых случаях можно оценить погрешность, вносимую колебаниями температуры в ходе анализа, предварительно рассчитав *температурный коэффициент реакции* $\alpha(T)$ (т.е. возрастание скорости реакции при увеличении температуры на десять градусов) по формуле

$$\alpha(T) = \frac{v(T+10)}{v(T)}$$

Зависимость скорости реакции от катализатора. Скорость реакций в аналитической химии регулируют также с помощью *катализаторов* — веществ, резко увеличивающих скорость реакции, но не расходующихся в химической реакции. Например, иодид-ионы используют для ускорения реакции между ионами церия(IV) и мышьяка(III), ионы серебра(I) — для ускорения окисления персульфатом натрия многих веществ. В реакции окисления шавелевой кислоты перманганатом калия катализатором служат ионы марганца(II), являющиеся одними из продуктов реакции. Эта реакция относится к типу *автокаталитических*.

Наличие катализатора в реакционной смеси может играть и отрицательную роль. При хранении рабочих растворов перманганата калия следует не допускать образования $\text{MnO}(\text{OH})_2$ и удалять это соединение из сферы реакции, так как оно является катализатором реакции разложения:



Особенно часто используют каталитические реакции в кинетических методах анализа (см. гл. 7).

Катализатор, взаимодействуя с реагирующими веществами, меняет путь реакции, механизм процесса. Изменение скорости реакции в присутствии катализатора обычно связано с уменьшением энергии активации (рис. 3.1). Образование промежуточного комплекса с катализатором требует меньшей энергии активации, чем образование конечных продуктов в отсутствие катализатора.

Химику-аналитику важно знать, какие промежуточные реакционноспособные соединения образует катализатор с компонентами реакции. Это помогает управлять процессом, выбирать условия, позволяющие проводить анализ достаточно быстро, правильно, с хорошей воспроизводимостью.

Для большинства процессов, в том числе давно и широко используемых в химической практике каталитических реакций, механизм действия катализаторов окончательно не выяснен. Приведем в качестве примера автокаталитический процесс окисления шавелевой кислоты перманганатом калия. Некоторые исследу-

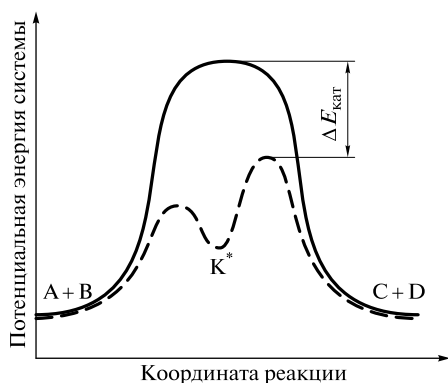
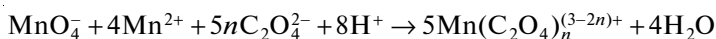


Рис. 3.1. Путь реакции в отсутствие (сплошная линия) и в присутствии (пунктирная линия) катализатора (A, B — исходные компоненты реакции; C, D — конечные продукты реакции; K* — промежуточное соединение катализатора с компонентами реакции)

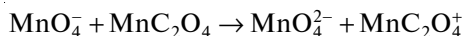
дователи считают возможным образование в этой реакции промежуточных комплексов ионов Mn(III) с высокой реакционной способностью:



где $n = 1 - 3$.

Представим этот процесс по стадиям:

1) на первой стадии быстро происходит изменение степени окисления марганца



2) на второй стадии образуются оксалатные комплексы Mn(III) (MnC_2O_4^+ , $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$);

3) на третьей стадии происходит разложение оксалатных комплексов Mn(III) с образованием Mn^{2+} , CO_2 , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\bullet\text{CO}_2$, $\bullet\text{C}_2\text{O}_4^-$, H_2O .

Все стадии включают в свою очередь многие элементарные акты с участием промежуточных продуктов, таких как ионы Mn(VI), Mn(IV), Mn(III), различные оксалатные комплексы Mn(III), карбоксильные и оксалатные радикалы и т.д.

Помимо концентрации, температуры, катализатора существуют и другие влияющие на скорость реакции факторы, которые нужно учитывать при проведении химического анализа: природа растворителя, ионная сила и т.д.

Быстрые и медленные реакции. Химические реакции условно делят на быстрые ($\tau_{1/2} < 10$ с) и медленные ($\tau_{1/2} > 10$ с). Требования к скорости реакции обусловлены выбранным для анализа методом (эти требования, например, различны в титриметрических и кинетических методах), экспрессностью, необходимой точностью анализа и т.д.

Большинство реакций, положенных в основу химических методов обнаружения и определения, относится к реакциям ион-ионного взаимодействия, скорость которых велика и часто ограничена лишь скоростью диффузии ионов. Более медленными являются реакции взаимодействия молекул или ионов и молекул.

Чрезвычайно высока скорость практически всех кислотно-основных реакций: реакции между ионами H^+ и OH^- , взаимодействия ионов H^+ и OH^- с кислотно-основными индикаторами и т.д. В отличие от реакций кислотно-основного взаимодействия скорость окислительно-восстановительных реакций и реакций комплексообразования меняется в широких пределах (табл. 3.1). Различия в скоро-

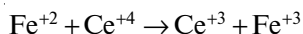
Скорость реакций различной природы

Реакция	$k, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$	Реакция	$k, \text{ л} \cdot \text{ моль}^{-1} \cdot \text{ с}^{-1}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{11}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{F}^-$	$4 \cdot 10^3$
$\text{H}^+ + \text{феноловый красный}$	$3 \cdot 10^{11}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{Cl}^-$	9
$\text{OH}^- + \text{фенолфталеин}$	$1 \cdot 10^9$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{CN}^-$	$3 \cdot 10^{-2}$
$\text{OH}^- + \text{крезоловый красный}$	$4 \cdot 10^9$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{CN}^-$	$3 \cdot 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$5 \cdot 10^{10}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e(\text{aq})$	$3 \cdot 10^9$
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{ЭДТА}$	$5 \cdot 10^{11}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$5 \cdot 10^2$

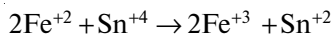
стях реакций комплексообразования и окислительно-восстановительных реакций объясняются многообразием механизмов этих реакций, часто отличающихся многостадийностью, образованием большого числа промежуточных продуктов, требующих перестройки координационной сферы ионов, разрыва и образования многих химических связей.

По скорости замещения лигандов комплексы делят на лабильные и инертные. К *лабильным* условно относят комплексные соединения, для которых при замене одного лиганда на другой равновесие достигается менее чем через 1 мин при равновесных концентрациях реагирующих компонентов 0,1 моль · л⁻¹ и температуре 20—25 °С, к *инертным* — комплексы, для которых в тех же условиях необходимо более 1 мин. Лабильность или инертность комплексного соединения определяется электронной структурой комплексообразователя. Как правило, инертны комплексные соединения Cr(III), Co(III), ионов платиновых металлов.

В окислительно-восстановительных реакциях скорость процесса определяется природой взаимодействующих частиц и прежде всего механизмом переноса электрона. Быстро протекают те реакции, в которых окисленная и восстановленная формы отличаются только числом электронов. При этом если в каждой из окислительно-восстановительных пар переносится одинаковое число электронов, то реакцию называют *комплементарной*:



если неодинаковое — *некомплементарной*:



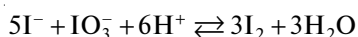
Некомплементарные окислительно-восстановительные реакции обычно медленнее комплементарных, так как в этом случае механизм более сложный, многоступенчатый, сопровождающийся образованием промежуточных соединений. Медленно протекают окислительно-восстановительные реакции с участием редокс-пар, в которых перенос электронов осуществляется атомами или группами атомов и сопровождается их перегруппировкой; например, реакции с участием перманганат- и дихромат-ионов. Реакция же с участием редокс-пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ ($E^\circ = 1,34 \text{ В}$) практически не идет; скорость ее чрезвычайно мала из-за необходимости разрушить устойчивую внутреннюю сферу оксоиона ClO_4^- .

Механизмы реакций. Один из важных этапов рассмотрения кинетики химических реакций — выяснение их механизма. Для полного описания механизма реакции необходимо:

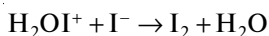
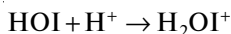
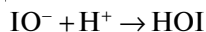
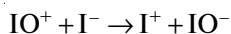
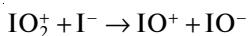
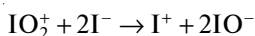
- 1) выявить отдельные стадии реакции и изучить их равновесие;
- 2) охарактеризовать промежуточные продукты и оценить время их жизни;
- 3) описать переходные состояния компонентов (зная состав, геометрию, сольватационные и энергетические характеристики);
- 4) описать процессы, предшествующие каждому переходному состоянию и состоянию, следующему за ним (зная энергетические уровни основного и возбужденного состояний).

Такое представление о механизме реакции можно получить только для самых простых систем.

Насколько сложны даже самые «простые» реакции, можно показать на примере широко используемой в аналитической химии реакции



Установлено, что эта реакция включает следующие стадии:

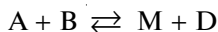


Кинетическое уравнение процесса имеет вид

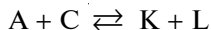
$$v = k[\text{I}^-]^{3/5}[\text{H}^+]^{9/5}[\text{IO}_3^-]^{9/5}.$$

Остановимся подробнее на *индуцированных реакциях*, которые часто встречаются в практике анализа. Считается, что вещество А, взаимодействуя с веществом В, индуцирует реакцию между А и С, если последняя при данных условиях неосуществима или проходит очень медленно:

- первичная реакция



- индуцированная реакция



Вещество А, действующее в обоих процессах, называют *актором*; вещество В, вызывающее реакцию между А и С, — *индуктором*; вещество С, принимающее на себя действие индуктора, — *акцептором*. Отметим, что индуктор обязательно участвует в первичной реакции и расходуетя по мере протекания процессов; в этом одно из отличий индуктора от катализатора, а индуцированных реакций от каталитических.

Различают индуцированные цепные и индуцированные сопряженные реакции. Для характеристики реакций используют *фактор индукции* F_i , который можно выразить двумя способами:

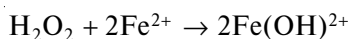
1) как отношение числа эквивалентов в индуцированной реакции к числу эквивалентов в первичной реакции;

2) как отношение скорости расходования акцептора к скорости расходования индуктора.

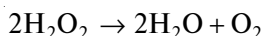
Если $F_i \gg 1$, то реакция *индуцированная цепная*; если $F_i \approx 0,5 - 1,2$ — реакция *индуцированная сопряженная*.

Например, разложение пероксида водорода — это индуцированная цепная реакция:

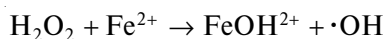
- первичная реакция



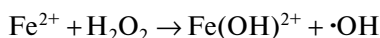
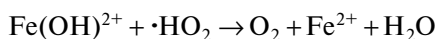
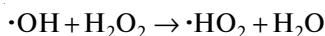
- индуцированная реакция



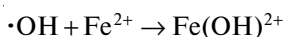
- инициирование цепи



- продолжение цепи

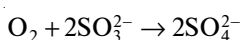


- обрыв цепи

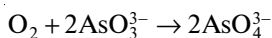


Окисление арсенит-ионов кислородом воздуха — это индуцированная сопряженная реакция:

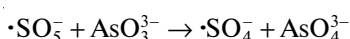
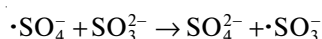
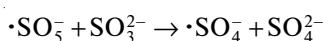
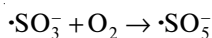
- первичная реакция



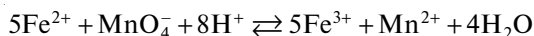
- индуцированная реакция



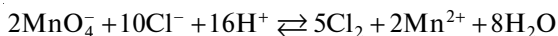
В данном случае O_2 — актор, ионы SO_3^{2-} и AsO_3^{3-} — соответственно индуктор и акцептор. Промежуточные стадии реакции проходят с участием радикалов $\cdot\text{SO}_3^-$, $\cdot\text{SO}_5^-$, $\cdot\text{SO}_4^-$:



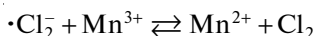
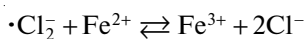
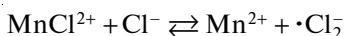
Приведем пример того, как важно учитывать возможность протекания индуцированных реакций в химическом анализе. Для определения железа(II) титриметрическим методом часто используют реакцию окисления ионов Fe^{2+} перманганат-ионами в кислотной среде:



В этом случае возможно протекание индуцированной сопряженной реакции окисления хлорид-ионов:



Индуцированная реакция проходит через стадии образования ионов Mn(III) . Далее возможно протекание следующих реакций:



Вещества, способные образовывать с ионами Mn(III) комплексные соединения (например, фосфат- или борат-ионы), существенно снижают потенциал системы Mn(III)/Mn(II) и предотвращают окисление хлорид-ионов. Заметим, что окисление хлорид-ионов привело бы к неправильному результату при определении железа(II).

Обсуждая некоторые общие аспекты кинетики в аналитической химии, мы рассматривали в основном кинетику химических реакций и прежде всего реакций, на которых основано обнаружение и определение веществ химическими методами. В то же время данные о кинетике других процессов (растворения, кристаллизации, парообразования и т. д.), часто используемых в методах разделения и определения, не менее важны. Кинетика этих и других процессов, лежащих в основе методов экстракции, хроматографии, электрохимии и некоторых других, будет обсуждаться в соответствующих главах. В гл. 7 рассматриваются кинетические методы анализа, аналитическим сигналом которых является скорость реакции.

Контрольные задания

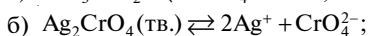
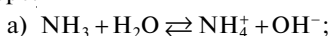
1. О чем свидетельствует изменение энтальпии, энтропии, свободной энергии системы при осуществлении физико-химического процесса?

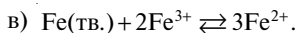
2. Как изменится (увеличится или уменьшится) энтропия системы при протекании следующих процессов: а) смешивание двух жидкостей; б) растворение газа в жидкости; в) полимеризация? Почему для простых веществ значения S° и G° , в отличие от H° , не равны нулю?

3. Какие растворы называют идеальными? В каких условиях реальные растворы можно приблизительно считать идеальными?

4. Сформулируйте закон действующих масс для идеальных систем.

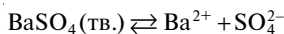
5. Напишите выражения констант равновесий для следующих реакций в водном растворе:





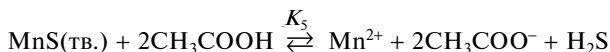
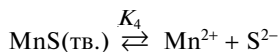
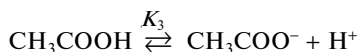
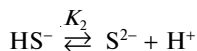
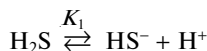
6. Какие факторы определяют характер изменения константы равновесия реакции в зависимости от температуры?

7. Растворение сульфата бария BaSO_4 — эндотермический процесс. Как изменится константа равновесия процесса



при повышении температуры?

8. Рассмотрим систему химических равновесий:



Выразите константу равновесия K_5 через константы $K_1 - K_4$.

9. Какие величины вы будете использовать для характеристики и сравнения скоростей химических реакций?

10. Назовите примеры применения в химическом анализе быстрых и медленных реакций.

11. Какие факторы можно изменять, чтобы ускорить (или замедлить) реакцию, на которой основано обнаружение или определение компонента?

12. Для чего химику-аналитику нужны сведения о механизмах реакций, положенных в основу метода анализа?

13. Приведите примеры индуцированных реакций. Определите роль компонентов системы.

14. Чем отличаются индуцированные сопряженные и индуцированные цепные реакции?

Список литературы

Горшков В. И. Основы физической химии / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. — М. : Изд-во МГУ, 1993.

Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис. — М. : Мир, 1984.

Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. — М. : Высш. шк., 1984.

Глава 4

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В РЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

4.1. Факторы, влияющие на равновесие в реальных системах

Фундаментальные законы термодинамики описывают равновесие в идеальных системах, в том числе в идеальных растворах. Математический аппарат для такого описания достаточно прост, универсален и хорошо разработан (см. подразд. 3.1). В то же время реальные системы, с которыми имеют дело химики-аналитики, как правило, сильно отличаются по термодинамическим свойствам от идеальных. Однако существует возможность модификации этого математического аппарата для описания поведения реальных химических систем.

Факторы, влияющие на равновесие в реальных химических системах, можно разделить на две основные группы: электростатические и химические взаимодействия. Граница между ними в известной мере условна: например, сольватационные эффекты, обусловленные взаимодействием растворенных частиц с молекулами растворителя, обычно имеют частично электростатическую, частично химическую природу.

Электростатические взаимодействия. К электростатическим взаимодействиям относятся (в порядке убывания энергий взаимодействия): кулоновские взаимодействия между ионами; ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия с участием полярных молекул; ван-дер-ваальсовы взаимодействия между любыми частицами, присутствующими в растворе.

Очевидно, что энергия электростатического взаимодействия зависит от природы взаимодействующих частиц: $E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB}$. Напомним, что для идеальных растворов $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$ (см. подразд. 3.2). Электростатические взаимодействия, таким образом, приводят к отклонениям свойств растворов от идеальных. Равновесия в таких растворах в общем случае не описываются выражением закона действующих масс в форме уравнения (3.9).

Для нейтральных молекул силы электростатического взаимодействия относительно невелики и проявляются лишь на малых расстояниях, поэтому отклонения свойств растворов неэлектролитов от идеальных растворов становятся заметными лишь при высоких концентрациях.

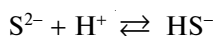
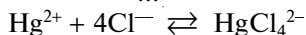
Напротив, взаимодействия между ионами весьма сильны и проявляются на больших расстояниях. Поэтому для растворов электролитов отклонения от идеальности выражены значительно сильнее и проявляются даже в достаточно разбавленных растворах.

Химические взаимодействия. В сложных химических системах одни и те же частицы участвуют в нескольких равновесиях одновременно. Например, в насыщенном водном растворе сульфида ртути(II) HgS в присутствии соляной кислоты HCl существует множество равновесий с участием ионов Hg^{2+} и S^{2-} :

- гетерогенное равновесие



- гомогенные равновесия



При описании сложных химических систем обычно выделяют какое-либо одно равновесие, например описываемое уравнением (4.1), считая его главным, а остальные равновесия (см. уравнения (4.2), (4.3)) — побочными, и рассматривают суммарное влияние побочных равновесий на главное. Это позволяет достаточно просто и единообразно описывать весьма сложные химические системы, в том числе такие, в которых детальный учет каждого отдельного равновесия затруднителен или вообще невозможен. Другое достоинство такого подхода — возможность описания с единых позиций как химических, так и электростатических эффектов (см. далее подразд. 4.3—4.5).

4.2. Сольватационные эффекты

Сольватационными называют эффекты, возникающие в результате взаимодействия молекул растворителя с частицами растворенного вещества. По своей природе они являются частично электростатическими (физическая, или неспецифическая, сольватация), частично химическими (химическая, или специфическая, сольватация) и, таким образом, по существу сводятся к двум основным типам взаимодействий в растворах, рассмотренным выше. Однако ввиду важности учета сольватационных взаимодействий при описании любых равновесий в растворах мы кратко рассмотрим их отдельно.

Природа сольватационных эффектов определяется свойствами как растворителя, так и растворенных частиц.

Среди растворителей обычно выделяют три класса.

1. Неполарные и малополярные растворители (углеводороды и их галогенопроизводные — бензол, гексан, тетрахлорметан и т. д.), не содержащие ни подвижных протонов, ни донорных атомов, способных к образованию координационных связей. В таких растворителях возможна только физическая сольватация, обусловленная слабыми и короткодействующими ван-дер-ваальсовыми силами.

2. Полярные растворители, содержащие донорные атомы, но не содержащие подвижных протонов: кетоны (ацетон, метилизобутилкетон), простые эфиры (диоксан), третичные амины (пиридин).

3. Полярные растворители, содержащие донорные атомы и подвижные протоны (вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины и т. д.).

В растворителях двух последних классов возможна как физическая, так и химическая сольватация. Физическая сольватация наблюдается главным образом для недиссоциированных молекул, а также для ионов, недостаточное склонных к образованию координационных связей (многие анионы, катионы большинства щелочных и щелочноземельных металлов — Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , органические ионы). В первом случае сольватация обусловлена ван-дер-ваальсовыми и диполь-дипольными взаимодействиями, во втором — ион-дипольными.

Химическая сольватация обусловлена образованием координационных связей между молекулами растворителя и частицами растворенного вещества. Она характерна для большинства катионов переходных и некоторых непереходных металлов. Например, в воде такие катионы образуют аквакомплексы стехиометрического состава: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ и т.д.

Если растворитель или растворенное вещество содержит подвижные протоны, то химические взаимодействия при сольватации могут идти весьма глубоко — вплоть до переноса протона между взаимодействующими частицами. Такие процессы называют кислотно-основными (протолитическими). Они будут подробно рассмотрены в подразд. 5.2.

Сольватация всегда сопровождается изменением степени упорядоченности молекул растворителя, поэтому при рассмотрении сольватации необходимо учитывать не только энтальпийный, но и энтропийный фактор. В неполярных и малополярных растворителях молекулы мало упорядочены — как в чистых растворителях, так и в растворах. Сольватационные энтропийные эффекты для таких растворителей обычно невелики. Напротив, для полярных растворителей (вода, спирты, карбоновые кислоты), молекулы которых способны к ассоциации за счет образования водородных связей, степень упорядоченности бывает весьма значительна. Введение растворенного вещества может привести как к дополнительному структурированию растворителя (в этих случаях энтропия растворителя уменьшается), так и к частичному разрушению его структуры (энтропия растворителя увеличивается). Так, маленькие по размеру ионы (особенно высокозаряженные): Li^+ , Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , F^- — оказывают структурирующее действие на воду, а большие по размеру ионы малого заряда: K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- — деструктурирующее. Роль энтропийных факторов очень важна, в частности при рассмотрении процессов комплексообразования в растворах (подразд. 5.3), сопровождающихся, как правило, глубокой перестройкой сольватных оболочек реагирующих частиц.

4.3. Учет электростатических взаимодействий

Электростатические взаимодействия приводят, как уже говорилось, к отклонениям поведения системы от идеального. Учесть влияние электростатических факторов можно с помощью приема, называемого *методом активностей*. Сущность его состоит в том, что вместо равновесных концентраций реагирующих частиц $[A]$ используют величины, называемые активностями a_A . Значения активностей выбирают таким образом, чтобы форма функциональной зависимости для свободной энергии (см. уравнение (3.6)) сохранялась и для реальных растворов:

$$G_A = G_A^\circ + nRT \ln a_A. \quad (4.4)$$

Таким образом, *активность* — это концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же термодинамическими свойствами, что и данный реальный раствор; активность имеет размерность концентрации — моль \cdot л $^{-1}$.

Применив выражение (4.4) к реакции



и проведя преобразования, аналогичные описанным в подразд. 3.2.3, получаем

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (4.5)$$

Это соотношение, как и уравнение (3.9), является выражением закона действующих масс. Однако в отличие от соотношения (3.9) в этой форме оно применимо к любым химическим системам — как идеальным, так и реальным. В общем случае закон действующих масс устанавливает: в состоянии химического равновесия отношение произведений активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данных значениях температуры, давления и в данном растворителе.

Отношение активности частицы к ее равновесной концентрации

$$\gamma_A = \frac{a_A}{[A]} \quad (4.6)$$

называют *коэффициентом активности* γ . Коэффициенты активности ионов в растворах электролитов могут служить мерой электростатических взаимодействий в системе. Для идеальных растворов электростатические взаимодействия пренебрежимо малы, активности равны равновесным концентрациям и $\gamma = 1$.

Существуют различные методы определения и расчета коэффициентов активности. Поскольку электростатические взаимодействия особенно сильны в растворах электролитов, основное внимание уделим расчетам коэффициентов активности ионов. Они зависят от величины, называемой *ионной силой* I и вычисляемой по уравнению

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [A_i] z_i^2, \quad (4.7)$$

где z_i — заряд иона A_i ; суммирование ведется по всем ионам i , присутствующим в растворе.

Таким образом, ионная сила учитывает электростатическое влияние всех ионов в растворе. Она имеет размерность концентрации и для растворов сильных 1 — 1-зарядных электролитов (например, растворов KCl, NaNO₃) численно ей равна.

Коэффициенты активности индивидуальных ионов можно оценить по приближенным *формулам Дебая — Хюккеля*:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad \text{при } I \leq 0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (4.8)$$

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad \text{при } I = 0,01 - 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad (4.9)$$

где A , B — константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при температуре 298 К имеем $A \sim 0,5$ и $B \sim 0,33$); a — эмпирическая константа, учитывающая размеры ионов и характеризующая среднее расстояние сближения сольватированных ионов в предположении, что они являются жесткими сферами; значение a можно приближенно считать постоянным, не зависящим от природы иона и равным $\sim 0,3$ нм; поэтому для ориен-

тировочных расчетов размерами ионов можно пренебречь и пользоваться усредненными значениями γ_i для ионов одного заряда.

В разбавленных растворах ($I < 0,1$ моль \cdot л $^{-1}$) коэффициенты активности ионов меньше единицы и уменьшаются с ростом ионной силы: при $I \rightarrow 0$ значения $\gamma_i \rightarrow 1$. Растворы с очень низкой ионной силой ($I < 1 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$) можно считать идеальными.

При более высоких значениях ионной силы коэффициенты активности начинают зависеть от природы ионов, а затем и от общего состава раствора. В этих случаях для нахождения коэффициентов активности следует пользоваться справочными данными. В очень концентрированных растворах ($I \geq 1$ моль \cdot л $^{-1}$) коэффициенты активности ионов могут быть больше единицы. Одна из причин этого — связывание значительного количества растворителя в результате сольватации ионов и, таким образом, увеличение кажущейся концентрации ионов. При $I = 0,1 - 0,5$ моль \cdot л $^{-1}$ во многих случаях хорошие результаты дают расчеты по уравнению Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI, \quad (4.10)$$

где a, C — константы (подбирают эмпирически для конкретного электролита).

Экспериментально определить коэффициенты активности индивидуальных ионов невозможно, так как нельзя получить раствор, содержащий ионы только одного сорта. Опытным путем можно измерить лишь средний коэффициент активности γ_{\pm} ионов электролита $A_m B_n$, который связан с коэффициентами активности составляющих его ионов A^{n+} и B^{m-} следующим образом:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_A^m \gamma_B^n}. \quad (4.11)$$

Используя формулу (4.11) вместе с (4.8), (4.9) либо (4.10), можно рассчитать средние коэффициенты активности электролитов. Сравнение значений γ_{\pm} , рассчитанных по разным формулам, с экспериментальными данными дано на рис. 4.1.

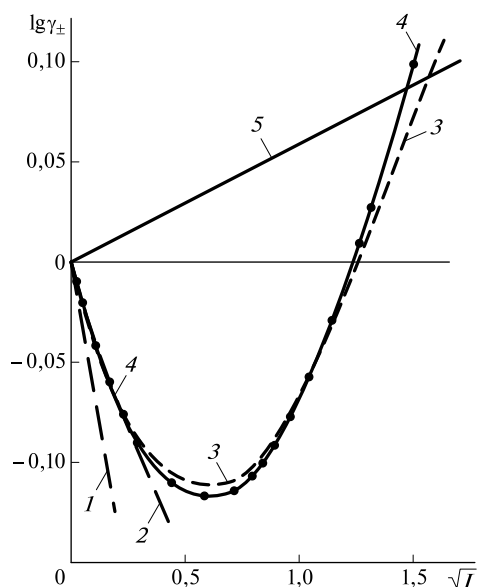


Рис. 4.1. Расчетные (1—3, 5) и экспериментальная (4) зависимости среднего коэффициента активности раствора электролита HCl (1—4) и неэлектролита сахарозы (5):

1 — результаты расчета по уравнению (4.8); 2 — (4.9) при $a = 0,53$ нм; 3 — (4.10) при $a = 0,43$ нм, $C = 0,133$ л \cdot моль $^{-1}$; 5 — (4.12) при $C = 0,07$ л \cdot моль $^{-1}$

Формулы (4.8) — (4.10), в принципе, пригодны и для расчета коэффициентов активности незаряженных молекул (неэлектролитов). В этом случае, очевидно, $z_i = 0$. Подстановка этого значения в уравнения (4.8), (4.9) дает $\gamma_i = 1$ при $I \leq 0,1$ моль \cdot л $^{-1}$. Для более высоких значений ионной силы необходимо использовать уравнение (4.10), которое с учетом $z_i = 0$ преобразуется следующим образом:

$$\lg \gamma = CI. \quad (4.12)$$

Константу C в этом случае называют солевым коэффициентом; она зависит от диэлектрической проницаемости неэлектролита ϵ . Для веществ с низкой диэлектрической проницаемостью (газов, сахаров, белков) $C > 0$ и $\gamma > 1$. Для таких веществ наблюдается *эффект высаливания* — уменьшения их растворимости в воде в присутствии электролитов (см. подразд. 5.4). Для веществ с высокой диэлектрической проницаемостью (например, для HCN — $\epsilon = 111$) имеем $C < 0$ и $\gamma < 1$.

4.4. Учет химических взаимодействий

Компоненты системы могут участвовать одновременно в нескольких равновесиях. Напомним, что в этих случаях одну из реакций обычно рассматривают в качестве главной, остальные — в качестве побочных (конкурирующих). В результате протекания конкурирующих реакций вещества (частицы) распределяются между множеством химических форм. Концентрацию отдельной формы в состоянии равновесия называют *равновесной*, сумму концентраций соответствующих равновесных форм — *общей концентрацией*. Для описания сложных равновесий применяют уравнения, связывающие равновесные и общие концентрации химических форм вещества, которые называют *уравнениями баланса*.

Уравнение материального баланса. Число атомов данного типа в изолированной системе неизменно (*закон сохранения массы*). Например, в солянокислом растворе хлорида ртути(II) общая концентрация всех частиц, содержащих атом ртути, постоянна и равна

$$C_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]. \quad (4.13)$$

В общем случае при записи уравнений материального баланса необходимо учитывать соотношения стехиометрии. Например, для раствора, содержащего Cr(VI) в форме CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , H_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- , уравнение материального баланса имеет следующий вид:

$$C_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCr}_2\text{O}_7^-].$$

Обратите внимание на стехиометрические коэффициенты 2 перед концентрациями частиц $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и HCr_2O_7^- , содержащих по 2 атома хрома!

Уравнение электронейтральности. В закрытой системе общее число положительных зарядов равно общему числу отрицательных зарядов (*закон сохранения заряда*):

$$\sum z_i [A_i] = 0, \quad (4.14)$$

где z_i — заряд i -го иона (с учетом знака); $[A_i]$ — равновесная концентрация i -го иона; суммирование ведется по всем ионам i , присутствующим в растворе.

Например, для водного раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержащего ионы Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , уравнение электронейтральности имеет вид

$$2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0.$$

Как уравнение материального баланса, так и уравнение электронейтральности связывают между собой концентрации частиц (не активности).

α -Коэффициент (мольная доля). Характеристикой глубины протекания конкурирующих реакций могут служить величины, называемые α -коэффициентами, или мольными долями.

α -Коэффициент (мольная доля) — это отношение равновесной концентрации [A] частиц, участвующих в основной реакции, к общей концентрации C_A :

$$\alpha_A = \frac{[A]}{C_A}. \quad (4.15)$$

Значения α -коэффициентов могут изменяться в пределах от 0 до 1. Очевидно, что в отсутствие конкурирующих реакций $C_A = [A]$ и $\alpha_A = 1$. Иногда для расчетов более удобна величина, обратная мольной доле, называемая *коэффициентом конкурирующей (побочной) реакции*:

$$\alpha' = \frac{C_A}{[A]}.$$

Применительно к примеру взаимодействия сульфида ртути(II) с соляной кислотой (см. подразд. 4.1) выражения для мольной доли можно записать в виде

$$\alpha_{\text{Hg}^{2+}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{C_{\text{Hg}^{2+}}} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]},$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{C_{\text{S}^{2-}}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}]}.$$

При вычислении мольной доли атома, находящегося в определенной химической форме, необходимо учитывать соотношения стехиометрии. Например, мольная доля хрома в виде частицы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ равна

$$\alpha_{\text{Cr}} = \frac{2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{C_{\text{Cr}}}.$$

Таким образом, α -коэффициенты служат мерой степени химических взаимодействий в системе подобно тому, как коэффициенты активности (γ -коэффициенты) — мерой степени электростатических взаимодействий.

4.5. Термодинамическая и концентрационные (реальные и условные) константы равновесий

Константа равновесия, выраженная через активности реагирующих частиц (см. уравнение (4.5)):

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b},$$

называется *термодинамической константой равновесия*. Как для идеальных, так и для неидеальных систем она зависит только от температуры, давления и природы растворителя (подразд. 4.3).

Запишем выражения, аналогичные (4.5), используя вместо активностей частиц их равновесные концентрации

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4.16)$$

или общие концентрации

$$K' = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}. \quad (4.17)$$

Величины K , K' называют *концентрационными константами равновесия*; при этом величина K называется *реальной константой равновесия*, K' — *условной константой равновесия*.

Для реальных систем, в которых имеют место как электростатические, так и химические взаимодействия, значения концентрационных констант зависят от многих факторов. Выразим константы K и K' через K^0 , используя соотношения (4.6) и (4.15):

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(a_C^c / \gamma_C^c)(a_D^d / \gamma_D^d)}{(a_A^a / \gamma_A^a)(a_B^b / \gamma_B^b)} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d}, \quad (4.18)$$

$$K' = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{([C]^c / \alpha_C^c)([D]^d / \alpha_D^d)}{([A]^a / \alpha_A^a)([B]^b / \alpha_B^b)} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b \alpha_A^a \alpha_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d \alpha_C^c \alpha_D^d}. \quad (4.19)$$

Из выражений (4.18), (4.19) следует, что реальная константа равновесия K зависит от температуры, давления и природы растворителя (факторов, оказывающих влияние на термодинамическую константу равновесия K^0), а также от ионной силы раствора, определяющей значения коэффициентов активности γ , а условная константа равновесия K' зависит, кроме того, от глубины протекания конкурирующих реакций (от значений α). Таким образом, реальные константы равновесия характеризуют положение равновесия с учетом влияния электростатических взаимодействий, а условные константы равновесия — с учетом суммарного влияния электростатических и химических взаимодействий.

Из всех трех типов констант равновесия термодинамические константы K^0 зависят от наименьшего числа факторов и, следовательно, являются наиболее фундаментальными характеристиками равновесия. Поэтому именно термодинамические константы равновесия чаще всего приводят в справочниках. Однако для химика-аналитика наибольшее значение имеют как раз концентрационные константы равновесия, поскольку именно они определяют поведение реальных химических систем в тех или иных условиях. Концентрационные константы равновесия можно вычислить из термодинамических констант по формулам (4.18), (4.19), предварительно рассчитав коэффициенты γ и α . При выполнении таких расчетов необходимо иметь в виду ряд обстоятельств.

1. Если влиянием конкурирующих реакций можно пренебречь, то все коэффициенты $\alpha_i = 1$ и $K' = K$. Необходим учет только электростатических взаимодействий (расчет коэффициентов γ_i).

2. Если к тому же можно пренебречь и электростатическими взаимодействиями (например, в очень разбавленных растворах), то и все коэффициенты $\gamma_i = 1$ и $K' = K = K^0$. В этих случаях можно пользоваться справочными значениями термодинамических констант.

3. Влияние электростатических взаимодействий сказывается, как правило, намного слабее, чем химических. Различие соответствующих значений K^0 и K очень редко превышает 1—2 порядка, в то время как значения K' могут отличаться от K на 10 и более порядков. Поэтому влиянием электростатических взаимодействий часто пренебрегают, полагая $K \approx K^0$ и ограничиваясь расчетами только α -коэффициентов (если это необходимо).

4.6. Расчет равновесных составов химических систем

Чтобы рассчитать состав смеси в условиях равновесия, необходимо записать и решить систему алгебраических уравнений, связывающих концентрации реагирующих компонентов. В общем случае такая система включает уравнения трех типов:

- 1) выражения для констант равновесий;
- 2) уравнения материального баланса;
- 3) уравнения электронейтральности.

Как уравнения материального баланса, так и уравнения электронейтральности связывают концентрации (не активности) частиц. Поэтому для того чтобы система уравнений имела решение, в нее в общем случае необходимо включать выражения концентрационных констант равновесий. Для расчета последних предварительно рассчитывают (если это требуется) коэффициенты активности и мольные доли реагирующих частиц.

Со способами расчета коэффициентов активности мы уже знакомы. Рассмотрим некоторые важные примеры расчета мольных долей при заданных условиях.

В случае раствора одноосновной кислоты НА уравнение материального баланса для частицы A^- имеет вид

$$C_{A^-} = [HA] + [A^-].$$

Константа кислотной диссоциации НА описывается уравнением

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}.$$

Выразим равновесную концентрацию $[A^-]$ из этого уравнения и подставим в уравнение материального баланса:

$$C_{A^-} = [HA] + \frac{K_a [HA]}{[H^+]} = [HA] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right),$$

тогда

$$[HA] = \frac{C_{A^-} [H^+]}{K_a + [H^+]}$$

Аналогично для равновесной концентрации частицы A^- можно получить

$$[A^-] = \frac{C_A K_a}{K_a + [H^+]}$$

Мольные доли частиц можно рассчитать по формуле (4.15):

$$\alpha_{HA} = \frac{[HA]}{C_{A^-}} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}, \quad (4.20)$$

$$\alpha_{A^-} = \frac{[A^-]}{C_{A^-}} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]}. \quad (4.21)$$

Отметим, что знаменатель в уравнениях (4.20), (4.21) одинаков, что удобно для расчетов.

В общем случае для кислоты H_nA уравнение материального баланса (заряды частиц не указаны) имеет вид

$$C_A = [A] + [HA] + \dots + [H_iA] + \dots + [H_nA]. \quad (4.22)$$

Используя выражения для ступенчатых констант кислотности

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

выразим равновесные концентрации отдельных форм через $[A]$:

$$[HA] = [A] \frac{[H^+]}{K_{a,n}}, \quad (4.23)$$

$$[H_2A] = [A] \frac{[H^+]^2}{K_{a,n}K_{a,n-1}}, \quad (4.24)$$

...

$$[H_nA] = [A] \frac{[H^+]^n}{K_{a,n}K_{a,n-1}\dots K_{a,1}}. \quad (4.25)$$

Подставляя выражения (4.23) — (4.25) в уравнение материального баланса (4.22), получаем α -коэффициент для формы A :

$$\begin{aligned} \alpha_A &= \frac{[A]}{C_A} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,n}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,n}K_{a,n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_{a,n}K_{a,n-1}\dots K_{a,1}}} = \\ &= \frac{K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n}}{K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n} + K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n-1}[H^+] + \dots + K_{a,1}[H^+]^{n-1} + [H^+]^n}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Аналогично для любой формы H_mA получим

$$\alpha_{H_mA} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n-m}[H^+]^m}{K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n} + K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,n-1}[H^+] + \dots + K_{a,1}[H^+]^{n-1} + [H^+]^n}. \quad (4.27)$$

В случае комплексообразования для расчета равновесных концентраций и α -коэффициентов любых комплексов используют общие константы устойчивости β .

Так, для комплексной частицы ML_i можно записать:

$$M + iL \rightleftharpoons ML_i,$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}, \quad (4.28)$$

тогда

$$[ML_i] = \beta_i [M][L]^i. \quad (4.29)$$

Уравнение материального баланса по иону металла M (заряды частиц не указаны) имеет вид

$$C_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n]. \quad (4.30)$$

Подставляя уравнение (4.29) в (4.30), получаем

$$C_M = [M](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n). \quad (4.31)$$

Для иона M α -коэффициент равен

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n} = \frac{1}{1 + \sum_i \beta_i [L]^i}. \quad (4.32)$$

Тогда для любой формы комплекса α -коэффициент можно найти по формуле

$$\alpha_{ML_m} = \frac{\beta_m [L]^m}{1 + \sum_i \beta_i [L]^i}. \quad (4.33)$$

Для описания равновесий в подобных системах помимо α -коэффициентов используют также другую величину — функцию образования.

Функцией образования \bar{n} называют среднее число протонов, связанных с кислотным остатком, либо среднее число лигандов, связанных с ионом металла:

$$\bar{n}_{H^+} = \frac{[HA] + 2[H_2A] + \dots + n[H_nA]}{C_A} = \frac{C_{H^+} - [H^+]}{C_A}, \quad (4.34)$$

$$\bar{n}_L = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{C_M} = \frac{C_L - [L]}{C_M} = \frac{\sum_i i\beta_i [L]^i}{1 + \sum_i \beta_i [L]^i}. \quad (4.35)$$

Очевидно, что

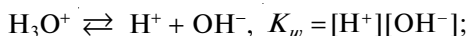
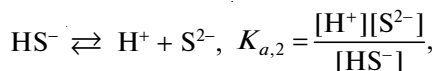
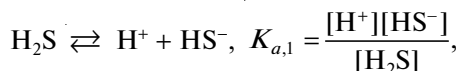
$$\bar{n}_{H^+} = \alpha_{HA} + 2\alpha_{H_2A} + \dots + n\alpha_{H_nA},$$

$$\bar{n}_L = \alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + \dots + n\alpha_{ML_n}.$$

Функция образования изменяется в пределах от 0 до n , где n — максимальное число протонов (лигандов), которое может присоединить один кислотный остаток (ион металла). Величина, равная $n - \bar{n}$, называется *функцией диссоциации*.

Часто встречаются очень сложные системы, для описания которых необходимо составить большое число уравнений. Для их решения существуют многочисленные компьютерные программы. Однако на практике во многих случаях оказывается возможным, сделав те или иные химически разумные допущения, значительно упростить систему, сделав возможным решение и без помощи компьютера. Например, для точного расчета pH водного раствора H_2S ($K_{a,1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$) необходимо использовать:

- выражения для констант равновесий



- уравнение материального баланса

$$C_{S^{2-}} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}];$$

- уравнение электронейтральности

$$[H^+] = [HS^-] + 2[S^{2-}] + [OH^-].$$

Эта система сводится к уравнению четвертой степени относительно $[H^+]$, решить которое без помощи компьютера невозможно.

Однако если учесть, что в растворе H_2S (кислота!) выполняются соотношения $[OH^-] \ll [H^+]$ и, кроме того, $[HS^-] \ll [H_2S]$ (слабая кислота!), $[S^{2-}] \ll [HS^-]$ (последовательные константы диссоциации значительно различаются!), то система уравнений упростится и сведется к выражению для константы кислотной диссоциации H_2S :

$$K_{a,1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]},$$

уравнению материального баланса в форме $C_{S^{2-}} = [H_2S]$ и уравнению электронейтральности в форме $[H^+] = [HS^-]$.

Тогда получим

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1} C_{S^{2-}}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+] = 4,00.$$

Отметим, однако, что если бы концентрация H_2S была очень низкой, то вклад ионов H^+ , образующихся при диссоциации воды, был бы сопоставим с концентрацией ионов H^+ из H_2S . В этом случае допущение $[OH^-] \ll [H^+]$ было бы уже неправомерным.

Контрольные задания

1. Какие факторы влияют на положение химического равновесия в реальных растворах?
2. Напишите схему химических равновесий, существующих:
 - а) в водном растворе сульфата магния;
 - б) водном растворе диоксида углерода;
 - в) водном растворе муравьиной кислоты;
 - г) насыщенном водном растворе оксалата кальция.
3. Дайте определение понятий «активность», «коэффициент активности». Что характеризует коэффициент активности?
4. Рассчитайте ионную силу водных растворов:
 - а) 0,1 М HCl;
 - б) 0,1 М H₂SO₄;
 - в) 0,01 М MgSO₄ + 0,01 М NaSO₄.
5. В каких пределах могут изменяться коэффициенты активности? В каких случаях они могут быть больше единицы?
6. Почему нельзя экспериментально найти коэффициенты активности индивидуальных ионов?
7. Используя формулы (4.8), (4.12), выведите формулу для расчета среднего коэффициента активности при $I < 0,01$ моль · л⁻¹.
8. Составьте уравнения материального баланса для следующих систем:
 - а) водный раствор щавелевой кислоты;
 - б) смесь растворов FeCl₃ и KSCN (образуются комплексы FeSCN²⁺, ..., Fe(SCN)₆³⁻);
 - в) щелочной раствор Al(III) (образуются гидроксокомплексы до Al(OH)₄⁻ включительно).
9. Напишите выражения для реальных констант следующих равновесий:
 - а) CH₃COOH ⇌ CH₃COO⁻ + H⁺;
 - б) NH₄⁺ ⇌ NH₃ + H⁺;
 - в) BaSO₄(тв.) ⇌ Ba²⁺ + SO₄²⁻.
 Как изменяются реальные константы равновесия этих процессов при увеличении ионной силы раствора?
10. Составьте (с учетом разумных допущений) уравнения электронейтральности для следующих систем: а) концентрированный водный раствор HCl; б) очень разбавленный водный раствор HCl; в) смесь водных растворов CH₃COOH и CH₃COONa; г) смесь водных растворов CuSO₄ и NH₃; д) смесь растворов FeCl₃ и KSCN.

Список литературы

- Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / К. Бургер. — М. : Мир, 1984.
- Лайтинен Г.А.* Химический анализ / Г.А. Лайтинен, В.Е. Харрис. — М. : Химия, 1979.
- Мейтис Л.* Введение в курс химического равновесия и кинетики / Л. Мейтис. — М. : Мир, 1984.

Глава 5

ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

5.1. Общие замечания

С точки зрения химика-аналитика целесообразно выделить следующие типы химических реакций:

- 1) с переносом протона — *кислотно-основные реакции*;
- 2) с участием электронных пар и образованием донорно-акцепторных связей — *реакции комплексообразования*;
- 3) с переносом электрона — *окислительно-восстановительные реакции*.

Кроме того, важное значение имеют процессы с изменением агрегатного состояния (осаждение, дистилляция, растворение) и процессы распределения (экстракция, ионный обмен).

Все эти реакции и процессы имеют много общего и в то же время обладают характерными особенностями, которые лежат в основе отдельных химических методов анализа. Характерные черты каждого типа реакций и процессов важны не только при обнаружении, разделении и определении веществ химическими методами, но и при анализе физико-химическими и физическими методами, поскольку многие из них сопровождаются химическими операциями (например, растворением пробы, предварительным разделением, переводением в химическую форму, удобную для измерения аналитического сигнала).

5.2. Кислотно-основные реакции

5.2.1. Основные понятия

Равновесия в растворах кислот и оснований выделяют в отдельный тип в связи с резким отличием катионов водорода от всех остальных ионов и необычайной важностью реакций с участием протонов для большинства разделов химии. Существует несколько теоретических концепций кислотно-основных превращений. Каждая из них имеет достоинства и недостатки и удовлетворительно описывает определенный круг явлений. Общей теории кислот и оснований нет, да и вряд ли она нужна: такая теория, выиграв в общности, проиграла бы в конкретности.

Круг явлений, с которыми сталкивается аналитическая химия, лучше всего описывается с позиций *протолитической теории Н. Брёнстеда и Т. Лоури* (1923). Эта теория удачно объясняет практически все процессы в растворах, в том числе в неводных, она получила широкое признание.

Первой теоретической концепцией кислот и оснований была *теория Аррениуса*, в основе которой лежит электролитическая диссоциация веществ в растворах. Согласно теории Аррениуса кислоты — это вещества, образующие при диссоциации в водном растворе ионы H^+ , а основания — ионы OH^- . Не оспаривая достоинств теории (например, простые математические соотношения для расчета рН водных растворов), остановимся на недостатках, которые обратили на себя внимание химиков (вплоть до полного непризнания) уже во времена Аррениуса: 1) нельзя представить существование катиона H^+ в растворе, как этого требует теория; 2) не учитывается влияние растворителя (несмотря на многочисленные экспериментальные подтверждения участия растворителя в реакциях кислот и оснований); 3) все расчеты оказываются неверными при переходе к неводным растворителям.

Одновременно с теорией Брёнстеда и Лоури, о которой речь пойдет далее, появилась *теория Льюиса*. По Льюису кислоты — вещества, принимающие пару электронов, основания — вещества, отдающие ее. При этом образуются ковалентные связи. В класс кислот попадают молекулы, образованные атомами с незаполненной восьмизлектронной оболочкой (BF_3 , SO_3), катионы-комплексобразователи (Fe^{3+} , Co^{2+} и т. п.), галогениды с ненасыщенными связями ($TiCl_4$), молекулы с поляризованными двойными связями (CO_2 , SO_2). В классе оснований оказываются молекулы, содержащие свободные электронные пары (NH_3 , H_2O), анионы, органические соединения с двойными и тройными связями, ароматические соединения. Этот подход широко используется в органической химии (кислоты и основания Льюиса). Однако с точки зрения аналитической химии теория оказалась слишком общей. Теория Льюиса не имеет количественного критерия оценки силы кислот и оснований, который мог бы служить основой для аналитических расчетов кислотно-основных равновесий (например, для оценки рН).

Развитием теории Льюиса стала *теория жестких и мягких кислот Пирсона*, согласно которой при взаимодействии кислоты — акцептора пары электронов с основанием — донором пары электронов не обязательно образуется ковалентная связь, могут возникать ионная и координационная связи. В круг кислотно-основных реакций включается, таким образом, комплексобразование.

Наиболее общей теорией кислот и оснований является *теория Усановича*, согласно которой кислотами считают вещества, отдающие катионы или принимающие анионы (или электроны), основаниями — вещества, отдающие анионы (или электроны) и принимающие катионы. Как видно, кислоты и основания Усановича включают кислоты и основания Льюиса, окислители и восстановители.

5.2.2. Протолитическая теория

Протолитическая теория основана на особенностях ионов водорода. Протон лишен электронной оболочки; размер протона на пять порядков меньше размера других ионов; протон очень подвижен. Вещества, способные отдавать протон, называют *кислотами*; вещества, способные принимать протон, — *основаниями*. Есть вещества, способные быть и донором, и акцептором протона, их называют *амфолитами*. Кислотами, основаниями и амфолитами могут быть незаряженные и заряженные частицы; например:

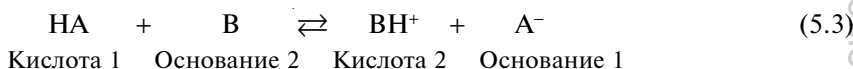
<i>Кислота</i>	<i>Основание</i>	<i>Амфолит</i>
HCl	Cl ⁻	
HCOOH	HCOO ⁻	
NH ₄ ⁺	NH ₃	
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	} HCO ₃ ⁻
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
H ₃ O ⁺	H ₂ O	} H ₂ O
H ₂ O	OH ⁻	
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺	} Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺
Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺	Al(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ ⁺	

Обратимые реакции с переносом протона *p* от кислоты HA к основанию B называют *кислотно-основными полуреакциями*:



Кислота и образовавшееся при отдаче одного протона основание составляют *сопряженную пару*. В уравнениях (5.1), (5.2) это — частицы HA и A⁻, BH⁺ и B.

Очевидно, что реакции (5.1), (5.2) в растворах по отдельности неосуществимы: кислота может отдать протон только в присутствии акцептора протона. Все вещества лишь потенциально могут быть кислотами или основаниями, проявить свои кислотные или основные свойства они могут лишь в протолитической реакции, объединяющей полуреакции (5.1), (5.2):



Как видно, при взаимодействии кислоты и основания образуются новые кислота и основание; «нейтрализации» (исчезновения кислоты и основания) не происходит.

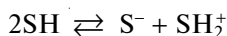
Одним из компонентов протолитической реакции может быть растворитель. С точки зрения кислотно-основных свойств растворители можно разделить на три группы.

1. *Апротонные растворители*, не обладающие ни кислотными, ни основными свойствами; например, углеводороды и их галогенопроизводные: бензол, гексан, тетрахлорметан.

2. *Протофильные растворители*, обладающие только основными свойствами: кетоны (ацетон), простые эфиры (диоксан, диэтиловый эфир), третичные амины (пиридин).

3. *Амфипротные растворители*, обладающие как кислотными, так и основными свойствами: вода, спирты, карбоновые кислоты, первичные и вторичные амины. Иногда выделяют класс растворителей, называемых *протогенными*; это амфипротные растворители, для которых кислотные свойства резко преобладают над основными (например, безводная H₂SO₄).

Важнейшая особенность амфипротных растворителей — способность к передаче протона от одной молекулы растворителя к другой:



Такие процессы, в которых одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая — основания, называют *автопротолизом*. Катион (SH_2^+), образующийся из молекулы растворителя, называют *лионием*, анион (S^-) — *лиатом*.

Характеристикой равновесия автопротолиза служит *константа автопротолиза* K_{SH}^0 :

$$K_{\text{SH}}^0 = a_{\text{S}^-} \cdot a_{\text{SH}_2^+}.$$

Величину, равную $-\lg a_{\text{SH}_2^+}$, обозначают рН. Соотношение активностей лиония и лиата определяет *реакцию среды*:

- среда нейтральная

$$a_{\text{SH}_2^+} = a_{\text{S}^-}, \text{ рН} = 1/2\text{р}K_{\text{SH}};$$

- среда кислотная

$$a_{\text{SH}_2^+} > a_{\text{S}^-}, \text{ рН} < 1/2\text{р}K_{\text{SH}};$$

- среда щелочная

$$a_{\text{SH}_2^+} < a_{\text{S}^-}, \text{ рН} > 1/2\text{р}K_{\text{SH}}.$$

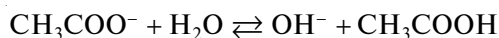
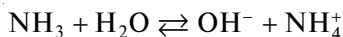
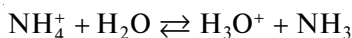
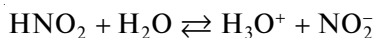
Для воды ион лиония называют *гидроксоний* и условно обозначают H^+ . Константу автопротолиза воды обозначают K_w или $K_{\text{H}_2\text{O}}$ и называют *ионным произведением воды*:

$$K_w^0 = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (T = 25^\circ \text{C}).$$

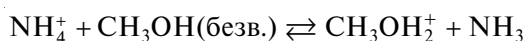
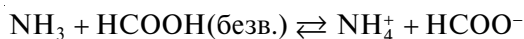
При взаимодействии с амфипротными растворителями растворенные вещества могут проявлять как кислотные, так и основные свойства:



Вещества HA и B могут быть заряженными и незаряженными; например, в воде:



В неводных растворителях, например в муравьиной кислоте и метаноле, реализуются равновесия:



Здесь символом (безв.) обозначено состояние в неводном растворителе.

Приведенные выше уравнения лишь упрощенно отражают процесс в растворе. Он осложняется образованием ионных пар и ассоциацией. Представим равновесия в растворе кислоты НА:



Для соединений ионного характера (щелочей, солей) стадию образования ионной пары можно опустить, схема превращается в равновесия (5.4), (5.5). Существованием ионных пар можно пренебречь также в растворителях с высокой диэлектрической проницаемостью ϵ , например в воде. Если ионы склонны к ассоциации, а также в средах с низкими значениями ϵ диссоциация ничтожно мала. Как видно, в кислотно-основных равновесиях растворитель играет не меньшую роль, чем природа кислот и оснований. С точки зрения равновесия из многочисленных свойств растворителей особое значение имеет донорно-акцепторное сродство к протону и диэлектрическая проницаемость.

5.2.3. Сила кислот и оснований

Способность кислоты отдавать протон, а основания принимать его (т. е. силу кислот и оснований) можно охарактеризовать константами равновесий (см. уравнения (5.4), (5.5)), которые называют соответственно *константой кислотности* K_a и *константой основности* K_b . Принимая во внимание постоянство активности растворителя, получаем

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}, \quad (5.7)$$

$$K_b^0 = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{B}}}.$$

Сейчас все больше внедряют константы протонирования $K_h = 1/K_a$. Использование констант K_a и K_b — дань традиционному рассмотрению констант равновесий как реакций диссоциации. Мы не взяли на себя смелость окончательно отказать от них, как это сделано в области комплексных соединений с константами нестойкости.

Константы кислотности и основности сопряженной пары связаны между собой. Перемножив выражения для $K_{a,\text{HA}}$ и K_{b,A^-} , получим

$$K_a^0 K_b^0 = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-} a_{\text{HA}} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{HA}} a_{\text{A}^-}} = a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-} = K_{\text{SH}}^0. \quad (5.8)$$

Из соотношения (5.8) следует: чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание. Подчеркнем, что в уравнении (5.8) величина K_a^0 относится к кислоте НА, K_b^0 — к сопряженному основанию A^- .

5.2.4. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей

Важная роль растворителя в кислотно-основных реакциях ярко проявляется в нивелирующем и дифференцирующем эффектах.

Рассмотрим зависимость pH водного раствора кислоты HA от ее константы кислотности (рис. 5.1). В области высоких ($pK_a < 0$, $K_a > 1$) и очень низких ($pK_a > 14$, $K_a < 10^{-14}$) значений констант кислотности величина pH практически не зависит от pK_a . Аналогичные явления наблюдаются для водных растворов оснований, а также для растворов кислот и оснований в любом другом амфипротном растворителе.

Подобная независимость кислотно-основных свойств от констант кислотности (основности) называется *нивелирующим эффектом растворителя*. Данный эффект объясняется следующим образом. При высоких значениях K_a равновесие (5.4) смещено вправо практически нацело. В этих условиях в растворе фактически отсутствуют свободные частицы HA, вместо них появляется эквивалентное количество ионов лиония SH_2^+ . Таким образом, ион лиония — самая сильная кислота, которая может существовать в данном растворителе. Все кислоты, более сильные, чем ион лиония, нацело превращаются в него и как бы «выравниваются» (нивелируются) по своей силе. Например, в воде кислотно-основные свойства всех кислот с $pK_a < 0$ (HCl, HBr, HNO₃, HClO₄) одинаковы.

Аналогичное явление наблюдается и для оснований: сильные основания с $pK_b < 0$ нацело превращаются в ион лиата S^- в соответствии с уравнением (5.5) и тоже как бы «выравниваются» по силе. Напомним, что в соответствии с уравнением (5.8), чем сильнее кислота (основание), тем слабее сопряженное основание (кислота). Сильным основаниям ($pK_b < 0$) соответствуют сопряженные очень слабые кислоты ($pK_a > pK_{SH}$). Поэтому очень слабые кислоты (и основания) тоже «выравниваются» по своей силе. На шкале pK между сильными и очень слабыми кислотами и основаниями находятся слабые кислоты и основания, протолитические свойства которых зависят от величины pK . Интервал значений pK , соответствующий слабым кислотам (основаниям), равен показателю константы автопротолиза растворителя pK_{SH} . Например, для водных растворов этот интервал равен

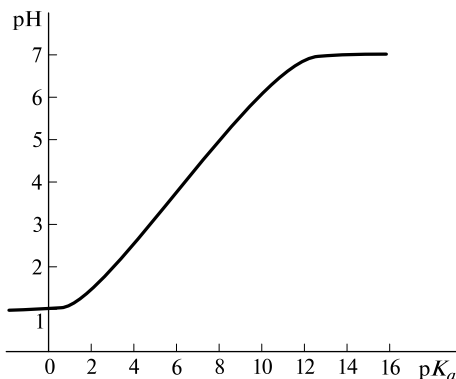


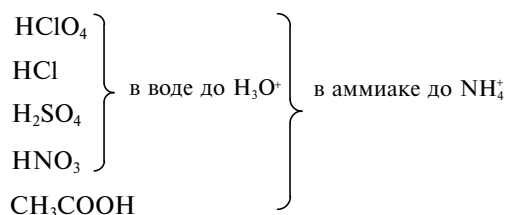
Рис. 5.1. Зависимость pH 0,1 М водного раствора кислоты HA от pK_a

14 единицам рН, для этанольных — 19 и для растворов в жидком аммиаке — 33 единицам рК:

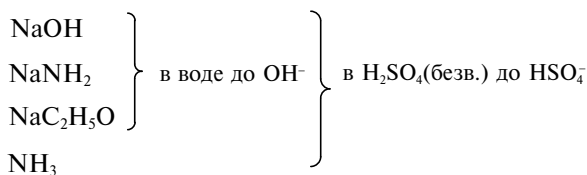


Для прототфильных растворителей наблюдается нивелирование силы кислот, но не оснований. В апротонных растворителях нивелирующий эффект отсутствует.

Положение кислотно-основных равновесий (5.4), (5.5) и значения соответствующих констант (5.7) зависят от природы растворителя. Если растворитель более сильный акцептор протонов, чем вода (например, аммиак), то значения pK_a уменьшаются, а сила кислот возрастает. В этом случае ряд кислот, являющихся слабыми в водных растворах, могут стать сильными. Чем сильнее основные свойства растворителя, тем больше кислот нивелируется в нем:



Аналогично, чем сильнее кислотные свойства растворителя, тем больше оснований нивелируются в нем:



При переходе от более основного растворителя к менее основному происходит обратное явление: сильные кислоты могут стать слабыми. Например, в воде HCl и HNO₃ — сильные кислоты ($pK_a < 0$), в ледяной уксусной кислоте они становятся слабыми и, следовательно, различаются по кислотно-основным свойствам. Этот эффект называют *дифференцирующим эффектом растворителя*.

Дифференцирующий эффект проявляется и для оснований при переходе от более кислотного растворителя к менее кислотному (например, от воды к пиридину).

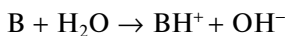
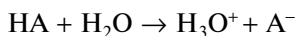
5.2.5. Расчет рН водных растворов

В аналитической химии важно знать концентрации всех частиц в растворе кислоты или основания после установления равновесия, в частности концентра-

цию ионов водорода (рН раствора). Для вычисления рН раствора следовало бы учесть все равновесия, в том числе и автопротолиз растворителя. На практике это вряд ли возможно (особенно если равновесие осложняется гетерогенными процессами, например равновесие в растворах солей алюминия), а чаще и не нужно: точность, с которой известны константы равновесий, может сделать такой труд бессмысленным. Поэтому правомерно выделение доминирующего равновесия. Если этого нельзя сделать, не погрешив против разумной точности, учитывают и другие равновесия, привлекая для этого дополнительные связи, например уравнение электронейтральности или уравнение протонного баланса.

Рассмотрим несколько наиболее распространенных ситуаций для водных растворов. При выводе формул пренебрегаем влиянием на равновесие ионной силы. При необходимости ее можно учесть, вычислив концентрационные константы равновесия.

Раствор сильной кислоты или сильного основания. Протолитические равновесия



полностью смещены вправо (нивелирующий эффект воды). Равновесие автопротолиза при $C_{\text{HA}} > 10^{-6}$ моль/л или $C_{\text{B}} > 10^{-6}$ моль/л подавлено, поэтому

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HA}}, \text{ рН} = \text{p}C_{\text{HA}}, \quad (5.9)$$

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{B}}, \text{ рОН} = \text{p}C_{\text{B}}.$$

Учитывая, что $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$, получаем

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}, \text{ рН} = \text{p}K_w - \text{p}C_{\text{B}}.$$

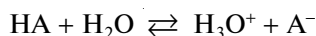
Если $C_{\text{HA}} < 10^{-6}$ моль/л или $C_{\text{B}} < 10^{-6}$ моль/л, вкладом ионов водорода, образовавшихся при автопротолизе воды, пренебречь нельзя. В этом случае общее количество ионов H^+ в растворе кислоты складывается из образовавшихся при диссоциации кислоты и в результате автопротолиза воды. Концентрация последних равна концентрации ионов OH^- :

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HA}} + [\text{OH}^-] = C_{\text{HA}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

тогда

$$[\text{H}^+]^2 - C_{\text{HA}}[\text{H}^+] - K_w = 0, \quad [\text{H}^+] = \frac{C_{\text{HA}} + \sqrt{C_{\text{HA}}^2 + 4K_w}}{2}.$$

Раствор слабой кислоты или слабого основания. В растворе слабой кислоты устанавливается равновесие



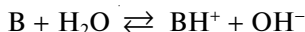
Если кислота диссоциирована мало ($\alpha < 5\%$), можно считать, что $C_{\text{HA}} = [\text{HA}]$. Если ионов водорода, образовавшихся при диссоциации HA , достаточно для подавления автопротолиза воды, то можно считать кислоту единственным источником их появления и полагать, что $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$. С учетом этих допущений получим

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}}},$$

тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}}}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}C_{\text{HA}}). \quad (5.10)$$

Аналогично, допуская, что в растворе слабого основания единственным источником ионов OH^- является равновесие



и степень диссоциации основания достаточно мала, получаем

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_{\text{B}}}$$

или

$$[\text{H}^+] = K_w / \sqrt{K_b C_{\text{B}}}, \quad \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \text{p}C_{\text{B}}). \quad (5.11)$$

Пусть допущения, сделанные при выводе формул (5.10), (5.11), неправомерны. При $\alpha > 5\%$ имеем $[\text{HA}] \neq C_{\text{HA}}$, $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$, тогда

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}$$

После несложных алгебраических действий получаем уравнение

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0.$$

Решая его, находим

$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_{\text{HA}}}}{2}.$$

Аналогично, для оснований при $\alpha > 5\%$ получим

$$[\text{H}^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C_{\text{B}}}}.$$

Если $C_{\text{HA}} < 10^{-4}$ моль/л, $K_a < 10^{-8}$, то необходимо учитывать поступление ионов H^+ или OH^- за счет автопротолиза. Применяя уравнение электронейтральности

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-],$$

получаем

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a C_{\text{HA}}}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}, \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HA}} + K_w}.$$

Раствор смеси кислот или смеси оснований. В таких системах устанавливается довольно сложное равновесие: электролиты взаимно подавляют диссоциацию друг друга и воды, причем степень диссоциации каждого электролита зависит от силы и концентрации всех компонентов смеси. Для описания равновесий используем уравнение электронейтральности. Для смеси кислот HA_1 и HA_2 с концентрациями C_1 и C_2 запишем

$$[\text{H}^+] = [\text{A}_1^-] + [\text{A}_2^-] + [\text{OH}^-].$$

Выражая $[\text{A}_1^-]$, $[\text{A}_2^-]$, $[\text{OH}^-]$ через соответствующие константы, получим

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a,\text{HA}_1}[\text{HA}_1]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a,\text{HA}_2}[\text{HA}_2]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

тогда (если степень диссоциации не превышает 5 %):

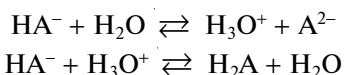
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,\text{HA}_1}C_1 + K_{a,\text{HA}_2}C_2 + K_w}. \quad (5.12)$$

Обычно автопротолиз в присутствии двух кислот подавлен, поэтому последний член под корнем правой части уравнения (5.12) не учитывают. Можно ли пренебречь присутствием одной из кислот — вопрос, который решается конкретно в каждой ситуации с учетом требуемой точности, заданных условий и силы кислот.

В случае раствора многоосновной кислоты, если $K_{a,1}$ в 10 раз превышает $K_{a,2}$, можно не учитывать диссоциацию по второй ступени. Тогда выражение (5.12) превращается в (5.10).

Аналогичные рассуждения справедливы для смеси оснований или для многоосновных оснований.

Раствор амфолита. Это раствор так называемой кислой соли (NaHCO_3 , NaH_2PO_4 и т. п.), соли катионокислоты (HCOONH_4 , $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, ZnOHCl), аминокислоты (молекулы аминокислот содержат кислотную и основную группы; например, аминокислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) и т. п. В таких растворах существуют частицы и принимающие, и отдающие протоны. Обозначив амфолит HA^- (хотя амфолиты могут быть как заряженными, так и незаряженными), запишем равновесия в растворе:



Очевидно, что в таком растворе, в отличие от раствора слабой кислоты, $[\text{H}^+] \neq [\text{A}^{2-}]$, так как часть ионов водорода присоединяется к HA^- с образованием H_2A , следовательно

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}].$$

Если при этом учесть равновесие автопротолиза воды, то

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] - [\text{H}_2\text{A}] + [\text{OH}^-].$$

Выразив концентрации $[\text{A}^-]$, $[\text{H}_2\text{A}]$, $[\text{OH}^-]$ через соответствующие константы равновесия, получим

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a,2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a,1}} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]},$$

после преобразования имеем

$$[\text{H}^+]^2(K_{a,1} + [\text{HA}^-]) = K_{a,1}(K_{a,2}[\text{HA}^-] + K_w),$$

тогда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}(K_{a,2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a,1} + [\text{HA}^-]}}. \quad (5.13)$$

В зависимости от обстоятельств формулу (5.13) можно упростить. Если константы $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ различаются так, что $[H_2A] \ll [HA^-]$, $[A^{2-}] \ll [HA^-]$, то можно полагать, что $[HA^-] = C_{HA^-}$, а в случае если еще пренебречь автопротолизом ($K_{a,2}C_{HA} \gg K_w$), то при $K_{a,1} \ll C_{HA^-}$ получим

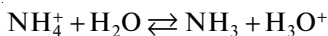
$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}. \quad (5.14)$$

Приведем два примера.

1. В 0,10 М растворе фосфорной кислоты можно не учитывать диссоциацию по второй и третьей ступеням ($K_{a,1} = 7,08 \cdot 10^{-3}$, $K_{a,2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_{a,3} = 4,68 \cdot 10^{-13}$), однако по первой ступени степень диссоциации довольно велика ($\alpha \approx 30\%$), поэтому

$$[H^+] = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 + 4K_{a,1}C}}{2} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; pH } 1,6.$$

2. В 0,10 М растворе NH_4NO_3 ($K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$) реализуется равновесие



Расчет pH раствора дает:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,55 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л; pH } 5,12.$$

5.2.6. Буферные растворы

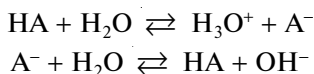
В самом широком смысле *буферными* называют системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава.

Буферные растворы могут быть:

- кислотнo-оснoвными — поддерживают постоянное значение pH при введении кислот или оснований;
- окислительно-восстановительными — сохраняют постоянным потенциал системы при введении окислителей или восстановителей;
- металлобуферными — поддерживают постоянное значение концентрации ионов металла.

Буферный раствор представляет собой сопряженную пару; в частности, кислотнo-оснoвный буферный раствор — сопряженную кислотнo-оснoвную пару. Например, ацетатный буферный раствор состоит из CH_3COOH и CH_3COONa , аммиачный — из NH_3 и NH_4Cl , фосфатный — из NaH_2PO_4 и Na_2HPO_4 .

Расчет pH буферных растворов. В растворе, содержащем сопряженную пару, устанавливаются равновесия:



Оба равновесия сильно сдвинуты влево, поскольку в растворе находятся достаточные количества как кислоты HA, так и основания A^- . Константа первого равновесия является константой кислотности HA:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]},$$

отсюда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Поскольку равновесия сдвинуты влево, в первом приближении можно считать, что $[\text{HA}] \approx C_{\text{HA}}$, $[\text{A}^-] \approx C_{\text{A}^-}$, поэтому

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}^-}}, \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}$$

(уравнение Гендерсона — Хассельбаха).

К этому же выражению мы пришли бы исходя из второго равновесия. Заметим, что уравнение не меняется, если кислота заряжена, а сопряженное основание — нет, или если оба компонента несут заряд. В общем случае имеем

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}}}. \quad (5.15)$$

Например, раствор тетрабората натрия (бурый) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать как раствор, содержащий эквимольные количества борной кислоты и сопряженного с ней основания $\text{B}(\text{OH})_4^-$:



Поэтому раствор буры является буферным, при этом $\text{pH} = \text{p}K_a$.

При выводе уравнения (5.15) не учитываем ионы водорода, образовавшиеся в результате диссоциации воды, полагая, что автопротолиз подавлен в присутствии частиц HA и A^- .

Однако если кислота или основание диссоциированы в заметной степени, сделанные допущения могут оказаться неправомерными. В этом случае имеем $C_{\text{HA}} \neq [\text{HA}]$, $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$; $C_{\text{A}^-} \neq [\text{A}^-]$, $[\text{A}^-] = C_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-]$, а если учесть автопротолиз воды, то получим

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-],$$

$$[\text{A}^-] = C_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+].$$

Тогда в буферном растворе

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}$$

Используя константу K_w , можно решить кубическое уравнение относительно $[\text{H}^+]$. Однако на практике всегда можно сделать разумные допущения и свести выражение либо к квадратному уравнению, либо к уравнению (5.15). С такими ситуациями сталкиваются при расчете pH вблизи точки эквивалентности при построении кривых титрования (см. подразд. 9.2), либо при большом разбавлении растворов, либо если константы K_a или K_b компонента смеси слишком велики и сопряженный протолит не полностью подавляет диссоциацию.

Свойства буферных растворов. Значение pH буферного раствора остается неизменным при разбавлении, поскольку отношение $C_{\text{HA}}/C_{\text{A}^-}$ не меняется. И лишь при очень большом (в 10^4 раз и более) разбавлении следует учесть авто-

протолиз воды: значение рН при этом может измениться на 0,5 — 1,0 единиц рН. При точных расчетах или при точном измерении рН следует учитывать изменения коэффициентов активности кислоты и основания, а они изменяются по-разному для заряженных и незаряженных электролитов.

Буферные растворы мало изменяют рН при добавлении кислоты или основания. Действительно, при добавлении к раствору, содержащему частицы HA и A^- , сильной кислоты ионы литония (в воде это ионы гидроксония) взаимодействуют с основанием A^- , образуя кислоту HA . При этом суммарная концентрация частиц A^- и HA сохраняется; меняется соотношение $[\text{HA}]/[\text{A}^-]$, но логарифм этого отношения изменяется мало. Аналогично, при добавлении к буферному раствору сильного основания ионы лиата (в воде это ионы OH^-) реагируют с кислотой HA , образуя основание A^- . Соотношение концентраций компонентов меняется, но на значении рН это мало сказывается.

Буферная емкость. Очевидно, что добавлять сильную кислоту или сильное основание к буферному раствору и надеяться на несущественное изменение рН можно лишь в определенных пределах. Каждый буферный раствор характеризуется сопротивляемостью к изменениям, количественно ее выражают буферной емкостью.

Буферная емкость π определяется числом молей сильной кислоты или сильного основания, которое нужно добавить к 1 л раствора, чтобы изменить рН раствора на единицу:

$$\pi = -\frac{dC_{\text{кисл}}}{d\text{pH}}, \quad \pi = \frac{dC_{\text{осн}}}{d\text{pH}},$$

где $dC_{\text{кисл}}$, $dC_{\text{осн}}$ — прирост концентрации соответственно сильной кислоты и сильного основания, вызвавший изменение на $d\text{pH}$ (знак «минус» указывает на уменьшение рН при добавлении сильной кислоты HA).

Бесконечно малый прирост концентрации сильной кислоты $dC_{\text{кисл}}$ вызывает такой же прирост концентрации слабой кислоты $d[\text{HA}]$, а бесконечно малый прирост концентрации сильного основания $dC_{\text{осн}}$ приводит к появлению такого же количества слабого основания $d[\text{A}^-]$, только в первом случае рН немного уменьшится, а во втором — увеличится. Суммарная концентрация компонентов буферного раствора $C_{\text{буф}}$ не меняется (уравнение материального баланса):

$$C_{\text{буф}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-].$$

Учитывая, что $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$, получаем

$$\pi = \frac{dC}{d\text{pH}} = \frac{dC}{d(-\lg[\text{H}^+])} = -2,3 \frac{dC}{d \ln[\text{H}^+]} = -2,3[\text{H}^+] \frac{dC}{d[\text{H}^+]}. \quad (5.16)$$

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферного раствора. Из выражения для константы диссоциации кислоты HA находим

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Из уравнения материального баланса получаем

$$[\text{HA}] = C_{\text{буф}} - [\text{A}^-],$$

следовательно:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_{\text{буф}} - [\text{A}^-]}{[\text{A}^-]} = K_a \left(\frac{C_{\text{буф}}}{[\text{A}^-]} - 1 \right).$$

Дифференцируя по $[\text{A}^-]$, находим

$$\frac{d[\text{H}^+]}{d[\text{A}^-]} = -K_a \frac{C_{\text{буф}}}{[\text{A}^-]^2}.$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (5.16), имеем

$$\begin{aligned} \pi &= -2,3[\text{H}^+] \frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} = -2,3K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \left(-\frac{[\text{A}^-]^2}{K_a C_{\text{буф}}} \right) = 2,3 \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{C_{\text{буф}}} = \\ &= 2,3 \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}. \end{aligned}$$

Таким образом, окончательно получим

$$\pi = 2,3 \frac{C_{\text{HA}} C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}.$$

Буферную емкость можно связать с другим параметром системы — константой диссоциации K_a . Используем константу диссоциации кислоты HA и уравнение материального баланса:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{C_{\text{буф}} - [\text{A}^-]},$$

отсюда

$$[\text{A}^-] = \frac{C_{\text{буф}} K_a}{K_a + [\text{H}^+]}$$

При добавлении $dC_{\text{осн}}$ сильного основания образуется $d[\text{A}^-]$ основания A^- , поэтому

$$\frac{dC_{\text{осн}}}{d[\text{H}^+]} = \frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} = -\frac{C_{\text{буф}} K_a}{(K_a + [\text{H}^+])^2},$$

$$\pi = 2,3[\text{H}^+] \frac{K_a C_{\text{буф}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2}. \quad (5.17)$$

Зная буферную емкость, можно найти изменение pH раствора при добавлении сильной кислоты или сильного основания, определить состав буферной смеси.

Буферная емкость зависит от суммарной концентрации компонентов и соотношения их концентраций. Из уравнения (5.17) видно, что чем больше $C_{\text{буф}}$, тем больше буферная емкость. Максимальное значение π имеет при равенстве концентраций компонентов сопряженной пары (рис. 5.2).

Действительно, буферную емкость можно представить в виде

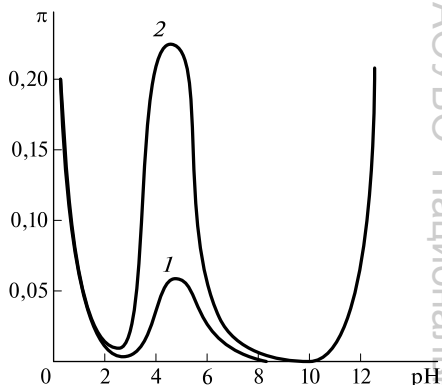
$$\pi = 2,3\alpha_{\text{HA}}\alpha_{\text{A}^-}C_{\text{буф}},$$

где α_{HA} , α_{A^-} — мольные доли частиц HA и A^- соответственно.

Приравнивая первую производную (скажем, по α_{HA}) этого уравнения к нулю, получаем

Рис. 5.2. Зависимость буферной емкости π от рН и общей концентрации ацетатной буферной смеси $C_{\text{буф}}$:

1 — $C_{\text{буф}} = 0,1$ моль/л; 2 — $C_{\text{буф}} = 0,4$ моль/л; максимумы кривых отвечают $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ ($\text{pH} = \text{p}K_a$), минимумы — $C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0$, $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0$



$$\frac{d\pi}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3C_{\text{буф}} \frac{d(\alpha_{\text{HA}}\alpha_{\text{A}^-})}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3C_{\text{буф}} \frac{d[\alpha_{\text{HA}}(1-\alpha_{\text{HA}})]}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3C_{\text{буф}}(1-2\alpha_{\text{HA}}) = 0,$$

тогда $\alpha_{\text{HA}} = 1/2$, $\alpha_{\text{A}^-} = 1/2$.

При этом соотношении $\text{pH} = \text{p}K_a$, поэтому буферные растворы желательно готовить так, чтобы их значение рН лежало вблизи $\text{p}K_a$. Согласно определению буферной емкости границы буферного действия лежат в пределах $\text{p}K_a \pm 1$. Очевидно, что максимальная емкость растворов составляет

$$\pi_{\text{max}} = 2,3 \cdot 0,5 \cdot 0,5 C_{\text{буф}} = 0,575 C_{\text{буф}}.$$

В справочниках приводят методики приготовления буферных растворов с известными значениями рН и буферной емкости.

Буферные свойства растворов сильных кислот и сильных оснований. Растворы сильных протолитов при достаточно высокой концентрации обладают буферным действием. Сопряженными системами в этом случае являются $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (для сильных кислот) и $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ (для сильных оснований). Поскольку концентрация H_2O велика, введение в такие растворы небольших количеств сильной кислоты или сильного основания приводит к связыванию их с молекулами H_2O в ионы лиония или лиата соответственно.

Поскольку $d[\text{H}^+]/d\ln[\text{H}^+] = [\text{H}^+]$, буферная емкость в этих случаях выражается следующим образом:

- для сильных кислот

$$\pi = 2,3[\text{H}^+];$$

- для сильных оснований

$$\pi = 2,3[\text{OH}^-].$$

На рис. 5.2 видно возрастание буферной емкости в сильнокислой и сильнощелочной областях.

5.2.7. Расчет рН неводных растворов

В принципе, алгебраические соотношения для расчета рН водных сред пригодны для расчета рН среды любого растворителя, конечно, с использованием

констант кислотности и основности в данном растворителе и константы его автопротолиза. Однако на практике такие расчеты применяют редко. Во-первых, пока мало достоверных значений констант диссоциации для неводных растворителей; во-вторых, недостаточно сведений о процессах (ассоциации, ионизации и т. п.), протекающих в этих средах; в-третьих, коэффициенты активности аниона и катиона (т. е. сольватированного протона) при переходе от одного растворителя к другому изменяются по-разному, а экспериментально определяют лишь средний коэффициент активности.

Приведем расчет рН этанольного раствора муравьиной кислоты концентрации 0,10 моль/л. В растворе устанавливается равновесие:

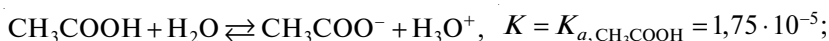
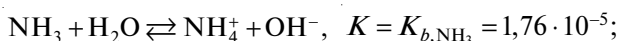
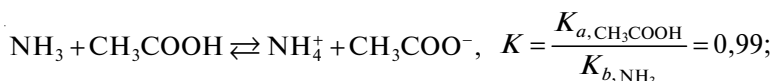


Значение рН определяется концентрацией ионов лиония $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+$. По формуле (5.10), используя константу кислотности муравьиной кислоты в этиловом спирте $K_a = 1,0 \cdot 10^{-9}$, находим

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] = \sqrt{K_a C_{\text{НСООН}}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л; рН } 5,0.$$

5.2.8. Взаимодействие кислоты и основания

При смешивании растворов кислоты и основания устанавливается равновесие, включающее несколько реакций. Например, при смешивании водных растворов NH_3 и CH_3COOH протекают реакции:



Каждую такую реакцию можно рассматривать как конкурирующую за протон. Побеждает равновесие, константа которого больше. Сравнивая константы равновесия, видим, что доминирующим равновесием в приведенном примере является реакция между NH_3 и CH_3COOH , т. е. между самым сильным основанием и самой сильной кислотой из присутствующих. В результате образуются более слабая кислота и более слабое основание, чем исходные.

5.3. Реакции комплексообразования

5.3.1. Основные понятия

Свойства комплексных (координационных) соединений (устойчивость, интенсивность окраски, растворимость, летучесть и др.) широко используют для получения информации о качественном и количественном составе пробы.

Эти свойства лежат в основе многих химических и физических методов анализа.

Комплексное (координационное) соединение (комплекс) — это сложная частица, состоящая из частей (ионов и молекул), способных, в принципе, существовать самостоятельно.

Основные признаки, позволяющие выделить комплексные соединения в особый класс химических соединений, следующие:

- сложность состава;
- способность отдельных составных частей к самостоятельному существованию (в растворе);
- частичная диссоциация на составные части в растворе;
- наличие положительно заряженной центральной частицы — *комплексообразователя* (обычно иона металла), связанной с окружающими ее частицами — *лигандами*;
- наличие определенной пространственной *геометрии* расположения (*координации*) лигандов вокруг комплексообразователя.

Рассмотрим пример:

<i>Комплекс</i>	<i>Составные части</i>
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}, \text{NH}_3$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}, \text{SO}_4^{2-}, \text{Co}^{2+}, \text{NH}_3$

На примере соединения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ показано, что составные части комплекса в свою очередь также могут состоять из нескольких частей.

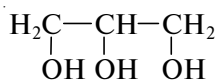
В качестве комплексообразователя может выступать практически любой элемент, играющий роль акцептора электронов (кислоты Льюиса). Лиганды, связанные с центральным атомом непосредственно, образуют *внутреннюю сферу* комплекса, непосредственно не связанные — *внешнюю сферу*. Атомы лиганда, посредством которых осуществляется связь с комплексообразователем, называют *донорными*. В аналитической химии наиболее часто используют лиганды с донорными атомами O, N, S и существенно реже — P, Se, Te, As, Sb, Te. Комплексы ионов металлов чаще всего имеют октаэдрическую, тетраэдрическую или плоскоквадратную геометрию, реже — линейную или какую-либо иную. В общем случае геометрия комплексного иона определяется типом гибридизации свободных орбиталей центрального атома.

Число связей, которые могут быть образованы комплексообразователем с лигандами в координационно насыщенном комплексе, называют *координационным числом*. Если лиганд образует связь посредством только одного донорного атома, то координационное число равно числу присоединенных лигандов. Различают характеристическое и максимальное координационное число.

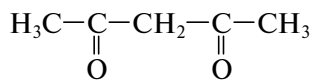
Характеристическое координационное число — это число связей, образуемых лигандами определенного типа; оно зависит от природы лиганда. Например, для иона Fe^{3+} в хлоридных комплексах характеристическое координационное число равно 4, а в тиоцианатных — 6. *Максимальное координационное число* — это максимально возможное для данного центрального атома число связей, не зависящее от природы лиганда; оно определяется только электронным строением и размером центрального атома и может достигать 4, 6, 8, а иногда и более.

Число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом, называют *дентатностью лиганда*. Лиганды, образующие только одну координационную связь (H_2O , NH_3 , Cl^- , I^- , OH^- , CN^- и др.), назы-

вают *монодентатными*; лиганды, образующие несколько связей, — *полидентатными*; например:



Глицерин



Ацетилацетон

Полидентатным может быть лиганд, имеющий несколько донорных атомов, взаимное пространственное расположение которых благоприятствует образованию нескольких связей с одним центральным атомом и замыканию одного или нескольких циклов.

Дентатность лиганда зависит от координационных и структурных особенностей и комплексообразователя, и лиганда. Так, диэтилентриаминпентауксусная кислота имеет восемь донорных атомов, потенциально доступных для координации ионом металла. Однако в комплексе с ионами Ca^{2+} она координируется только шестью атомами, поскольку для иона Ca^{2+} максимальное координационное число равно 6. В то же время в комплексе с ионами Ce^{3+} , максимальное координационное число которого равно 12, этот лиганд семидентатен.

5.3.2. Типы комплексов

Существует несколько классификаций комплексов. В зависимости от характера связи между составными частями комплекса выделяют внутрисферные и внешнесферные комплексы.

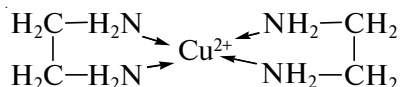
Внутрисферные комплексы. Отличительный признак внутрисферных комплексов — наличие непосредственной (как правило, координационной) связи центрального атома с лигандами.

Внутрисферные комплексы подразделяют на однороднолигандные и смешанолигандные в зависимости от того, какие лиганды входят в их состав: одного типа или разных типов. *Однороднолигандными* называют комплексы, в которых все лиганды одинаковые (например, HgI_4^{2-}). Комплексы, содержащие лиганды разной природы (например, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$), называют *смешанолигандными* (*разнолигандными*). Учитывая, что одним из лигандов могут быть молекулы растворителя, комплексы типа CdNH_3^+ , $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, ..., $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ фактически тоже являются смешанолигандными (реально их состав отвечает следующим формулам: $\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, ..., $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}$).

В смешанолигандных комплексах проявляются разнообразные эффекты взаимного влияния лигандов. Вследствие этого такие комплексы часто обладают особыми свойствами, не сводимыми к свойствам соответствующих однороднолигандных комплексов. Например, образование смешанолигандного комплекса $\text{Co}(\text{II})$ с диметилглиоксимом и иодид-ионами приводит к образованию интенсивной красной окраски, что используют для определения кобальта. Скорость образования смешанолигандных комплексов также может отличаться от скорости образования однороднолигандных комплексов. Дитизон долго считали непригодным для определения $\text{Ni}(\text{II})$ из-за малой скорости образования комплекса. Однако в присутствии пиридина или какого-либо другого азотсодержащего основания смешанолигандный комплекс образуется практически мгновенно. В целом при образовании смешанолигандных комплексов специфические свойства ионов

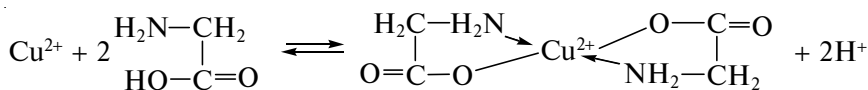
металлов обычно проявляются более ярко, что открывает большие перспективы применения таких комплексов в анализе.

Исходя из особенностей структуры среди внутрисферных комплексов выделяют класс *хелатов* (греч. *chele* — клешня) — комплексов, образованных с участием полидентатных лигандов, в структуре которых имеются циклы, состоящие из атомов лиганда и комплексообразователя:

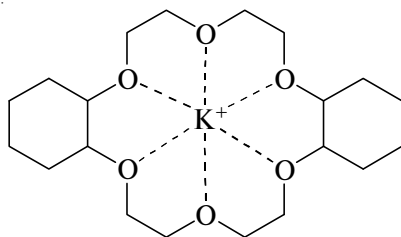


Согласно *правилу циклов Чугаева*: наиболее устойчивые хелатные циклы образуются в том случае, если в состав цикла входит пять или шесть атомов. Например, диамины состава $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ образуют наиболее устойчивые комплексы при $n = 2$ (пятичленный цикл) и $n = 3$ (шестичленный цикл).

Полидентатные лиганды с кислотными функциональными группами могут образовывать хелаты особого типа — *внутрикомплексные соединения*; это хелаты, в которых замыкание цикла сопровождается вытеснением ионом металла одного или нескольких протонов кислотных функциональных групп:



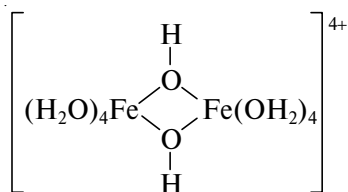
Следует выделить комплексы с макроциклическими лигандами. *Макроциклические лиганды* — это гетероциклические соединения, содержащие несколько донорных атомов, связанных мостиками (например, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) таким образом, что образуется полость определенного размера. Такие лиганды образуют еще более устойчивые комплексы, чем аналогичные полидентатные лиганды нециклического строения. В частности, это практически единственный тип лигандов, способный образовывать устойчивые комплексы с ионами щелочных металлов. Наиболее устойчивые комплексы образуются, если размер полости макроцикла соответствует размеру центрального иона. Например, дициклогексан-18-краун-6 (диаметр полости 0,26—0,32 нм) образует с ионом K^+ (0,266 нм) более устойчивый комплекс ($\lg\beta = 8,3$), чем с ионом Na^+ (0,19 нм; $\lg\beta = 6,4$):



Комплексы подразделяют также на моноядерные и полиядерные в зависимости от числа присутствующих в них центральных атомов. *Моноядерными* называют комплексы, состоящие из одного центрального атома и соединенных с ним лигандов. Все упоминавшиеся до сих пор комплексы были моноядерными. В состав *полиядерных комплексов* входят два (или более) связанных определенным

способом центрального атома. Связь между ними может осуществляться либо через мостиковые группы, либо непосредственно (Hg_2^{2+}). Полиядерные комплексы с одинаковыми центральными атомами называют *гомополиядерными*, с разными центральными атомами — *гетерополиядерными* (*разнометалльными*).

Ионы многих металлов (Fe(III) , Mo(VI) , W(VI) , V(V) и др.) склонны к образованию в водных растворах гомо- и гетерополиядерных оксо- и гидроксокомплексов с мостиковыми группами O^{2-} и OH^- , например:

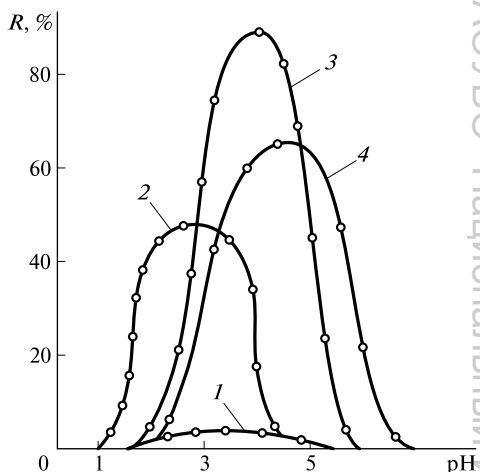


Полиядерные комплексы могут быть образованы и полидентатными органическими лигандами, особенно такими, число донорных атомов которых превышает максимальное координационное число центрального атома. Например, доказано, что триэтилентетрамингексауксусная кислота, имеющая 10 донорных атомов, способна образовывать би- и триядерные комплексы с ионами Ca^{2+} .

Образование полиядерных комплексов может существенно осложнить ход анализа, поскольку реакционная способность полиядерных комплексов, как правило, ниже, чем моноядерных — главным образом в силу кинетических причин (см. подразд. 5.2.4). Например, реакцию ионов Fe^{3+} с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТК), широко используемую для титриметрического определения железа, лучше проводить при $\text{pH } 1,5 - 2$, а не при $\text{pH } 3$, несмотря на то что с термодинамической точки зрения значение $\text{pH } 3$ более благоприятно для образования комплекса Fe(III) с ЭДТК. Причина состоит в том, что при увеличении pH резко возрастает содержание полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) , которые реагируют с ЭДТК довольно медленно. Особенно неблагоприятным может быть образование гетерополиядерных комплексов, приводящее к взаимному влиянию элементов и затрудняющее их разделение и определение.

В то же время известны многочисленные примеры использования полиядерных комплексов в химическом анализе. Образование гетерополиядерных комплексов Mg(II) и Fe(III) с тартрат-ионами можно использовать для маскирования магния в реакциях с некоторыми органическими реагентами, например с титановым желтым. В других случаях образование полиядерных комплексов способствует протеканию аналитической реакции или изменяет ее направление и аналитические характеристики продуктов реакции. Например, чувствительность спектрофотометрического определения Fe(II) , Co(II) и ряда других ионов с диоксимами возрастает в присутствии Sn(II) благодаря образованию разнометалльных полиядерных комплексов, обладающих большей устойчивостью и более интенсивной окраской, чем соответствующие моноядерные комплексы. Образование гетерополиядерных комплексов возможно при экстракции. Так, степень извлечения комплекса Fe(III) с люмогаллионом в диэтиловый эфир значительно возрастает в присутствии Sc(III) , Y(III) , La(III) (рис. 5.3) вследствие образования биядерных разнометалльных комплексов с этим реагентом, экстрагирующихся лучше, чем моноядерные.

Рис. 5.3. Экстракция диэтиловым эфиром моноядерного комплекса ионов Fe(III) с люмогаллионом (L) (1) и биядерных разнометалльных комплексов Fe(III)—Sc(III)—L (2), Fe(III)—Y(III)—L (3), Fe(III)—La(III)—L (4)



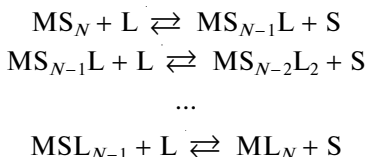
Внешнесферные комплексы. Многие комплексные частицы могут присоединять дополнительные ионы или молекулы, не связанные непосредственно с центральным атомом; такие комплексы называют *внешнесферными*. Лиганды, находящиеся во внешней сфере, удерживаются главным образом электростатическими силами. Внешнесферные комплексы представляют собой частный случай *ионных ассоциатов* — сложных частиц, состоящих из разноименно заряженных ионов, удерживаемых электростатическими силами.

Дополнительная стабилизация внешнесферных комплексов (помимо электростатических взаимодействий) обеспечивается за счет образования водородных связей, переноса заряда и донорно-акцепторных взаимодействий между лигандами внутренней и внешней сфер. Такие специфические взаимодействия лигандов приводят, например, к изменению окраски при образовании внешнесферного комплекса. Так, комплекс серебра(I) с бромпирогаллоловым красным (L) окрашен в желтый цвет, а в присутствии феноантролина (Phen) образуется голубой комплекс состава $[Ag(Phen)_2]^+L^-$. На основе этой реакции разработан чувствительный и селективный спектрофотометрический метод определения серебра(I). Для спектрофотометрического определения многих элементов (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Ga(III), In(III), Sc(III) и др.) используют ионные ассоциаты их окрашенных хелатов с поверхностно-активными веществами (ПАВ). В присутствии ПАВ в электронных спектрах комплексов этих металлов с органическими лигандами наблюдается значительное смещение полосы поглощения в длинноволновую область и увеличение ее интенсивности.

Наиболее широко внешнесферные комплексы используют в экстракции. Примеры экстракции определяемых веществ в виде ионных ассоциатов приведены в подразд. 6.4.

5.3.3. Равновесия реакций комплексообразования

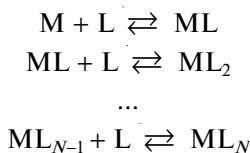
При описании равновесий комплексообразования следует помнить, что ионы в растворе всегда сольватированы. Поэтому образование комплексов можно представить как последовательное замещение молекул растворителя S на молекулы или ионы лиганда L:



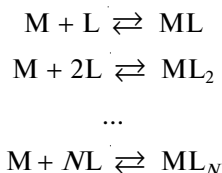
Необходимым условием протекания таких процессов является более высокая по сравнению с растворителем донорная способность лиганда и его стерическая доступность.

Поскольку в разбавленных растворах активность растворителя практически постоянна, а точное число молекул растворителя, сольватирующего ион, не всегда известно, равновесия комплексообразования обычно представляют в виде:

- *ступенчатое комплексообразование*



- *суммарное комплексообразование*



В соответствии с законом действующих масс ступенчатое образование комплексов можно охарактеризовать набором соответствующих термодинамических *ступенчатых констант устойчивости*:

$$\begin{aligned}
 K_1^0 &= \frac{a_{ML}}{a_M a_L}, \\
 K_2^0 &= \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}, \\
 &\dots \\
 K_N^0 &= \frac{a_{ML_N}}{a_{ML_{N-1}} a_L}.
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

Термодинамические константы суммарных процессов образования комплексов называют *общими (суммарными) константами устойчивости* β :

$$\begin{aligned}
 \beta_1^0 &= K_1^0 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}, \\
 \beta_2^0 &= K_1^0 K_2^0 = \frac{a_{ML_2}}{a_M a_L^2}, \\
 &\dots
 \end{aligned}$$

$$\beta_N^0 = K_1^0 K_2^0 \dots K_N^0 = \frac{a_{ML_N}}{a_M a_L^N}. \quad (5.19)$$

При ионной силе раствора, не равной нулю, используют *реальные константы устойчивости*:

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} = K_i^0 \frac{\gamma_{ML_{i-1}} \gamma_L}{\gamma_{ML_i}}, \quad (5.20)$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = \beta_i^0 \frac{\gamma_M \gamma_L^i}{\gamma_{ML_i}}. \quad (5.21)$$

При протекании побочных реакций с участием центрального иона или лиганда для характеристики устойчивости комплекса применяют *условные константы устойчивости* (в этом случае обычно используют общие константы):

$$\beta_i' = \frac{[ML_i]}{C_M'(C_L')^i} = \beta_i \alpha_M \alpha_L^i = \beta_i^0 \alpha_M \alpha_L^i \frac{\gamma_M \gamma_L^i}{\gamma_{ML_i}}, \quad (5.22)$$

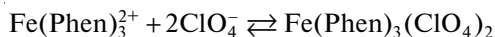
где C_M', C_L' — общие концентрации всех форм металла и лиганда за исключением связанных в продукт реакции ML_i .

Мольные доли вычисляют в этом случае как

$$\alpha_M = \frac{[M]}{C_M'}, \quad \alpha_L = \frac{[L]}{C_L'}.$$

Наиболее распространенными побочными реакциями с участием лиганда являются кислотно-основные реакции, с участием иона металла — реакции комплексообразования с другими лигандами, присутствующими в системе; важный случай реакций последнего типа — образование гидроксокомплексов. Условные константы устойчивости, таким образом, зависят от pH и состава раствора. Если известны концентрации частиц, участвующих в побочных реакциях, и константы соответствующих равновесий, то можно легко рассчитать мольные доли α_M и α_L и условную константу устойчивости.

Реакции образования внешнесферных комплексов описывают так же, как и внутрисферных. Константы устойчивости в этом случае обычно называют *константами ассоциации*; например, для реакции



имеем

$$\beta = \frac{[\text{Fe(Phen)}_3(\text{ClO}_4)_2]}{[\text{Fe(Phen)}_3^{2+}][\text{ClO}_4^-]^2}.$$

Устойчивость комплексов существенно зависит от природы растворителя. При уменьшении диэлектрической проницаемости растворителя константы устойчивости комплексов возрастают. Это особенно сильно выражено для внешнесферных комплексов, характеризующихся преимущественно электростатическим типом взаимодействия между составными частями. В аналитической практике для повышения устойчивости комплексов широко используют органические или вод-

но-органические растворители. Например, тиоцианатный комплекс $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, применяемый для обнаружения и определения кобальта, малоустойчив и в водном растворе практически не образуется. Для его получения к раствору необходимо добавить органический растворитель, смешивающийся с водой (например, ацетон), или экстрагировать его растворителем, не смешивающимся с водой (изоамиловым спиртом).

В ряду последовательно образующихся моноядерных комплексов ML_i ступенчатые константы устойчивости обычно уменьшаются. Одна из причин этого эффекта — статистическая: вероятность вхождения лиганда во внутреннюю координационную сферу пропорциональна числу свободных координационных мест $(N - i)$, а вероятность выхода лиганда из состава комплекса пропорциональна числу занятых координационных мест (i) . Можно показать, что в этом случае логарифм отношения констант $\lg(K_i/K_{i+1})$ имеет положительное и примерно постоянное значение.

Экспериментально получаемые соотношения последовательных ступенчатых констант устойчивости, как правило, сильно отличаются от статистического. Эти отклонения обусловлены рядом причин, в частности: 1) изменениями электронной структуры комплекса; 2) стерическими факторами; 3) образованием водородных связей между лигандами в комплексе.

Так, для комплексов ионов ртути(II) с галогенид-ионами аномально высокие значения K_2/K_3 связаны с тем, что ионы $\text{Hg}(\text{II})$ образуют преимущественно линейные комплексы (sp -гибридизация), а присоединение третьего лиганда требует перехода атома ртути в нехарактерное для него состояние sp^2 - или sp^3 -гибридизации. Аналогично объясняется высокое значение отношения K_4/K_5 для системы $\text{Cu}(\text{II}) - \text{NH}_3$.

Для комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ с 2,2'-бипиридилом или 1,10-фенантролином, наоборот, $K_3 \gg K_2$. Такое соотношение констант также связано с изменением электронной структуры комплексов: комплекс FeL_2^{2+} находится в высокоспиновом, а FeL_3^{2+} — в низкоспиновом состоянии (при этом связи $\text{Fe} - \text{N}$ укорачиваются, образуются π -связи между центральным атомом и лигандами). Комплексы FeL_2^{2+} и FeL_3^{2+} резко отличаются по спектрам поглощения: первый практически бесцветен, а второй окрашен в ярко-красный цвет. Для комплексов $\text{Fe}(\text{II})$ с 2-метил-1,10-фенантролином подобная структурная перестройка невозможна из-за стерических затруднений, и здесь наблюдается обычный порядок изменения ступенчатых констант: $K_1 > K_2 > K_3$.

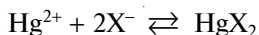
В случае объемных лигандов значения отношений $\lg(K_i/K_{i+1})$ возрастают из-за стерических препятствий для координации каждого последующего лиганда.

Например, для комплексов никеля(II) с N,N'-диметилендиэтилендиамином $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ имеем $\lg(K_1/K_2) = 2,38$, $\lg(K_2/K_3) = 3,23$.

В комплексах с полидентатными лигандами иногда наблюдается аномальный порядок возрастания констант ($K_2 > K_1$) из-за образования прочных внутримолекулярных водородных связей между молекулами лигандов. Это характерно для комплексов с диметилглиоксимом, салицилальдоксимом и другими лигандами подобного строения. Например, для диметилглиоксимата никеля имеем $\lg K_1 = 8,0$, $\lg K_2 = 9,2$.

Соотношения ступенчатых констант устойчивости комплексов с лигандами, применяемыми в качестве реагентов, важно учитывать при использовании их в аналитических целях. Например, в случае галогенидов ртути(II) имеется широ-

кий интервал концентраций лиганда, в котором преобладают комплексы состава 1 : 2. Поэтому соединения Hg(II) можно применять в качестве титрантов для определения галогенид-ионов (X⁻), поскольку реакция



протекает практически в одну стадию, минуя промежуточное образование комплекса 1 : 1. Диметилглиоксим, образующий в относительно широком интервале концентраций устойчивые малорастворимые комплексы состава ML₂, используют для гравиметрического определения никеля и других металлов.

5.3.4. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов

Устойчивость комплекса определяется как фундаментальными факторами (природой комплексообразователя и лигандов), так и внешними условиями (температурой, природой растворителя, ионной силой, составом раствора). Влияние внешних условий на устойчивость комплексов учитывается при расчете условной константы устойчивости (см. подразд. 5.3.3) и здесь рассматриваться не будет.

Среди фундаментальных факторов, влияющих на устойчивость комплексов, можно выделить природу центрального атома и донорных атомов лигандов, строение лигандов и стерические факторы.

Природа центрального и донорных атомов. Напомним, что согласно теории Льюиса (см. подразд. 5.2) комплексообразование можно трактовать как один из видов кислотно-основных равновесий, в котором роль кислоты играет акцептор электронов (центральный ион), а роль основания — донор электронов (лиганды).

В качестве важных характеристик кислот и оснований Льюиса, определяющих их взаимное сродство при реакциях комплексообразования, Р. Пирсон ввел понятия мягкости и жесткости. При этом *мягкость* кислоты или основания Льюиса характеризует его склонность к образованию связей преимущественно ковалентного характера, а *жесткость* — преимущественно ионного. Примеры жестких и мягких кислот и оснований приведены в табл. 5.1.

Типичные жесткие кислоты Льюиса (катионы-комплексообразователи) характеризуются достаточно низкой электроотрицательностью, высокой поляризующей силой, малым размером иона; мягкие кислоты обладают противоположными свойствами. Жесткость или мягкость иона в значительной степени определяется

Таблица 5.1

Классификация кислот и оснований Льюиса

Соединения	Жесткие	Промежуточные	Мягкие
Кислоты Льюиса (комплексообразователи)	Ионы Li(I), Mg(II), Ca(II), Al(III), Sc(III), Zr(IV), Th(IV), PЗЭ	Ионы Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)	Ионы Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II), Pb(II), Bi(III)
Основания Льюиса (донорные атомы лигандов)	O, F	N, Cl, Br	S, P(III), I

его электронным строением: наиболее жесткие катионы имеют электронную структуру инертного газа и не имеют вакантных (или частично заполненных) энергетически низко расположенных *d*-орбиталей. Наиболее мягкие катионы, наоборот, имеют полностью заполненные, легко поляризуемые *d*-орбитали. Катионы с частично заполненными *d*-орбиталями занимают промежуточное положение. При прочих равных условиях жесткость катиона возрастает с увеличением его заряда. Так, ионы Fe(III) являются значительно более жесткой кислотой Льюиса, чем ионы Fe(II).

Для жестких оснований Льюиса характерна высокая электроотрицательность, малая поляризуемость, малый размер донорных атомов (для мягких — наоборот). Из органических лигандов к жестким относятся те, которые в качестве донорных содержат атомы кислорода, к промежуточным — атомы азота, к мягким — атомы серы и фосфора(III).

Теория жестких и мягких кислот и оснований, сформулированная Р. Пирсоном, гласит, что наиболее устойчивые комплексы образуются при взаимодействии кислот и оснований одинаковой (или близкой) степени жесткости: *жесткое — с жестким, мягкое — с мягким*. Так, для ионов редкоземельных металлов наиболее устойчивы комплексы с кислородсодержащими лигандами, для ионов Cu(II), Ni(II), Co(II) — с азотсодержащими, для ионов Hg(II), Pb(II) — с серасодержащими. Это не означает, что комплексы жестких кислот с мягкими основаниями (и наоборот) не могут быть устойчивыми. Например, для ионов Hg(II) комплекс с 8-гидроксихинолином (лиганд, содержащий атомы кислорода и азота) весьма устойчив, однако комплекс с 8-тиохинолином (лиганд, содержащий атомы серы и азота) все же устойчивее.

Для комплексов, образованных жесткими катионами и однотипно построенными (т. е. различающимися только заместителями в периферийной части молекулы) лигандами, часто наблюдается хорошая корреляция между устойчивостью комплекса и основностью донорного атома (рис. 5.4). Для комплексов мягких катионов, а также в ряду разнородно построенных лигандов такие корреляции часто нарушаются. Например, ионы алюминия образуют более устойчивые комплексы с менее основными фторид-ионами, а не с более основными цианид-ионами.

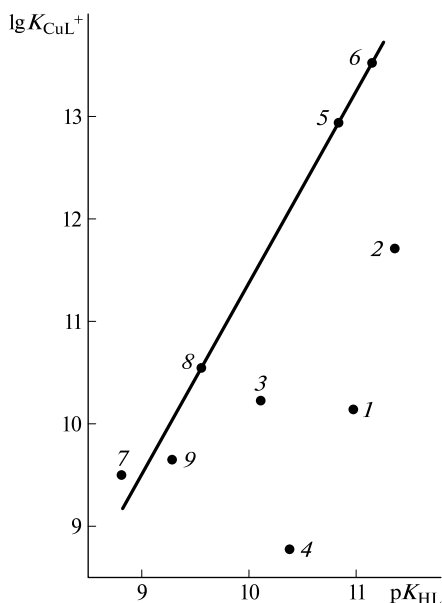


Рис. 5.4. Зависимость логарифма констант устойчивости комплексов меди(II) от логарифма констант диссоциации лигандов (водно-диоксидный раствор (50 : 50), содержащий 0,3 моль/л NaClO₄; температура 20 °C):

1 — 2-метил-8-гидроксихинолин; 2 — 1,2,3,4-тетрагидро-10-гидроксиакридин; 3 — 8-гидрокси-2,4-диметилхиназолин; 4 — 8-гидрокси-4-метил-2-фенилхиназолин; 5 — 8-гидроксихинолин; 6 — 5-метил-8-гидроксихинолин; 7 — 8-гидроксициолин; 8 — 8-гидроксихиназолин; 9 — 5-гидроксихиноксалин

Хелатный эффект. Согласно Г. Шварценбаху *хелатный эффект* состоит в том, что полидентатные лиганды образуют более устойчивые комплексы, чем их монодентатные аналоги. Мерой хелатного эффекта обычно служит разность логарифмов общих констант устойчивости хелатного комплекса ML_n и его нециклического аналога ML'_m :

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_n - \lg \beta_m, \quad m > n \geq 1. \quad (5.23)$$

При этом для корректности сравнения лиганды L (полидентатный) и L' (монодентатный) должны иметь одинаковые донорные атомы и по возможности близкую структуру (например, L — алифатический полиамин, L' — аммиак или алифатический одноатомный амин), а комплексы ML_n и ML'_m должны иметь одинаковое число донорных атомов и одинаковую геометрию внутренней координационной сферы.

Для объяснения природы хелатного эффекта выразим величину $\Delta \lg \beta$ через стандартные свободные энергии комплексообразования в соответствии с формулой (4.12):

$$\begin{aligned} \Delta \lg \beta &= \lg \beta_n - \lg \beta_m = -\frac{1}{2,303RT} (\Delta G_n^\circ - \Delta G_m^\circ) = \\ &= -\frac{1}{2,303RT} [(\Delta H_n^\circ - \Delta H_m^\circ) - T(\Delta S_n^\circ - \Delta S_m^\circ)]. \end{aligned} \quad (5.24)$$

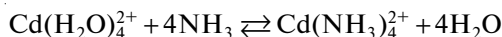
Здесь $\Delta G_n^\circ, \Delta G_m^\circ, \Delta H_n^\circ, \Delta H_m^\circ, \Delta S_n^\circ, \Delta S_m^\circ$ — изменение стандартной свободной энергии, энтальпии и энтропии при образовании соответственно хелатного комплекса и его нециклического аналога.

Таким образом, величина $\Delta \lg \beta$ может быть положительная, если:

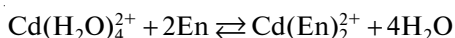
- 1) $\Delta H_n^\circ - \Delta H_m^\circ < 0$ (энтальпийный хелатный эффект);
- 2) $\Delta S_n^\circ - \Delta S_m^\circ > 0$ (энтропийный хелатный эффект).

На практике хелатный эффект обычно имеет как энтальпийную, так и энтропийную составляющую.

Рассмотрение начнем с энтропийной составляющей, поскольку в большинстве случаев она является преобладающей. В самом первом приближении изменение энтропии при химической реакции определяется изменением числа частиц. При этом увеличение числа частиц означает увеличение энтропии (см. подразд. 3.1.1). Для реакций, протекающих в растворах, при этом необходимо учитывать сольватацию. Если лиганд монодентатен, то суммарное число частиц в результате комплексообразования не изменяется:



Поэтому в первом приближении можно считать, что $\Delta S_m^\circ = 0$. Если же лиганд полидентатен (например, этилендиамин (En)), то суммарное число частиц в ходе реакции увеличивается:



тогда $\Delta S_n^\circ > 0, \Delta S_n^\circ - \Delta S_m^\circ > 0$.

Приведенные рассуждения следует считать весьма приближенными, поскольку, во-первых, высвобождающиеся в результате комплексообразования молекулы

лы H_2O не остаются в свободном состоянии, а включаются в общую достаточно упорядоченную структуру воды, во-вторых, продукт реакции (комплекс) также сольватируется. Энтропийный хелатный эффект зависит и от многих других, не учтенных в нашем приближенном рассмотрении факторов, в том числе от размера цикла. Тем не менее при переходе от монодентатных к аналогично построенным полидентатным лигандам значительное увеличение энтропии комплексообразования происходит почти всегда (табл. 5.2). При этом наибольший выигрыш в энтропии в соответствии с правилом циклов Чугаева (см. подразд. 5.3.1) наблюдается при образовании пяти- и шестичленных хелатных циклов. Для циклов с числом членов больше семи выигрыш в энтропии становится настолько мал, что такие циклы почти никогда не образуются. Особенно значителен энтропийный эффект в том случае, если при образовании комплекса замыкается несколько циклов. В частности, комплексы ионов металлов с ЭДТА содержат пять хелатных циклов и потому исключительно устойчивы.

Энтальпийная составляющая обычно вносит существенно меньший вклад в стабилизацию хелатных комплексов. Суть этого эффекта состоит в следующем. В растворе лиганды находятся в неупорядоченном состоянии. Для образования комплекса они должны быть определенным образом ориентированы вокруг центрального атома. На эту ориентацию затрачивается некоторая энергия. При прочих равных условиях устойчивость комплекса тем выше, чем эти затраты меньше. Очевидно, что при образовании хелатных комплексов с полидентатными лигандами, в которых функциональные группы уже изначально ориентированы друг относительно друга, затраты энергии меньше, чем при образовании комплекса с монодентатными лигандами.

В то же время необходимо иметь в виду, что образование связей между полидентатным лигандом и ионом металла почти всегда влечет за собой искажение углов связей в молекуле лиганда, т. е. сопряжено с дополнительными энергетическими затратами (особенно в случае лигандов жесткой структуры). Этот эффект, наоборот, препятствует образованию хелатного комплекса. Однако в случае пяти-

Таблица 5.2

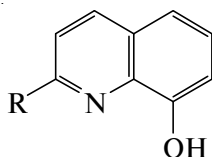
Константы устойчивости и термодинамические параметры комплексов кадмия(II) с аминами при температуре 25 °С

Комплекс	$\lg \beta_n$	ΔH° , кДж · моль ⁻¹	ΔS° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔG° , кДж · моль ⁻¹
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4,95	-29,79	-5,19	-28,24
$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2^{2+}$	4,81	-29,37	-6,46	-27,45
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4)^{2+}$	5,84	-29,41	13,05	-33,30
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7,44	-53,14	-35,50	-42,51
$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4^{2+}$	6,55	-57,32	-66,94	-37,41
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4)_2^{2+}$	10,62	-56,48	13,75	-60,67

и шестичленных циклов искажения структуры лигандов обычно минимальны. Таким образом, пяти- и шестичленные циклы наиболее благоприятны с точки зрения и энтропийной, и энтальпийной составляющей комплексообразования. Повторим еще раз, что основной вклад в хелатный эффект вносит энтропийный фактор. Как видно, например, из табл. 5.2, для комплексов кадмия с монодентатными (NH_3 , NH_2CH_3) и бидентатным (этилендиамин $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4$) лигандами различия в значениях ΔH° весьма невелики, а ΔS° — значительны.

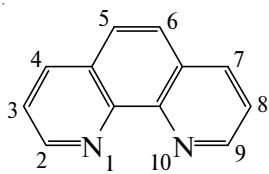
Стерические эффекты. Устойчивость комплексов может зависеть от пространственного окружения донорных атомов. Например, введение заместителей в положения, близкие к донорным атомам, может затруднить образование комплекса. Стерические затруднения особенно сильно проявляются в комплексах с хелатообразующими реагентами и в значительной мере могут определять избирательность реагента.

Наглядным примером могут служить 2-алкилпроизводные 8-гидроксихинолина (HL):

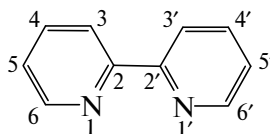


Этот лиганд может образовывать с двухзарядными ионами внутрикмоплексные соединения тетраэдрической конфигурации состава ML_2 , а с трехзарядными — октаэдрические комплексы ML_3 . И те, и другие не заряжены и мало растворимы в воде. Однако ионы малого радиуса (в частности, ионы Al(III)) не могут образовывать комплексы ML_3 из-за стерических затруднений, создаваемых заместителем лиганда в положении 2. В этом случае образуются лишь заряженные, растворимые в воде комплексы состава ML^{2+} и ML^+ . На этом основано применение 2-замещенных 8-гидроксихинолинов для осаждения ионов Cr(III) , Fe(III) , Ga(III) , Be(II) , Zn(II) в присутствии алюминия.

Сравним незамещенные 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил с их соответственно 2,9- и 6,6'-дизамещенными производными:



1,10-Фенантролин



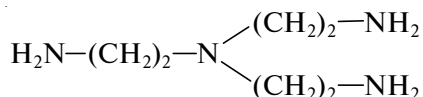
2,2'-Бипиридил

В незамещенных реагентах отсутствуют стерические затруднения. Такие реагенты могут образовывать устойчивые координационно насыщенные комплексы с ионами Fe(II) (состава FeL_3^{2+} октаэдрической конфигурации) и с ионами Cu(I) (состава CuL_2^+ тетраэдрической конфигурации). Введение же заместителей в указанные положения молекул этих лигандов препятствует координации трех молекул лиганда ионом Fe(II) , однако не препятствует координации двух молекул ионом Cu(I) и практически не снижает устойчивость комплекса. Следовательно,

но, замещенные производные 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридила могут служить избирательными реагентами на ионы Cu(I).

При введении заместителей в молекулу 2,2'-бипиридила в положения 3, 3' также возникают стерические затруднения при образовании им комплексов, но они имеют иной характер. Поскольку в данном случае отсутствуют эффекты, обусловленные отталкиванием лигандов, можно предположить, что заместители вызывают изменение плоской конфигурации лиганда, нарушая в нем систему сопряжения и понижая устойчивость комплекса в целом.

Пространственные затруднения возникают и при образовании комплексов с вынужденной конфигурацией. Так, линейный триэтиленetetрамин:



образует с ионами Cu(II) более устойчивый хелат, чем разветвленный.

В первом случае возможна более благоприятная для ионов Cu²⁺ плоская квадратная конфигурация, во втором требуется нехарактерная для ионов Cu(II) тетраэдрическая структура. Для комплексов Zn(II), наоборот, предпочтительнее тетраэдрическая конфигурация, поэтому с разветвленным амином комплекс Zn(II) более устойчив.

5.3.5. Кинетика реакций комплексообразования

Помимо термодинамических характеристик комплексных соединений, в частности их устойчивости, важное значение для аналитической химии имеют кинетические характеристики.

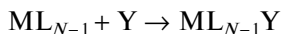
Практически все реакции комплексообразования в растворах представляют собой реакции замены лигандов в исходных, термодинамически менее устойчивых комплексах (например, аквакомплексах) на другие лиганды с образованием более устойчивых продуктов. Этот процесс происходит ступенчато.

Существуют два основных механизма замещения лигандов:

1) *диссоциативный*, например:



и далее



2) *ассоциативный*:



В обоих случаях первая стадия процесса является самой медленной, определяющей как общую скорость, так и порядок реакции в целом. При диссоциативном механизме реакция имеет первый порядок, при ассоциативном — второй (см. подразд. 3.3).

В зависимости от скорости обмена лигандов различают *лабильные* (реагирующие быстро) и *инертные* (реагирующие медленно) комплексы (см. подразд. 3.3). Естественно, такое деление условно.

Подчеркнем, что лабильность и инертность являются кинетическими характеристиками и, вообще говоря, не имеют отношения к устойчивости — термодинамической характеристике комплекса. Например, комплекс $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ весьма устойчив ($\lg\beta_6 = 35,2$) и весьма инертен, а комплекс $\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$ — малоустойчив ($\lg\beta_2 < 0,5$), но также инертен. В то же время комплексы HgBr_4^{2-} и PtBr_4^{2-} почти не различаются по устойчивости ($\lg\beta_4 = 21,0$ и $20,5$ соответственно), однако комплекс PtBr_4^{2-} намного инертнее, чем HgBr_4^{2-} .

Кинетические характеристики комплексов зависят в первую очередь от природы центрального иона, а также от природы лиганда и условий реакции (температуры, природы растворителя). Комплексы переходных металлов часто более инертны, чем аналогичные комплексы других металлов. Наиболее инертны комплексы Cr(III), Co(III), платиновых металлов (за исключением палладия), а также некоторые низкоспиновые комплексы, например $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Полиядерные комплексы, как правило, гораздо более инертны, чем соответствующие моноядерные. Например, гидроксокомплексы, которые часто являются полиядерными, вступают в реакции медленно. Именно поэтому ионы Fe(III) и особенно Al(III) медленно взаимодействуют с ЭДТК. При титровании этих ионов раствором ЭДТК реакцию необходимо ускорять нагреванием, а для определения алюминия на практике следует использовать только обратное титрование. Хелаты ионов металлов более инертны, чем аналогичные комплексы с монодентатными лигандами (например, комплексы Cu(II) с этилендиамином инертнее, чем с аммиаком).

Скорость комплексообразования имеет большое значение в аналитической химии. Например, при прямом комплексонометрическом титровании реакция определяемого иона с титрантом (а также с индикатором) должна протекать практически мгновенно, иначе индикация конечной точки титрования существенно затрывается.

В некоторых случаях, наоборот, инертность комплексов является благоприятным фактором. Например, интенсивно окрашенные комплексы Co(III) с изомерными 1,2- и 2,1-нитрозофтаолами весьма инертны и не разрушаются даже в сильноокислых средах, в то время как аналогичные комплексы с Ni(II), Cu(II), Fe(III) лабильны и быстро разрушаются при действии HCl. Это позволяет избирательно определять кобальт(III) в присутствии указанных металлов.

5.3.6. Некоторые аналитически важные свойства комплексов

Оптические свойства

Существует множество методов анализа, основанных на оптических свойствах веществ (более подробно см. гл. 11). При определении ионов металлов формой, обладающей требуемыми оптическими свойствами, обычно служат их комплексы.

Кратко рассмотрим, чем обусловлены два важнейших оптических свойства комплексов — способность поглощать свет (окраска) и способность испускать свет под действием внешнего источника энергии (люминесценция).

Окраска комплексов, как и любых других химических частиц, обусловлена особенностями их электронного строения, а именно возможностью переходов валентных электронов между орбиталями, разность энергий которых соответ-

ствует энергиям фотонов видимой области электромагнитного спектра (диапазон длин волн 400—750 нм; см. гл. 10). Молекулярные орбитали комплекса, обуславливающие его окраску, могут быть локализованы преимущественно на центральном атоме или лиганде либо принадлежать всему комплексу в целом. В соответствии с этим различают три основных вида оптических электронных переходов:

- 1) переходы между орбиталями центрального атома ($d-d$, $f-f$);
- 2) переходы между орбиталями лиганда ($\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$);
- 3) переходы с переносом заряда.

$d-d$ и $f-f$ -Переходы. Эти переходы локализованы на центральном атоме и могут реализовываться только в комплексах ионов, имеющих частично заполненные d - или f -орбитали, т. е. переходных элементов, лантаноидов, актиноидов. Такие ионы (например, ионы Cr(III), Ni(II), Cu(II), Nd(III) и др.) окрашены как в виде аквакомплексов, так и в виде комплексов с другими лигандами. Напротив, акваионы Na(I), Ba(II), Al(III), Pb(II), d - и f -орбитали которых не заполнены или заполнены целиком, не окрашены. Наличие или отсутствие окраски акваионов металлов зависит от их степени окисления. Так, аквакомплекс Ti(III) (электронная конфигурация $3d^1$) окрашен в фиолетовый цвет, а Ti(IV) ($3d^0$) бесцветен.

Рассматриваемые переходы относятся к числу запрещенных (маловероятных), поэтому интенсивность окраски соответствующих комплексов весьма мала. Вероятность таких переходов (интенсивность окраски), как и их энергия (цвет), зависят от природы лиганда. Интенсивность окраски комплексов можно существенно повысить, выбирая подходящий лиганд. Например, аммиачные комплексы Cu(II), этилендиаминтетраацетатный комплекс Cr(III) или комплексы лантаноидов с β -дикетонами окрашены значительно интенсивнее, чем соответствующие аквакомплексы. Тем не менее роль таких комплексов в аналитической химии относительно невелика. Их используют главным образом для обнаружения и определения довольно высоких концентраций элементов.

$\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ -Переходы. Данные переходы локализованы на молекулярных орбиталях лигандов. Символами π и π^* обозначают соответственно связывающие и разрыхляющие π -орбитали, n — несвязывающие орбитали атомов (кислорода, азота и т. д.), имеющих свободную электронную пару. Окраска таких комплексов, по существу, обусловлена собственной окраской лигандов. В то же время ион металла, взаимодействуя с лигандом, модифицирует его электронную структуру, поэтому окраска комплекса обычно отличается от окраски свободного лиганда как по цвету, так и по интенсивности. Например, реагент эриохромовый черный Т в свободном состоянии в растворе при pH 8—10 окрашен в голубой цвет, а его комплекс с магнием при тех же условиях — в красный.

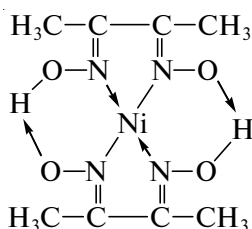
Для того чтобы лиганд в свободном состоянии был окрашен, он должен иметь специфические фрагменты (группировки), называемые *хромоформными*, которые

содержат двойные связи (n -хромоформные группировки: >C=C-C=C< ,

—N=N— и др.) или гетероатомы с неподеленными электронными парами (n -хромоформные). В аналитической практике реагенты с n -хромоформными группировками используют редко, так как $n-\pi^*$ -переходы являются запрещенными и интенсивность возникающей при этом окраски обычно мала. Интенсивность же окраски, вызванной $\pi-\pi^*$ -переходами, может быть весьма значительной, так как эти переходы разрешенные. Комплексы с окрашенными лигандами широко используют в химическом анализе для определения малых концентраций ионов

металлов, в том числе непереходных и других (Ca(II), Al(III) и т.д.), не имеющих собственной окраски.

Переходы с переносом заряда. В этом случае за возникновение окраски ответственны молекулярные орбитали, которые возникают только при образовании комплекса и принадлежат комплексу в целом. Эти орбитали охватывают как π -электронную систему лиганда, так и d -электронную систему центрального атома. Поэтому такие окрашенные комплексы могут образовывать только переходные элементы. Классический пример комплекса, окраска которого обусловлена электронными переходами рассматриваемого типа, — диметилглиоксимат никеля. При образовании этого комплекса возникает единая сопряженная система с участием π -орбиталей диметилглиоксима и d -орбиталей никеля(II):



Переходы с переносом заряда являются разрешенными, и такие комплексы часто интенсивно окрашены. В отличие от комплексов, окраска которых обусловлена собственной окраской лиганда, комплексы с переносом заряда могут быть окрашены, даже если свободный лиганд бесцветен.

Если поглощение света обусловлено переходами валентных электронов из основного состояния в возбужденное, то испускание света (люминесценция) — соответствующими переходами из возбужденного состояния в основное. Поэтому люминесцентные свойства комплексов обусловлены, в принципе, теми же причинами, что и их окраска. Следует иметь в виду, что далеко не каждое окрашенное соединение способно люминесцировать. Люминесценция комплексов обычно бывает вызвана переходами между орбиталями, локализованными либо на центральном ионе (собственная люминесценция), либо на лиганде; для комплексов с переносом заряда люминесценция нехарактерна. Собственной люминесценцией обладают комплексы f -элементов (лантаноидов, актиноидов), а среди d -элементов — комплексы ионов с конфигурацией $d^{10}s^2$ (Tl(I), Pb(II), Bi(III), Sb(III)), d^{10} (Cu(I), Au(I)), d^6 (Ru(II), Os(II)). Для многих из этих элементов методики люминесцентного определения являются одними из самых чувствительных. Из органических лигандов люминесцируют производные 8-гидроксихинолина, полиоксифлавоны, родамины и их комплексы с различными ионами — внутрисферные и внешнесферные.

Окислительно-восстановительные свойства

Введение лигандов в окислительно-восстановительную систему M^{n+}/M^{m+} или M^{n+}/M , в которой один или оба иона металла образуют с этим лигандом комплексы, изменяет стандартный окислительно-восстановительный потенциал E° соответствующей полуреакции (см. подразд. 5.4).

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы системы Fe(III)/Fe(II) в присутствии различных лигандов

Система	E° , В	$\beta_{\text{Fe(II)}}/\beta_{\text{Fe(III)}}$
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	0,77	—
$\text{FeHPO}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	0,22	$4,5 \cdot 10^{-10}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$\text{Fe}(\text{ЭДТА})^- + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{ЭДТА})^{2-}$	0,14	$1,7 \cdot 10^{-11}$
$\text{Fe}(\text{Phen})_3^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$	1,19	$1,6 \cdot 10^7$

Как видно из табл. 5.3, при замене молекул воды лигандами (HPO_4^- , CN^- , ЭДТА), образующими с ионами Fe(III) более устойчивые комплексы, чем с Fe(II), стандартный потенциал полуреакции и окислительная способность ионов Fe(III) уменьшаются, а в случае лигандов (фенантролин — Phen), образующих более устойчивые комплексы с ионами Fe(II), — возрастают.

Изменение стандартного окислительно-восстановительного потенциала при комплексобразовании можно использовать для стабилизации неустойчивых в водных растворах степеней окисления элементов. Классическим примером служит кобальт(III). Аквакомплексы Co(III) окисляют воду до кислорода, тогда как в присутствии лигандов NH_3 , CN^- , NO_2^- , наоборот, ионы Co(II) легко окисляются кислородом воздуха с образованием устойчивых комплексов $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$.

Окислительно-восстановительные системы типа $\text{ML}_n^{j-}/\text{ML}_m^{j-}$ (например, $\text{Fe}(\text{Phen})_3^{3+}/\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}$) представляют собой очень удобные индикаторы для окислительно-восстановительного титрования. Так, интенсивно красный фенантролилат железа(II) при окислении легко переходит в бледно-голубой фенантролилат железа(III).

Летучесть комплексов

Летучими называют соединения, способные испаряться и конденсироваться без изменения состава при умеренной (ниже 700—800 К) температуре. Признаки летучести — это возможность сублимации (возгонки) вещества; наличие в масс-спектре полос, отвечающих молекулярным соединениям.

Летучие соединения металлов можно подразделить на несколько классов:

- 1) комплексы с монодентатными σ -донорными лигандами (галогениды HgI_2 , AsCl_3 , UF_6);
- 2) борогидриды ($\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$);
- 3) хелаты (β -дикетонаты и их производные, диалкилдитиокарбаминаты, некоторые комплексы с макроциклическими лигандами);
- 4) безводные нитраты, перхлораты;
- 5) комплексы с лигандами π -акцепторного типа (циклопентадиенильные комплексы $\text{Eu}(\text{Cp})_2$, $\text{Ln}(\text{Cp})_3$, $\text{U}(\text{Cp})_3\text{Cl}$, где Cp — циклопентадиенил);

б) смешанолигандные комплексы $(Th(Dpm)_3NO_3, Ln(Hfa)_3 \cdot 2Tbf, Th(Tta)_4 \cdot Tbf,$ где Dpm — дивалоилметан; Hfa — гексафторацетон; Tta — теноилтрифторацетон; Tbf — трибутилфосфат).

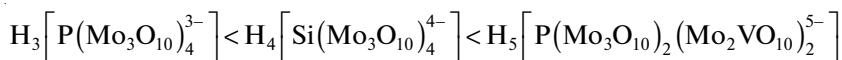
Наиболее летучи соединения, имеющие молекулярное строение с отчетливо выраженным ковалентным характером химической связи и формально нулевой степенью окисления металла, или, например, соединения многовалентных металлов в высшей степени окисления, в которых полностью экранирован центральный ион металла. Наибольшим разнообразием летучих соединений характеризуются d - и p -элементы, наименьшим — тяжелые щелочные и щелочноземельные металлы. Таким образом, летучесть того или иного соединения тесно связана с его химическим строением. Летучие комплексные соединения используют в газовой хроматографии, масс-спектрометрическом анализе, для разделения и концентрирования сублимацией.

Растворимость комплексов

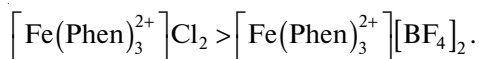
Растворимость веществ, в том числе комплексных соединений, определяется соотношением свободных энергий образования ими кристаллической решетки и сольватации. И та, и другая энергия зависят от строения вещества и природы растворителя. В целом справедливо правило: подобное растворяется в подобном.

Так, в высокополярных растворителях (в воде) растворимость комплексов уменьшается в ряду: заряженные комплексы \gg незаряженные гидрофильные комплексы $>$ незаряженные гидрофобные комплексы. Для органических неполярных растворителей ряд растворимости обратный.

Для заряженных комплексов (включая ионные ассоциаты) растворимость в воде, как правило, возрастает с увеличением заряда иона, например:



и уменьшается с увеличением размера иона:



Для незаряженных комплексов растворимость существенно зависит от соотношения гидрофильных и гидрофобных фрагментов в молекуле. Так, среди хелатов растворимость в воде, как правило, ниже для координационно насыщенных соединений, т. е. таких, в которых все координационные места центрального атома заняты хелатообразующим реагентом. Например, среди комплексов $Ni(II), Fe(II), Cu(II), Co(II)$ с диметилглиоксимом ($L = H_2Dm$) состава $M : L = 1 : 2$ растворимость в воде диметилглиоксимата никеля(II) значительно ниже, чем остальных. Причина состоит в том, что ионы никеля(II) с этим реагентом образуют координационно насыщенный плоский квадратный комплекс с координационным числом 4 состава $Ni(HDm)_2$, а ионы $Fe(II), Cu(II), Co(II)$ — координационно ненасыщенные октаэдрические комплексы $M(HDm)_2(H_2O)_2$. Однако если органическая часть лиганда достаточно велика, гидрофобна и может блокировать гидрофильные группы, то и координационно ненасыщенные комплексы могут быть ограниченно растворимы в воде. Например, растворимость в воде большинства координационно ненасыщенных гидрофобных 8-гидроксихинолинов (HL)

При этом число отдаваемых электронов должно быть равно числу принимаемых электронов.

Способность отдавать и принимать электроны у разных атомов различна. Для оценки этой способности могут служить константы равновесия реакций, приведенных выше:

$$K_1^0 = \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_e^n}, \quad K_2^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2} a_e^n}, \quad K_3^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}$$

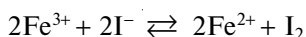
где a_{Ox_1} , a_{Ox_2} , a_{Red_1} , a_{Red_2} — активности соответствующих окисленных и восстановленных форм; a_e — активность сольватированных электронов.

Поскольку первая и вторая реакции неосуществимы по отдельности, найти значения K_1^0 , K_2^0 невозможно, в то время как K_3^0 имеет вполне конкретное значение.

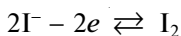
Очевидна аналогия между окислительно-восстановительными и кислотно-основными реакциями, только в первом случае переносится электрон, а во втором — протон. Так же как и при оценке силы кислот и оснований, константа равновесия полной реакции отражает лишь относительную силу окислителя или восстановителя.

Более удобной для оценки окислительно-восстановительной способности системы оказалась другая термодинамическая величина — потенциал. Это связано с уникальной особенностью реакций данного типа: полуреакции окисления и восстановления можно разделить в пространстве, поскольку при переносе электронов возникает электрический ток. Следовательно, энергию химической реакции можно преобразовать в электрическую энергию. На практике такое преобразование осуществляется в гальваническом элементе.

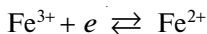
Рассмотрим реакцию между ионами Fe^{3+} и I^- (сольватные оболочки не указываем):



При сливании растворов хлорида железа(III) и иодида калия выделяется иод до установления равновесия. Можно поступить иначе: представим реакцию в виде полуреакции окисления



и полуреакции восстановления



и разделим их в пространстве. Для этого в один сосуд поместим раствор FeCl_3 , в другой — раствор KI . Соединим оба раствора металлическим проводником (опустим в растворы платиновые пластинки, инертные к компонентам растворов, и соединим их металлическим проводником). Для замыкания электрической цепи воспользуемся солевым мостиком — U-образной трубкой, которая заполнена насыщенным раствором электролита (обычно хлорида калия), обладающим ионной проводимостью (рис. 5.5). По внешнему проводнику пойдет поток электронов от I^- к Fe^{3+} , и в сосуде с KI будет выделяться иод до тех пор, пока не установится равновесие. Платиновые пластинки выполняют функции электродов.

Возможность пространственного разделения полуреакций окисления и восстановления позволяет количественно описывать окислительно-восстановительные

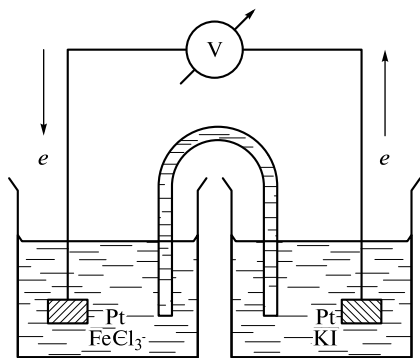


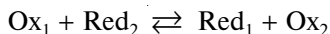
Рис. 5.5. Гальванический элемент

реакции, используя не константу равновесия, а электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента — потенциал. На электрохимическое превращение одного моля вещества затрачивается работа

$$A = nFE,$$

где n — число электронов; F — постоянная Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл · моль⁻¹); E — ЭДС гальванического элемента.

Для самопроизвольной реакции



эта работа есть энергия Гиббса:

$$A = -\Delta G = nFE$$

(отрицательный знак указывает на самопроизвольность процесса).

Зная, что

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K^0,$$

получаем

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}$$

или

$$E = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}.$$

При активностях всех компонентов, равных 1 моль · л⁻¹, второе слагаемое равно нулю и

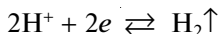
$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF}.$$

Величина E° — стандартная характеристика ячейки.

В принципе, можно было бы измерить ЭДС гальванических элементов, помещая в сосуды компоненты разных полуреакций. Однако удобнее измерить ЭДС, поместив в один из сосудов компоненты какой-либо одной полуреакции, приняв ее за «точку отсчета», т.е. оценить относительные потенциалы (опять прослеживается аналогия с кислотно-основными реакциями, где сила всех протолитов оценивается в каком-либо одном растворителе).

Целесообразно делать такие оценки при стандартных условиях, т.е. при определенных значениях температуры, давления и активностях компонентов, равных единице. В качестве «точки отсчета» подойдет не любая полуреакция. Стандартная полуреакция и электрод, созданный на ее основе, должны отвечать нескольким требованиям: реакция должна быть обратимой; электрод с постоянным и воспроизводимым потенциалом должен иметь простую конструкцию. В качестве такового принят *стандартный водородный электрод* (СВЭ). Он состоит из платиновой пластинки, покрытой слоем мелкодисперсной платины (платиновой

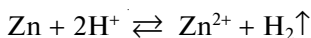
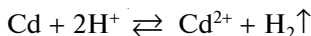
черни), погруженной в сосуд, который заполнен соляной (или серной) кислотой, при этом $a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через сосуд пропускают водород под давлением 1 атм (рис. 5.6). В этом случае потенциал полуреакции



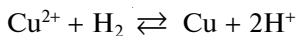
принят равным нулю при любой температуре.

На практике для измерения потенциалов чаще всего используют другие электроды сравнения — хлоридсеребряный и насыщенный каломельный (см. гл. 9). Потенциалы этих электродов измерены с большой точностью относительно стандартного водородного электрода.

Для измерения потенциала полуреакции нужно составить гальванический элемент из водородного электрода и электрода, на котором протекает изучаемая полуреакция. При замкнутой цепи значения потенциалов будут самые разные, мало того, в одних случаях стрелка измерительного прибора (вольтметра) будет отклоняться в одну сторону, в других — в другую. Это значит, что в одних случаях протекает реакция восстановления ионов H^+ , в других — окисления H_2 . Например, если измерять потенциал E гальванического элемента, изображенного на рис. 5.5, помещая в один из сосудов разные системы M^{n+}/M ($a_{\text{M}^{n+}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), то получим такие значения потенциала: $E(\text{CdSO}_4/\text{Cd}) = 0,4 \text{ В}$; $E(\text{ZnSO}_4/\text{Zn}) = 0,8 \text{ В}$; $E(\text{CuSO}_4/\text{Cu}) = 0,3 \text{ В}$. В последнем случае стрелка отклоняется в противоположную сторону, т. е. в первых двух ячейках протекают реакции



в третьей



Значит, кадмий и цинк — более сильные восстановители, чем водород H_2 , а медь — менее сильный. Очевидно, чтобы оценить относительную окислительно-восстановительную способность, нужно присписать измеряемым потенциалам знак. Каким же будет этот знак? Соглашение о знаках было принято в 1953 г. на конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии (International Union of Pure and Applied Chemistry — IUPAC). Условились присписывать потенциалу тот знак, который имеет электрод в паре с СВЭ. Если в этом случае самопроизвольно протекает реакция восстановления, т. е. электрод имеет положительный знак, то потенциалу присписывают знак «+», и, наоборот, если самопроизвольно идет окисление, то присписывают знак «-».

Следовательно, потенциал системы Cu^{2+}/Cu будет равен $+0,3 \text{ В}$, так как полуреакция восстановления $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^0$ в паре с СВЭ протекает самопроизвольно, а потенциалы систем Cd^{2+}/Cd и Zn^{2+}/Zn будут равны $-0,4$ и

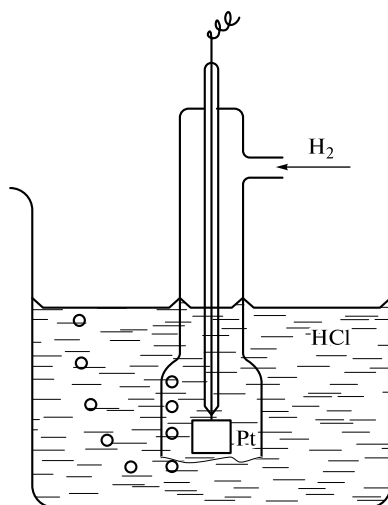


Рис. 5.6. Водородный электрод

-0,8 В соответственно, так как самопроизвольно в паре с СВЭ протекают реакции окисления.

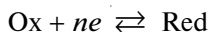
В любом случае полуреакцию, соответствующую определенному потенциалу, следует записывать в форме реакции восстановления.

Знак стандартного потенциала указывает, самопроизвольно или нет протекает реакция восстановления в паре с СВЭ*. Чем выше значение $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$, тем более сильным окислителем является форма Ox и тем более слабым восстановителем оказывается форма Red.

Стандартные потенциалы большого числа окислительно-восстановительных пар измерены и приведены в справочниках. Однако значения $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ можно рассчитать из термодинамических данных, относящихся к окислительно-восстановительным реакциям; многие справочные данные получены именно таким образом.

5.4.2. Уравнение Нернста

Электродный потенциал (относительно СВЭ) полуреакции зависит от активностей окисленной и восстановленной форм. Для обратимой окислительно-восстановительной полуреакции



эта зависимость выражается *уравнением Нернста*:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (5.25)$$

где $E_{\text{Ox/Red}}$ — равновесный электродный потенциал, В; $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ}$ — стандартный электродный потенциал полуреакции (потенциал полуреакции при $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), В; R — универсальная (молярная) газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T — абсолютная температура, К; n — число электронов; F — постоянная Фарадея, равная $9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; a_{Ox} , a_{Red} — активность соответственно окисленной и восстановленной формы, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Часто постоянные величины объединяют в одну константу, а натуральный логарифм заменяют десятичным. Тогда при температуре 298 К (25 °С) получим

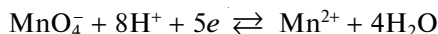
$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Если компоненты реакции находятся в стандартном состоянии (твердые вещества, газы при давлении 1 атм), их можно исключить из уравнения Нернста, поскольку их активности равны $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Активности компонентов следует возвести в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

* Поскольку до принятия соглашения о знаках существовало две системы (европейская, которая совпадает с принятой ИУРАС, и американская, согласно которой при записи уравнения реакции в форме окисления знак изменяли), в литературе могут встретиться разночтения. В сомнительных случаях следует иметь в виду, что потенциалы сильных окислителей (Cl_2 , I_2 , KMnO_4 , Fe^{3+}) всегда положительные, потенциалы многих металлов (сильных восстановителей) — отрицательные.

Таким образом, *стандартный электродный потенциал* — это равновесный электродный потенциал полуреакции при активностях всех участвующих в равновесии частиц, равных 1 моль · л⁻¹.

Например, для полуреакции



имеем

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}},$$

$$E = E^\circ \text{ при } a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = a_{\text{H}^+} = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Стандартный потенциал зависит только от температуры, давления и природы растворителя.

На практике удобнее пользоваться концентрациями, а не активностями. В этом случае уравнение Нернста можно записать, используя общие концентрации окисленной C_{Ox} и восстановленной C_{Red} форм. Поскольку $a = \gamma \alpha C$, уравнение Нернста приобретает вид

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}}, \quad (5.26)$$

где

$$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ'} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Red}}}.$$

Величину $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ'}$ называют *формальным электродным потенциалом* полуреакции.

Формальный электродный потенциал равен равновесному электродному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 моль · л⁻¹, и заданных концентрациях всех других веществ, присутствующих в системе.

Например, для рассмотренной выше полуреакции получим

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ'} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-} \alpha_{\text{MnO}_4^-}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}} \alpha_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}^+]^8.$$

Таким образом, формальный электродный потенциал в отличие от стандартного зависит от ионной силы, глубины протекания конкурирующих реакций и концентраций частиц, не являющихся окисленной или восстановленной формой, но принимающих участие в полуреакции (в данном примере — ионов H⁺).

Поскольку коэффициенты α , входящие в выражение для формального электродного потенциала, связаны с константами конкурирующих реакций, измерение значений $E^{\circ'}$ при разных условиях — один из методов определения констант устойчивости комплексов, произведений растворимости.

Значения $E^{\circ'}$ зависят от ионной силы практически линейно (рис. 5.7). Это позволяет находить стандартные электродные потенциалы экстраполяцией ЭДС гальванических элементов, измеренных при разных ионных силах, к значению $I = 0$. Поскольку значения $E^{\circ'}$ зависят от коэффициентов активности, измерение

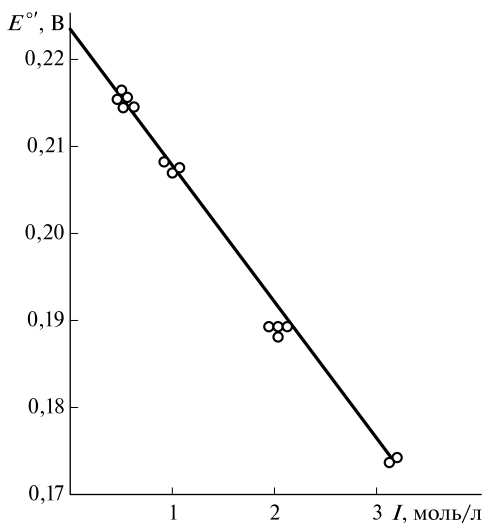


Рис. 5.7. Влияние ионной силы на потенциал хлоридсеребряного электрода

ЭДС позволяет определять последние (это один из самых точных методов определения коэффициентов активности электролитов).

Как правило, влияние побочных реакций сказывается на значениях потенциалов гораздо сильнее, чем ионной силы. Поэтому при расчетах потенциалов влиянием ионной силы часто пренебрегают и вместо активностей используют равновесные концентрации. Все последующие примеры записаны и рассчитаны с использованием этого допущения.

Сходство кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций заметно и при сравнении уравнений, связывающих рН или E с концентрациями участников реакций:

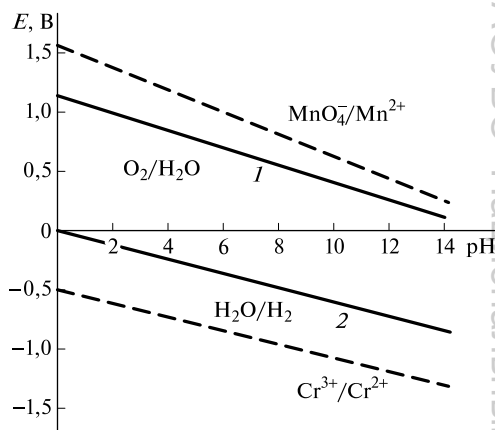
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

В обоих случаях к стандартной величине прибавляется член, содержащий отношение концентраций сопряженных форм. Только в случае потенциала E логарифмический член $\lg\{[\text{Ox}]/[\text{Red}]\}$ умножается на множитель, выраженный в единицах потенциала (В), а в случае рН — логарифмический член и рН безразмерны. Растворы сопряженных кислот и оснований обладают буферным действием — сопротивляемостью изменению рН при изменениях в системе. Точно так же растворы, содержащие Ox- и Red-формы вещества, обладают сопротивляемостью к изменению потенциала. При добавлении к такому раствору окислителя или восстановителя соответственно Red- или Ox-форма реагирует с ним, при этом изменение потенциала будет небольшим.

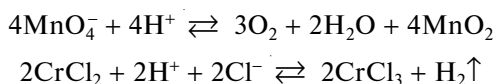
Амфотерные растворители нивелируют силу кислот и оснований до ионилиония и лиата. Однако в окислительно-восстановительных системах аналогичное явление наблюдается не столь явно. Казалось бы, в воде окислители с потенциалом $E^\circ > 1,23$ В ($E^\circ = 1,23$ В — это потенциал полуреакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$) и восстановители с $E^\circ < 0$ В ($E^\circ = 0$ В — это потенциал полуреакции $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$) не должны существовать (рис. 5.8). В отличие от большинства реакций с переносом протона реакции с переносом электрона могут протекать мед-

Рис. 5.8. Область термодинамической устойчивости окислителей и восстановителей (ограничена сплошными линиями):

1 — отвечает полуреакции $O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$; $E^\circ = 1,23$ В; 2 — полуреакции $2H^+ + 2e = H_2$; $E^\circ = 0$ В



ленно, и нивелирование до полуреакций окисления и восстановления растворителя не происходит. Поэтому в водных растворах возможно существование сильных окислителей (MnO_4^-) и сильных восстановителей (Cr^{2+}). Так, реакции



протекают крайне медленно. Вследствие кинетической заторможенности в растворах существуют такие окислители и восстановители, как V^{2+} , VO^+ , H_2O_2 . Все системы с $E^\circ > 1,23$ В и $E^\circ < 0$ В неустойчивы.

В неводных растворителях область устойчивости соединений, конечно, меняется. Величина ΔG° реакции определяется энергией ионизации (отрыва электрона) и энергией сольватации ионов или молекул. От относительного вклада того и другого вида энергии зависит окислительно-восстановительная способность веществ. Влияние неводных растворителей на редокс-системы пока недостаточно изучено.

5.4.3. Влияние химических взаимодействий на электродный потенциал

Обсудим более подробно влияние на электродный потенциал системы реагентов, которые взаимодействуют с окисленной или восстановленной формой. Такие взаимодействия фактически приводят к созданию новых редокс-систем, что широко используется в аналитической химии для управления реакциями.

Влияние pH. Часто протекание окислительно-восстановительных реакций зависит от pH системы. Кроме того, ионы водорода могут протонировать Ox- или Red-форму, если последняя является акцептором протонов. Например, при восстановлении арсенат-ионов в зависимости от pH ионы протонируются, образуя новые редокс-пары (табл. 5.4).

Во всех случаях концентрация ионов водорода входит в уравнение Нернста:

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

Восстановление арсенат-ионов в зависимости от pH раствора

Процесс	pH	E° , В
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	< 2,3	0,56
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,3—4,4	0,66
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,4—9,2	0,88
$\text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	9,2	0,61
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	> 10	-0,71

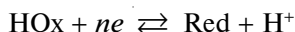
Например, для реакции восстановления ионов MnO_4^- уравнение Нернста имеет вид

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ + \frac{0,059}{5} \lg[\text{H}^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

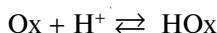
для реакции восстановления H_3AsO_4

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3} = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3}^\circ + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}.$$

Стандартный электродный потенциал этих реакций равен потенциалу при активностях всех компонентов, равных 1 моль · л⁻¹, в том числе и при $a_{\text{H}^+} = 1$ моль · л⁻¹. Стандартные электродные потенциалы всех реакций восстановления ионов As(V), приведенные в табл. 5.4, связаны между собой через константы кислотности (или константы протонирования). Действительно, полуреакцию



можно представить как сочетание реакции восстановления $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ и реакции протонирования



с соответствующими значениями стандартного электродного потенциала $E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ$ и константы кислотности

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{Ox}]}{[\text{HOx}]}.$$

Из выражения для константы кислотности находим

$$[\text{Ox}] = K_a \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]}$$

Подставим полученное выражение для $[\text{Ox}]$ в уравнение Нернста:

$$E_{\text{HOx}/\text{Red}} = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_a [\text{HOx}]}{[\text{H}^+][\text{Red}]} =$$

$$= E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg K_a + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{HOx}]}{[\text{Red}]}.$$

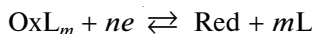
При активностях всех компонентов, равных 1 моль · л⁻¹, электродный потенциал пары HOx/Red является стандартным электродным потенциалом:

$$E_{\text{HOx/Red}}^{\circ} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg K_a.$$

Формальный потенциал этой пары равен

$$E_{\text{HOx/Red}}^{\circ'} = E_{\text{HOx/Red}}^{\circ} + 0,059 \frac{\text{pH}}{n}.$$

Влияние комплексообразования. Окисленная или восстановленная форма системы (или обе формы) может связываться в комплекс. Пусть в комплекс связана окисленная форма:



Концентрация лиганда L будет входить в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} &= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}][\text{L}]^m} = \\ &= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]} \end{aligned} \quad (5.27)$$

При концентрациях [OxL_m] и [Red], равных 1 моль · л⁻¹, получаем выражение для формального электродного потенциала:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{\circ'} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m}.$$

Стандартные электродные потенциалы систем OxL_m/Red и Ox/Red связаны между собой через общую константу устойчивости комплекса β_m. Подставив в уравнение Нернста для полуреакции Ox + ne ⇌ Red выражение для [Ox] из соотношения для общей константы устойчивости комплекса

$$\beta_m = \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Ox}][\text{L}]^m},$$

получим

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{\beta_m [\text{L}]^m [\text{Red}]},$$

после преобразования имеем

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}.$$

Здесь

$$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{\circ}.$$

Аналогично при связывании в комплекс восстановленной формы:

$$E_{\text{Ox/RedL}_m} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \beta_m + \frac{0,059}{n} \lg [L]^m + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{RedL}_m]}. \quad (5.28)$$

Здесь

$$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \beta_m = E_{\text{Ox/RedL}_m}^{\circ}.$$

Таким образом, связывание в комплекс окисленной формы понижает стандартный электродный потенциал системы, а восстановленной — повышает.

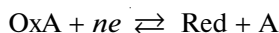
Если в растворе присутствует несколько комплексов окисленной и восстановленной форм, то уравнение Нернста приобретает вид

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{Ox}}}{C_{\text{Red}}},$$

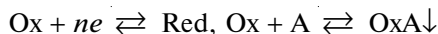
где

$$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ'} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}.$$

Влияние образования малорастворимых соединений. Окисленная или восстановленная форма (или обе формы) системы может быть малорастворима. Используем прием разделения реакции, в которой окисленная форма — осадок OxA:



на две реакции



Константа равновесия последней реакции описывается следующим выражением: $K_s = [\text{Ox}][\text{A}]$.

После преобразований получаем

$$E_{\text{OxA/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg K_s + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{Red}][\text{A}]}. \quad (5.29)$$

Здесь

$$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg K_s = E_{\text{OxA/Red}}^{\circ}, \quad E_{\text{OxA/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{A}]} = E_{\text{OxA/Red}}^{\circ'}. \quad (5.30)$$

Аналогично, если восстановленная форма малорастворима, то

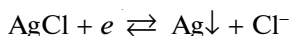
$$E_{\text{Ox/RedA}} = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_s} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Ox}][\text{A}]. \quad (5.31)$$

Здесь

$$E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_s} = E_{\text{Ox/RedA}}^{\circ},$$

$$E_{\text{Ox/RedA}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{A}] = E_{\text{Ox/RedA}}^{\circ'}. \quad (5.32)$$

Если обе формы — твердые соединения, то потенциал есть функция концентрации компонента А. Например, в системе, состоящей из металлического серебра, покрытого хлоридом серебра(I) и погруженного в раствор хлорида калия, протекает полуреакция:

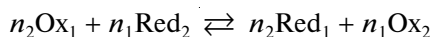


$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}.$$

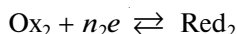
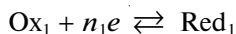
Образование малорастворимого соединения с участием окисленной формы понижает стандартный электродный потенциал системы, а с участием восстановленной формы — повышает.

5.4.4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



состоящую из полуреакций



Термодинамическая константа равновесия этой реакции описывается соотношением

$$K^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_2} a_{\text{Red}_1}^{n_1}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} a_{\text{Red}_2}^{n_1}}.$$

В состоянии равновесия потенциалы полуреакций равны:

$$E_1^{\circ} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} = E_2^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}.$$

Преобразовав это равенство, получим

$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_1} a_{\text{Red}_1}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} a_{\text{Red}_2}^{n_1}} = \frac{0,059}{n} \lg K^0,$$

тогда

$$\lg K^0 = \frac{n \Delta E^{\circ}}{0,059}, \quad (5.33)$$

где n — общее число электронов, передаваемых от формы Ox_1 к Red_2 , в соответствии с уравнением реакции; $\Delta E^{\circ} = E_1^{\circ} - E_2^{\circ}$.

Если вместо стандартных электродных потенциалов использовать формальные электродные потенциалы, то получим условную константу равновесия:

$$\lg K' = \frac{n\Delta E^{\circ'}}{0,059}. \quad (5.34)$$

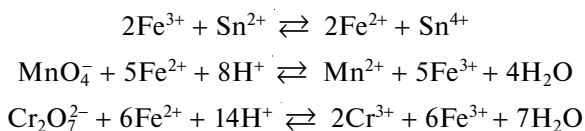
Константа равновесия (5.34) определяет направление и глубину протекания окислительно-восстановительной реакции в заданных условиях. Положительное значение $\lg K'$ указывает на протекание реакции слева направо. Отрицательное значение $\lg K'$ свидетельствует о невозможности протекания реакции справа налево. Если считать количественным протекание реакции на 99,9 %, то значение $\Delta E^{\circ'}$ должно быть больше 0,3 В.

В общем случае для определения направления реакции из значения $E^{\circ'}$ предполагаемого окислителя следует вычесть значение $E^{\circ'}$ предполагаемого восстановителя. Если $\Delta E^{\circ'} > 0$, то реакция протекает слева направо, и, наоборот, если $\Delta E^{\circ'} < 0$, то реакция не идет или протекает в другом направлении.

5.4.5. Механизм окислительно-восстановительных реакций

Многие окислительно-восстановительные реакции протекают медленно. Степени окисления атомов молекул веществ могут изменяться как в результате прямого переноса электронов от восстановителя к окислителю, так и в результате переноса атомов или групп атомов (при этом перенос положительно заряженного атома или группы атомов эквивалентен отдаче электронов, перенос отрицательно заряженных частиц — присоединению электронов). Непосредственный перенос электрона осуществляется за $\sim 10^{-15}$ с. Ядра атомов за такое время не успевают переместиться, т. е. при самом акте передачи электрона структура частиц вещества не изменяется.

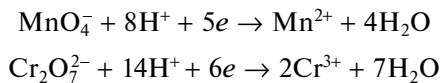
В большинстве реакций за одну элементарную стадию происходит перенос только одного электрона. При этом могут образоваться промежуточные продукты с неустойчивой степенью окисления. Реакции, в которых передается более двух электронов, всегда многостадийны. Многостадийны также все некомплементарные реакции (см. гл. 4), в которых в каждой из полуреакций переносится разное число электронов:



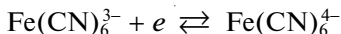
Многостадийные реакции часто протекают медленно и необратимо. Аналитику важно знать, какие окислительно-восстановительные полуреакции обратимы, какие — нет, поскольку уравнение Нернста, строго говоря, справедливо только для обратимых систем. Чтобы определить, является ли полуреакция обратимой, существуют два простых правила.

1. Все полуреакции, в которых передается более двух электронов, необратимы.
2. Полуреакции, сопровождающиеся глубокой структурной перестройкой реагирующих частиц, также необратимы.

Например, необратимы полуреакции



обратима полуреакция

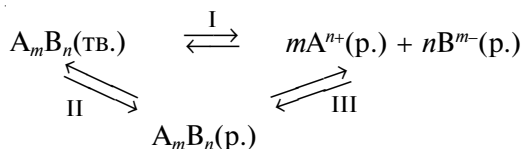


Для ускорения реакций используют несколько приемов, один из них — введение катализаторов. Классический пример — ускорение окисления ионов Mn(II), Cr(III) персульфат-ионами в присутствии ионов Ag⁺ (см. гл. 3).

5.5. Реакции образования малорастворимых соединений

5.5.1. Произведение растворимости

Упрощенно равновесия между малорастворимым соединением A_mB_n и его насыщенным раствором можно представить в виде схемы:



Здесь и далее символом (тв.) обозначено твердое состояние соединения, (р.) — состояние в растворе.

Для соединений, кристаллическая решетка которых состоит из ионов (BaSO_4 , CaC_2O_4), преобладает процесс I, для соединений с молекулярной решеткой ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, Hg_2Cl_2) — процесс II.

Термодинамическая константа равновесия процесса I (равновесия между малорастворимым соединением A_mB_n и его ионами в растворе) называется термодинамическим *произведением растворимости* K_s^0 :

$$K_s^0 = a_A^m a_B^n. \quad (5.35)$$

Выражение (5.35) записано с учетом того, что активность чистого твердого вещества A_mB_n равна 1 моль · л⁻¹ (см. гл. 4). Из выражения (5.35) следует *правило произведения растворимости*: произведение активностей ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, в насыщенном растворе малорастворимого электролита есть величина постоянная для данного растворителя и для данных значений температуры и давления. Это правило справедливо как для сильных, так и для слабых электролитов, как для идеальных, так и для реальных систем. В реальных системах, однако, вместо активностей удобнее использовать концентрации. Соответственно вместо термодинамического произведения растворимости K_s^0 используют концентрационные произведения растворимостей:

• реальное концентрационное произведение растворимости ($I \neq 0$, побочные реакции отсутствуют):

$$K_s = [A]^m [B]^n; \quad (5.36)$$

• условное концентрационное произведение растворимости (протекают побочные реакции):

$$K'_s = C_A^m C_B^n. \quad (5.37)$$

Связь между произведениями растворимости можно выразить формулами:

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n}, \quad (5.38)$$

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_s^0}{\alpha_A^m \alpha_B^n \gamma_A^m \gamma_B^n}. \quad (5.39)$$

5.5.2. Растворимость

Растворимостью называют общую концентрацию вещества в его насыщенном растворе. Таким образом, растворимость складывается из концентраций всех форм, в которых данное вещество присутствует в растворе. Такими формами могут быть сольватированные ионы A^{n+} и B^{m-} , продукты их побочных реакций и разнообразные ассоциаты, включая нейтральные молекулы $A_m B_n$.

Например, в насыщенном водном растворе $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ могут существовать частицы $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe(H_2O)_3(OH)_3$, $Fe_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ и многие другие.

Сначала рассмотрим случай, когда в растворе находятся лишь ионы осадка и, возможно, продукты их побочных реакций.

При растворении вещества $A_m B_n$ в отсутствие избытка одного из одноименных ионов (A^{n+} или B^{m-}) его ионы переходят в раствор в стехиометрических количествах: если в один литр раствора перешло s молей вещества $A_m B_n$, то общие концентрации ионов A^{n+} и B^{m-} составляют соответственно ms и ns молей на литр. Подставляя эти величины в уравнение (5.37), получаем

$$K'_s = (ms)^m (ns)^n. \quad (5.40)$$

Тогда ионная растворимость равна

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K'_s}{m^m n^n}}. \quad (5.41)$$

В присутствии избытка одноименных ионов (например, ионов A^{n+}) имеем

$$ns = C_B, \quad s = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K'_s}{C_A^m}}. \quad (5.42)$$

Аналогично в присутствии избытка ионов B^{m-} получим

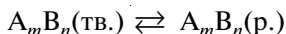
$$s = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K'_s}{C_B^n}}. \quad (5.43)$$

Формулы (5.41) — (5.43) справедливы для расчета ионной растворимости любых реальных систем. Условные произведения растворимости, входящие в эти

формулы, следует предварительно рассчитать на основании справочных термодинамических констант K_s^0 по формуле (5.39). Если в системе не протекают побочные реакции ($\alpha_A = \alpha_B = 1$), то вместо K_s' достаточно рассчитать реальное произведение растворимости K_s по формуле (5.38), а вместо общих концентраций C_A и C_B можно использовать равновесные концентрации одноименных ионов [A] и [B]. Если к тому же ионная сила раствора весьма мала и $\gamma_A = \gamma_B = 1$, то можно использовать непосредственно справочное значение K_s^0 .

Составляющую растворимости, обусловленную наличием нейтральных молекул A_mB_n , называют *молекулярной растворимостью* s_0 .

Рассмотрим равновесие



Из выражения для константы равновесия этого процесса

$$K_0 = [A_mB_n(\text{р.})] = s_0 \quad (5.44)$$

следует, что молекулярная растворимость для данных значений температуры, давления и данного растворителя есть величина постоянная, не зависящая (в отличие от ионной растворимости) от концентрации одноименных ионов.

Значения молекулярной растворимости s_0 редко приводят в справочниках. Однако их можно легко рассчитать из справочных значений произведений растворимости соответствующих электролитов и констант устойчивости (для малорастворимых комплексных соединений) или констант кислотной диссоциации (для малорастворимых кислот). Так, для малорастворимого комплекса состава АВ имеем

$$\beta = \frac{[AB]}{[A][B]}, \quad K_s = [A][B],$$

тогда

$$s_0 = \beta K_s. \quad (5.45)$$

Аналогично для малорастворимых кислот НА:

$$s_0 = \frac{K_s}{K_a}. \quad (5.46)$$

В отсутствие избытка одноименных ионов для расчета общей растворимости s к растворимости, рассчитанной по формуле (5.41), следует прибавить молекулярную растворимость. Так, для электролита АВ в отсутствие побочных реакций и избытка одноименных ионов имеем

$$s = \sqrt{K_s} + s_0.$$

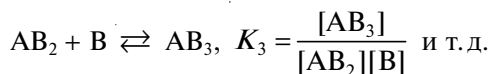
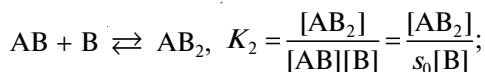
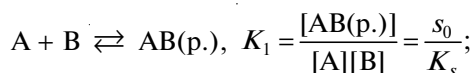
Относительный вклад молекулярной растворимости зависит от природы соединения. Для малорастворимых сильных электролитов $\sqrt{K_s} \gg s_0$, для малорастворимых очень слабых электролитов $s_0 \gg \sqrt{K_s}$. В присутствии избытка одноименных ионов ионная растворимость, в соответствии с уравнениями (5.42), (5.43), уменьшается. В этих случаях вклад молекулярной растворимости часто становится заметен даже для достаточно сильных электролитов.

Ионы, входящие в состав малорастворимого соединения, могут в растворе образовывать сложные ассоциаты. Растворимость рассчитывают с учетом всех форм, присутствующих в растворе.

Пусть осадок АВ образует с избытком реагента В комплексные формы АВ₂, АВ₃ и т. д. (заряды не указываем, так как они могут быть разными в зависимости от заряда ионов А и В). Растворимость осадка равна сумме концентраций всех форм, содержащих ион А:

$$s = [A] + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots + [AB_n]. \quad (5.47)$$

Концентрация иона А в растворе определяется из выражения для произведения растворимости K_s . Концентрация молекул АВ — это молекулярная растворимость соединения s_0 . Для последовательных реакций комплексообразования можно написать выражения констант равновесия:



Подставляя в соотношение (5.47) выражения для [AB₂], [AB₃], ... из соответствующих констант, получаем

$$\begin{aligned} s &= \frac{K_s}{[B]} + s_0 + s_0 K_2 [B] + s_0 K_2 K_3 [B]^2 + \dots = \\ &= \frac{K_s}{[B]} + K_1 K_s + K_1 K_2 K_s [B] + K_1 K_2 K_3 K_s [B]^2 + \dots = \\ &= K_s \left(\frac{1}{[B]} + \beta_1 + \beta_2 [B] + \beta_3 [B]^2 + \dots \right) \end{aligned}$$

или в общем виде

$$s = \frac{K_s}{[B]} + K_s \sum_{i=1}^n \beta_i [B]^{i-1}. \quad (5.48)$$

Например, если образуются комплексы, содержащие не более двух лигандов, имеем

$$s = \frac{K_s}{[B]} + s_0 + K_s \beta_2 [B].$$

В качестве примера рассчитаем общую концентрацию малорастворимого сильного электролита Ва(ИО₃)₂ в насыщенном водном растворе:

$$s = [Ba^{2+}] = \frac{1}{2} [IO_3^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

В данном случае можно принять ионную силу равной нулю и пренебречь конкурирующими реакциями, поскольку ионы Va^{2+} и IO_3^- слабо сольватируются и не образуют ионных пар. Таким образом, оправдано использование термодинамической константы.

Рассчитаем растворимость в воде хлорида серебра(I). В насыщенном водном растворе малорастворимого соединения $AgCl$ ионы осадка образуют комплекс $AgCl$ ($\beta_{AgCl} = 5,0 \cdot 10^2$), поэтому

$$s = [AgCl] + [Ag^+] = [AgCl] + [Cl^-] = s_0 + \sqrt{K_s^0}.$$

Находим s_0 :

$$s_0 = K_s^0 \beta_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 5,0 \cdot 10^2 = 9,0 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1},$$

$$s = 9 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 9 \cdot 10^{-8} + 1,3 \cdot 10^{-5} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Как видно, образованием комплекса можно пренебречь.

5.5.3. Факторы, влияющие на растворимость

Влияние одноименных ионов. Как следует из формул (5.42), (5.43), при увеличении концентрации одноименных ионов растворимость уменьшается. Это явление называют *эффектом одноименных ионов*; им широко пользуются в гравиметрическом анализе для количественного осаждения малорастворимых соединений. Однако при очень большом избытке одноименных ионов может наблюдаться повышение растворимости осадка, во-первых, вследствие солевого эффекта (см. далее), во-вторых, из-за химических взаимодействий с образованием растворимых комплексных соединений (см. уравнение (5.48)). В качестве примера на рис. 5.9 приведены зависимости растворимости хлорида серебра(I) от концентраций одноименных ионов Ag^+ и Cl^- .

При увеличении концентрации ионов Cl^- растворимость хлорида серебра(I) сначала уменьшается, а затем резко возрастает вследствие образования растворимого комплекса $AgCl_2^-$. При увеличении концентрации ионов Ag^+ растворимые комплексы не образуются, и растворимость осадка закономерно уменьшается. Однако при очень высоких концентрациях ионов Ag^+ наблюдается некоторое увеличение растворимости, связанное с ростом ионной силы раствора и, соответственно, уменьшением реального произведения растворимости K_s (см. уравнение (5.38)). Увеличение растворимости, обусловленное ростом ионной силы, называ-

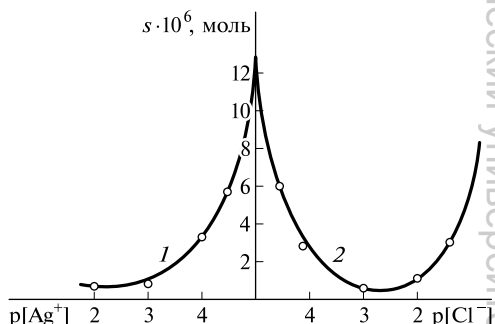


Рис. 5.9. Влияние концентрации ионов серебра(I) $p(Ag^+)$ (1) и хлора $p(Cl^-)$ (2) на растворимость s хлорида серебра(I)

ют *солевым эффектом*; он наблюдается всегда при увеличении концентрации электролита в растворе малорастворимого соединения. Количественно солевой эффект можно оценить как отношение растворимостей, рассчитанных при данной ионной силе (с использованием реального произведения растворимости K_s) и при ионной силе, равной нулю (с использованием термодинамического произведения растворимости K_s^0).

При избытке одноименных ионов вклад недиссоциированных молекул в общую растворимость увеличивается, поскольку молекулярная растворимость s_0 — константа, не зависящая от концентрации ионов в растворе. Оценивая растворимость в присутствии одноименных ионов, влиянием ионной силы, как правило, пренебрегают, хотя при необходимости ее можно учесть, рассчитав реальное произведение растворимости. Обычно также не учитывают вклад в растворимость ионов, поступающих из осадка: концентрации их по сравнению с добавляемыми в избытке ионами очень мала.

Для малорастворимых кислот и оснований одноименными ионами служат ионы растворителя, в частности в водных растворах ионы H_3O^+ и OH^- . Для насыщенного водного раствора $Mg(OH)_2$ имеем

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

В этом случае пренебрегают концентрацией ионов OH^- , которые образуются при диссоциации воды, и образованием комплекса $Mg(OH)^+$, поскольку константа его устойчивости мала и равна $3,8 \cdot 10^2$. Однако это недопустимо, если растворимость гидроксида очень мала. Например, для насыщенного раствора $Fe(OH)_3$ ($K_s = 4 \cdot 10^{-38}$) можно считать, что $[OH^-] \approx [H^+]$ и $pH \approx 7$, поскольку содержание ионов OH^- , образовавшихся вследствие диссоциации $Fe(OH)_3$, очень мало. При $pH 7$ ионы Fe^{3+} находятся преимущественно в виде гидроксокомплексов, поэтому

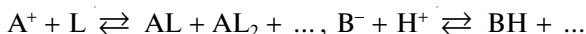
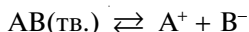
$$s = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)^{2+}] + [Fe(OH)_2^+] + [Fe(OH)_3].$$

Концентрация $[Fe^{3+}]$ равна $K_s/[OH^-]^3$, а концентрации гидроксокомплексов можно выразить из соответствующих констант устойчивости, тогда

$$\begin{aligned} s &= \frac{K_s}{[OH^-]^3} + \frac{K_s \beta_1}{[OH^-]^2} + \frac{K_s \beta_2}{[OH^-]} + K_s \beta_3 = \\ &= \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1,0 \cdot 10^{-7})^3} + \frac{4 \cdot 10^{-38} \cdot 7,4 \cdot 10^{11}}{(1,0 \cdot 10^{-7})^2} + \frac{4 \cdot 10^{-38} \cdot 1,48 \cdot 10^{21}}{1,0 \cdot 10^{-7}} + 4 \cdot 10^{-38} \cdot 4,68 \cdot 10^{30} = \\ &= 1,87 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}. \end{aligned}$$

Как видно, общая растворимость гидроксида железа(III) практически равна молекулярной, поскольку доминирующей формой железа в этих условиях является $Fe(OH)_3$.

Влияние конкурирующих реакций. Ионы осадка могут вступать в конкурирующие реакции с компонентами раствора: ионами лития, лиата, собственными ионами, посторонними веществами. Наличие конкурирующих реакций всегда ведет к повышению растворимости вплоть до полного растворения осадка. Общая растворимость осадка в этих случаях складывается из концентраций всех форм, которые образуют его катион и анион. Например, пусть анион осадка AB протонируется, а катион образует комплексы с лигандом L :



Тогда в отсутствие избытка одноименных ионов получим

$$s = C_A = C_B = [A] + [AL] + [AL_2] + \dots = [B] + [BH] + \dots$$

Для расчета растворимости осадка в этом случае сначала следует вычислить значение K'_s путем введения поправок (α -коэффициентов) к K_s^0 , используя формулы (5.39) — (5.45).

Однако такой способ расчета неприменим для систем, в которых рН или концентрация лиганда заметно меняются в процессе растворения; например, для растворов с переменной буферной емкостью, когда нельзя пренебречь расходом растворяющего реагента (кислоты, основания, лиганда), для осадков, ионы которых достаточно сильные кислоты или сильные основания, а растворимость настолько мала, что пренебречь взаимодействием этих ионов с водой нельзя (таковы, например, фосфаты, сульфиды). В практике аналитической химии такие системы не имеют большого значения, а расчет растворимости для них довольно сложен.

Влияние ионной силы. Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов осадка, увеличению реального произведения растворимости и, как следствие, к увеличению растворимости осадка. Это — солевой эффект, рассмотренный выше. На практике влияние ионной силы обычно сказывается гораздо слабее, чем протекание побочных реакций и влияние одноименных ионов.

Влияние температуры и природы растворителя. Температура и природа растворителя оказывают влияние на величины K_s^0 и, следовательно, на растворимость. Как и любая константа равновесия, произведение растворимости имеет энтальпийную и энтропийную составляющие:

$$\ln K_s^0 = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

Характер влияния температуры на величину K_s^0 определяется знаком ΔH° : при $\Delta H^\circ < 0$ (экзотермические процессы) величина K_s^0 с ростом температуры уменьшается, при $\Delta H^\circ > 0$ (эндотермические процессы) — возрастает. В подавляющем большинстве случаев процессы растворения твердых веществ — эндотермические. Это связано с большими затратами энергии на разрушение кристаллической решетки и не компенсируется выделением теплоты за счет сольватации растворенных частиц. Поэтому с ростом температуры растворимость малорастворимых соединений, как правило, увеличивается. Уменьшение растворимости с ростом температуры встречается редко и связано в основном с изменением структуры кристаллической решетки. Например, в интервале температуры 20 — 60 °С сульфат кальция находится в форме $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При увеличении температуры от 20 до 60 °С его растворимость в воде возрастает. При температуре выше 60 °С образуется форма $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, и растворимость уменьшается.

Повышение растворимости осадка при нагревании используют в гравиметрическом анализе для получения крупнокристаллических осадков, понижение растворимости при охлаждении — для более полного осаждения веществ.

На растворимость осадков сильно влияет природа растворителя. Осадки, состоящие из неорганических ионов, как правило, растворимы в воде значительно

лучше, чем в органических растворителях. Напротив, осадки, содержащие крупные гидрофобные органические фрагменты (диметилглиоксимат никеля(II), гидроксихинолинаты, диэтилдитиокарбаминаты, ацетилацетонаты металлов) более растворимы в органических растворителях. На разной растворимости веществ в различных растворителях основаны многие экстракционные методы разделения и концентрирования. Добавление к воде органических растворителей широко используют в практике анализа для увеличения или уменьшения растворимости веществ. Например, для увеличения полноты осаждения сульфата кальция из водных растворов к ним добавляют этанол.

Влияние других факторов. Равновесие в системе осадок — раствор устанавливается не сразу. Известно, что растворимость свежеосажденных соединений больше, чем постоявших некоторое время. Например, свежеосажденный BaSO_4 заметно растворим даже в уксусной кислоте. При пропускании сероводорода через растворы солей кобальта(II), никеля(II) их сульфиды образуются сначала в α -модификациях, хорошо растворимых в кислотах. Затем они переходят в менее растворимые формы (β -CoS, γ -NiS, β -MnS). Образование более растворимых метастабильных форм с постепенным переходом в стабильные модификации характерно для многих соединений, его используют в аналитической химии для разделения элементов. Метастабильные и стабильные формы иногда различаются по цвету, например, α -MnS — розовый, β -MnS — зеленый, свежеосажденный HgS — черный, а минерал киноварь HgS — красный. Причины различий свойств метастабильных и стабильных форм самые разнообразные. Некоторые из них различаются степенью гидратации (например, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — метастабильные модификации в отличие от $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в которую они переходят со временем), другие — строением кристаллической решетки (черный HgS имеет кубическую сингонию, киноварь — тригональную).

На растворимость влияют также размеры частиц, образующих осадок. Энергия Гиббса ионов внутри кристалла меньше, чем на поверхности. Чем меньше размеры частиц осадка, тем больше его поверхность и тем выше суммарная энергия Гиббса, а следовательно, и растворимость. Система с большим числом мелких частиц метастабильна. В принципе, идеально стабильной системой является монокристалл, поэтому чем крупнее частицы осадка, тем система стабильнее.

Зависимость растворимости от радиуса частиц r приближенно описывается уравнением *Оствальда — Фрейндлиха*:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{s_r}{s} = \frac{2\sigma}{\rho r},$$

где M — молекулярная масса; s_r — растворимость частицы радиусом r ; s — растворимость при $r \rightarrow \infty$; σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность осадка.

Самопроизвольное укрупнение осадка используют в гравиметрии (см. гл. 7).

5.6. Органические аналитические реагенты

5.6.1. Общая характеристика

Строгого определения термина «органические аналитические реагенты» не существует. Считают, что *органические аналитические реагенты* — это органические соединения, которые в результате химического взаимодействия с ионами

или химическими соединениями позволяют обнаружить или количественно определить эти ионы или соединения в результате образования продуктов, дающих аналитический сигнал.

В данном определении важно каждое слово. Так, взаимодействие должно быть обязательно химическим, что позволяет из нескольких миллионов органических соединений выделить не более 1 000 органических аналитических реагентов. Химическое взаимодействие можно описать уравнениями реакций, охарактеризовать с помощью констант равновесий с участием реагентов и продуктов реакций. В определении кратко отражены и аспекты использования органических аналитических реагентов — обнаружение и количественное определение.

Несмотря на то что органические соединения в химическом анализе применяются давно, основы теории действия органических аналитических реагентов были сформулированы только в середине XX в. Развитие математики, физики, смежных химических наук способствовало созданию теории действия органических аналитических реагентов.

Разработанные с использованием органических аналитических реагентов методики позволяют определять соединения, содержание которых составляет от 10^{-15} до 10^1 %, в различных объектах.

Достоинства органических аналитических реагентов. Перечислим достоинства органических аналитических реагентов.

1. В реакциях осаждения, используемых в гравиметрии, молекулярная масса осаждаемой формы, образованной с участием органического реагента, часто больше, чем с участием неорганического осадителя. Иногда при использовании органических реагентов состав осаждаемой и гравиметрической (весовой) форм один и тот же, а для количественного осаждения требуется практически стехиометрическое количество осадителя.

Осадки с органическими осадителями можно получить кристаллическими, а значит, довольно чистыми, переосаждение можно не проводить, масса осадка становится постоянной после непродолжительного высушивания при сравнительно невысокой температуре или в сушильном шкафу (< 200 °C). Это упрощает проведение анализа. Меньше навеска образца, что в целом снижает стоимость анализа и повышает экспрессность его выполнения. Чувствительность анализа выше из-за более низкого фактора пересчета массы определяемого компонента на массу осадка. Некоторые примеры приведены в табл. 5.5.

При одной и той же массе гравиметрической формы 0,1000 г (при использовании аналитических весов с точностью 0,0001 г) можно надежно количественно

Таблица 5.5

Значения фактора пересчета при использовании в качестве гравиметрической формы оксидов и 8-гидроксихинолинов металлов

Осаждаемый ион	Фактор пересчета	
	оксида металла	8-гидроксихинолината металла
Al^{3+}	0,5293	0,0587
Zn^{2+}	0,8034	0,1848
Cd^{2+}	0,8754	0,2805
Bi^{3+}	0,8970	0,3258

определить, например, 5,87 мг алюминия и 32,58 мг висмута, а при определении 5 мг алюминия или висмута масса гравиметрической формы будет составлять 85,2 и 15,3 соответственно. Если использовать в качестве осадителя 5,7-дибром-8-гидроксихинолин (молекулярную массу 8-гидроксихинолина увеличили дибромированием), можно повысить чувствительность анализа почти в два раза, ибо фактор пересчета, например, на алюминий в этом случае будет равен 0,0289.

2. Часто соединения с органическими аналитическими реагентами мало растворимы. Поэтому среди них можно найти осадитель для неорганических ионов. Например, для осаждения ионов NO_3^- нет неорганического осадителя, а органическое основание нитрон не только количественно осаждает эти ионы, но и имеет маленький фактор пересчета — около 0,17.

3. При использовании органических аналитических реагентов в титриметрии точность анализа возрастает из-за увеличения массы эквивалента. Так, в случае HCl масса эквивалента равна 36,46, при использовании дигидрата щавелевой кислоты — 63,0, себациновой кислоты $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$ — 101,0, а бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ — 122,0. Все приведенные органические кислоты являются к тому же первичными стандартными веществами.

4. В отличие от соединений с неорганическими реагентами соединения с органическими реагентами часто окрашены в видимой области спектра, что позволяет использовать их в фотометрическом анализе, а также для обнаружения и полуколичественной оценки в тест-методах. Использование ультрафиолетовой или инфракрасной спектроскопии расширяет области применения органических аналитических реагентов. Сами реакции гораздо чувствительнее, чем при использовании неорганических реагентов. Различие в чувствительности может достигать 4—5 порядков. Чувствительность можно повысить модифицированием органическими аналитическими реагентами подходящих матриц и выполнением на них реакций с измерением сигнала современными методами, например методом твердофазной спектрофотометрии или спектроскопии диффузного отражения.

5. Известно много соединений с органическими аналитическими реагентами, растворимых в органических растворителях, что используют для разделения и концентрирования в экстракционно-оптических, экстракционно-электрохимических, химико-атомно-эмиссионных, хроматографических и других комбинированных и гибридных методах.

6. Некоторые органические аналитические реагенты или комплексы с ними электрохимически активны, что используют в разных вариантах вольтамперометрии, а в настоящее время — очень широко для получения ионоселективных электродов. Способность органических реагентов к комплексообразованию используют для повышения селективности электрохимического анализа, вводя эти реагенты в состав фона.

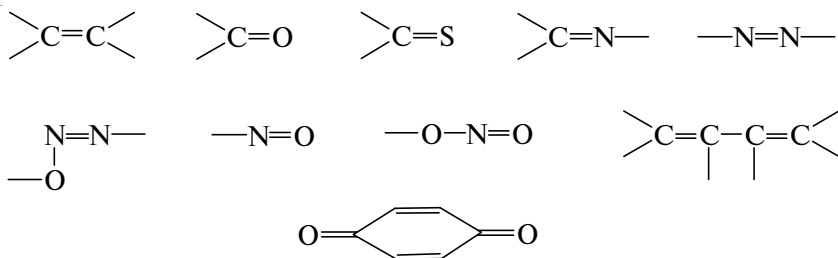
7. Избирательность действия органических аналитических реагентов можно регулировать разными приемами, например изменением pH, маскированием, использованием кинетически инертных комплексов. Применение математического аппарата и химико-аналитических характеристик (констант диссоциации, констант устойчивости, произведений растворимости, потенциалов и т. д.) позволяет априори прогнозировать селективность определения и рекомендовать оптимальные условия определения.

8. Существует неограниченная возможность варьирования структуры органических аналитических реагентов при заданной функционально-аналитической группировке. Выявление закономерностей влияния структуры, природы и поло-

жения заместителей на свойства реагентов обеспечивает синтез наиболее перспективного реагента. Так, известно много аминополикарбоновых кислот, гетероциклических азосоединений, макроциклических соединений, моно- и *бис*-азопроизводных хромотроповой кислоты, трифенилметановых красителей, диалкил- и диарилдитиофосфорных кислот, карбаминатов, полиоксифлавонов и реагентов других классов, среди которых выявлены наиболее ценные для анализа.

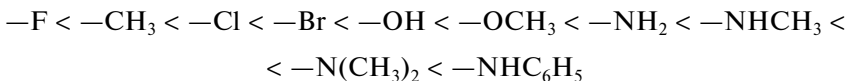
5.6.2. Некоторые свойства органических аналитических реагентов

Многие органические аналитические реагенты имеют характерную окраску. Она обусловлена наличием групп, содержащих π -электроны и называемых *хромофорами*, или *хромофорными группами*. Наиболее известными хромофорами являются:

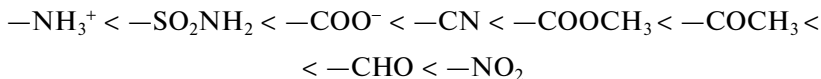


В общем случае молекула, содержащая хромофорные группы, имеет полосу поглощения в ультрафиолетовой или видимой областях спектра, соответствующую π -переходу. Интенсивно окрашенные органические реагенты содержат несколько хромофорных групп, соединенных сопряженными (двойными) связями, т. е. имеется π -сопряженная система, в которой π -электроны делокализованы и не принадлежат какой-либо одной связи.

Помимо хромофорных групп в органических реагентах могут присутствовать атом или группа, т. е. заместитель, который оказывает влияние на электронную структуру хромофора. Различают *ауксохромные группы*:

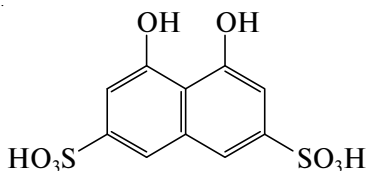


антиауксохромные группы:

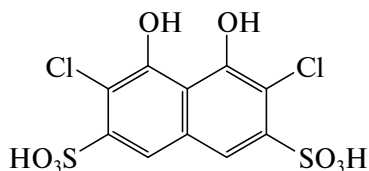


Первые обычно действуют как электронодонорные, вторые — как электроноакцепторные заместители. В первом приближении можно считать, что повышение электронной плотности на ауксохромной группе и ее снижение на антиауксохромной приводят к сдвигу полос поглощения реагентов и комплексов в длинноволновую область и, наоборот, снижение электронной плотности на ауксохромной группе и ее повышение на антиауксохромной приводит к сдвигу полос поглощения в коротковолновую область. Этими эффектами широко пользуются в

фотометрическом анализе для углубления окраски комплексов и повышения контрастности реакции комплексообразования. В качестве примера можно привести комплексы железа(III) с хромотроповой ($pK_a = 5,5$) и 2,7-дихлорхромотроповой ($pK_a = 3,1$) кислотами:



Хромотроповая кислота

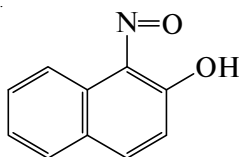


2,7-Дихлорхромотроповая кислота

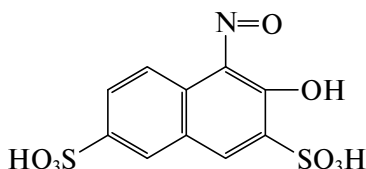
При pH 3–4 ионы железа(III) образуют с хромотроповой кислотой комплекс зеленого цвета ($\lambda_{\max} = 725$ нм), а с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой — комплекс зеленовато-голубого цвета ($\lambda_{\max} = 760$ нм), сами реагенты бесцветны.

Флуоресцирующие органические реагенты представляют собой сложные ароматические или гетероароматические соединения с π -сопряженной системой, обладающие жесткими плоскими структурами. К таким реагентам относятся окси- или аминопроизводные антрахинона, флавоны (морин, кверцетин и др.), некоторые ксантеновые красители (родамин, флуоресцеин), 8-гидроксихинолин. Следует отметить, что поглощение (переходы $\pi \rightarrow \pi^*$) и испускание (переходы $\pi^* \rightarrow \pi$) излучения происходят на хромофорных группах. Ауксохромные заместители, как правило, усиливают выход флуоресценции из-за увеличения вероятности перехода между низшим возбужденным и основным состоянием.

Большинство органических реагентов мало растворимо в воде и хорошо растворимо в органических растворителях. Растворимость в воде определяется числом доступных для гидратации функциональных групп. Обычно эти группы входят в состав молекул, содержащих большие алифатические углеводородные цепи или ароматические кольца, которые придают этим молекулам гидрофобные свойства, что и обуславливает их низкую растворимость в воде. Увеличение гидрофобности («утяжеление») молекулы органического реагента путем введения гидрофобных заместителей (например $-C_nH_{2n+1}$, $-C_6H_5$, $-Br$ и др.) приводит к снижению растворимости в воде. Уменьшение растворимости в водных растворах в результате утяжеления часто, но не всегда, сопровождается повышением растворимости в неполярных органических растворителях. Для повышения растворимости органического реагента в воде вводят сильно гидрофильные группы типа $-SO_3^-$, $-PO_3H^-$, $-AsO_3H^-$, $-COO^-$. Например, 1-нитрозо-2-нафтол мало растворим в воде, тогда как его 3,6-дисульфопроизводное (нитрозо-R-соль) хорошо растворимо:

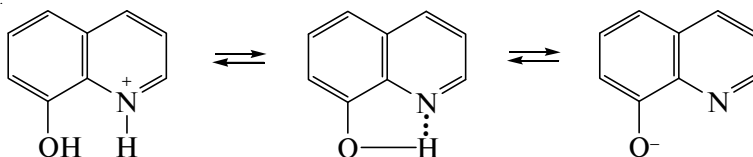


1-Нитрозо-2-нафтол



1-Нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-R-соль)

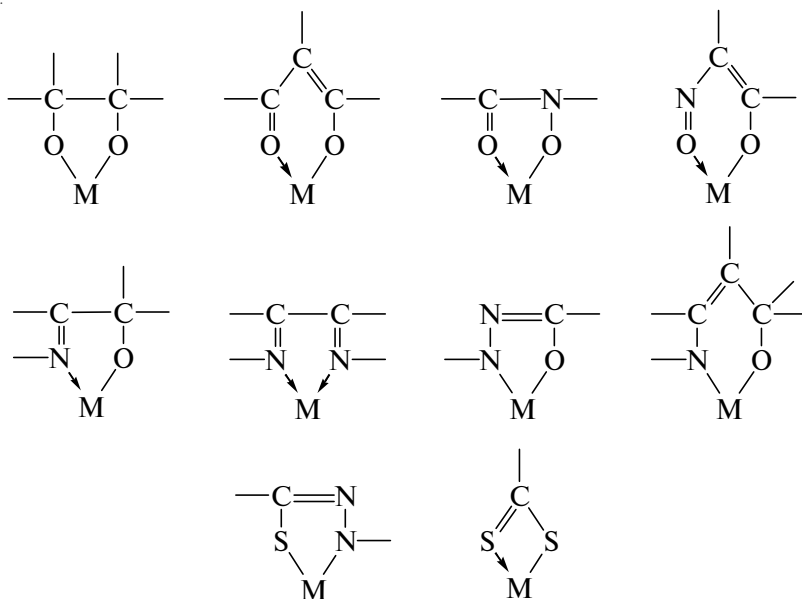
При изменении рН раствора в результате кислотно-основных реакций хелатообразующей группы и других кислотных групп, содержащихся в реагенте, последний может приобретать положительный или отрицательный заряд. При этом резко повышается растворимость в воде и существенно понижается в органических растворителях. В качестве примера можно привести кислотно-основные равновесия для 8-гидроксихинолина и его распределение в системе хлороформ — вода и бензол — вода в зависимости от рН:



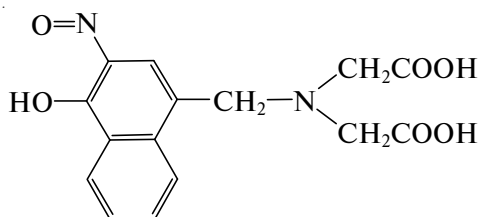
Те же закономерности справедливы и для комплексов ионов металлов с органическими реагентами.

Органические реагенты используют главным образом для обнаружения, определения, разделения и концентрирования ионов металлов. Продуктами в большинстве реакций с органическими реагентами являются комплексные соединения.

Реакционная способность органических реагентов по отношению к ионам металлов определяется прежде всего наличием функционально-аналитической группировки. *Функционально-аналитическая группировка* — это сочетание различных функциональных групп, содержащих одинаковые или разные по природе донорные атомы и пространственно расположенных так, чтобы при комплекссообразовании мог образоваться цикл. Ниже приведены некоторые наиболее часто встречающиеся функционально-аналитические группировки в комплексах ионов металлов с органическими реагентами:



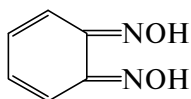
Поскольку число таких функционально-аналитических группировок, а тем более их сочетаний, может быть очень большим, число возможных новых органических реагентов практически не ограничено. Например, синтезированы реагенты, содержащие разные по природе функционально-аналитические группировки: одна ответственна за образование окрашенного хелата, вторая образует бесцветные соединения с сопутствующими ионами и маскирует их. Так, введение в молекулу 2-нитрозо-1-нафтола или хромотроповой кислоты иминодиацетатной группы повышает селективность реагента, поскольку иминодиацетатная группа выполняет роль маскирующего агента:



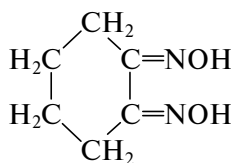
Иминодиацетатная группа образует бесцветные комплексы, а система сопряженных связей при комплексообразовании вызывает появление окраски как в исходном, так и в модифицированном реагенте. Внешний эффект при определении или обнаружении обоими реагентами одинаков, однако селективность второго реагента выше.

Свойства функционально-аналитической группировки зависят от структуры молекулы в целом, строения функционально-аналитической группировки, природы донорных атомов, размера цикла, образующегося в результате комплексообразования, стерического влияния заместителей. Кроме того, введение подходящего заместителя (электронодонорного или электроноакцепторного) может существенно изменить основность донорных атомов функционально-аналитической группировки. В этом случае справедливо общее правило: введение электронодонорных заместителей повышает основность донорного атома группировки и, следовательно, его донорную способность, а введение электроноакцепторных заместителей приводит к снижению электронной плотности на донорном атоме и снижению основности. Это правило применимо к хелатообразующим реагентам с одинаковыми функционально-аналитическими группировками. Если при этом нет структурных различий, то между значением pK_a реагента и $\lg\beta_{ML}$ должна быть линейная зависимость.

Влияние структуры молекулы в целом на функционально-аналитическую группировку можно продемонстрировать на следующих примерах. Так, два органических реагента, содержащих одну и ту же диоксимную группировку, различаются тем, что в одном (бензофенондиоксим) группировка включена в бензольное кольцо, в другом (ниоксим) — в циклогексановое:



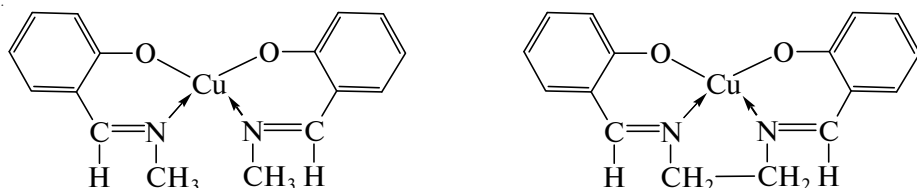
Бензофенондиоксим



1,2-Циклогександиондиоксим (ниоксим)

Хелаты ниоксима, являющегося аналогом диметилглиоксима, успешно используются в анализе, например для гравиметрического определения ионов никеля(II) и висмута(III). Напротив, бензофенондиоксим с ионами металлов хелатов не образует.

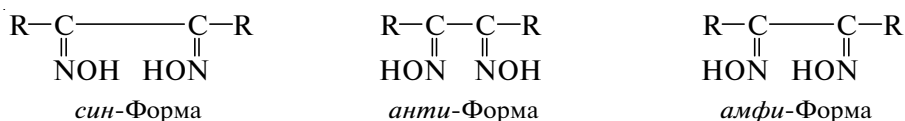
Рассмотрим другой пример — различие в устойчивости хелатов меди(II) с производными салицилальдимида:



обусловлено тем, что в одном из реагентов присутствует мостик из CH_2 -групп, и это приводит к образованию более устойчивого хелата с тремя циклами.

Разнообразные макроциклы (краун-эфиры, криптанды, сферанды и др.), в которых донорные атомы располагаются внутри полости и таким образом макроциклы представляют уже готовый хелатный узел, образуют очень прочные комплексы. Полученная структура настолько устойчива, что некоторые комплексы, например производных фталоцианина, сублимируются в вакууме при температуре 500°C без разложения.

В органических реагентах, функционально-аналитические группировки которых содержат группу атомов типа $>\text{C}=\text{N}-$ или $-\text{N}=\text{N}-$, может иметь место изомерия группировок, называемая лигандной изомерией, которая проявляется в различной реакционной способности реагента. Например, диоксимы могут существовать в следующих изомерных формах:



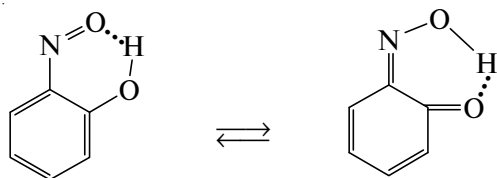
Из этих изомеров только *анти*-форма образует устойчивые хелаты. Хелаты *амфи*-формы менее устойчивы, а в случае *син*-формы они совсем не образуются.

Кроме того, органический реагент, содержащий двойную связь и подвижный протон, может существовать в различных таутомерных формах, причем только одна из этих форм реагирует с ионами металла. Например, кето-енольное таутомерное равновесие можно пояснить на реагентах типа β -дикетон. Таутомерное кето-енольное равновесие для них имеет вид:



Хелаты образует енольная форма реагента, поэтому енолизация является необходимой предпосылкой для комплексообразования. Другой тип таутомерного равновесия реализуется у реагентов с *орто*-нитрозофенильной группировкой. Среди таких реагентов прежде всего следует назвать 1-нитрозо-2-нафтол (реак-

тив Ильинского; приведена часть молекулы реагента с функционально-аналитической группировкой):



Нитрозофенильная форма

Хинониминная форма

Именно хинониминная форма реагента является реакционноспособной, так как она образует хелаты с ионами металлов, окрашенные в интенсивно красный цвет.

5.6.3. Применение органических аналитических реагентов в химическом анализе

5.6.3.1. Реагенты для определения металлов в виде хелатов или внутрикомплексных соединений

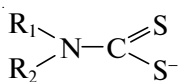
При всем разнообразии аспектов применения органических аналитических реагентов в химическом анализе чаще всего их используют в качестве лигандов в реакциях комплексообразования.

Селективность органических реагентов определяется многими факторами, главными из которых являются природа и число донорных атомов функционально-аналитической группы, размер цикла, а также стерические факторы. Если число атомов, образующих цикл, мало (меньше четырех) или велико (больше шести), то из-за высокого напряжения вероятность замыкания цикла снижается. Образование того или иного цикла зависит от соответствия стереохимических требований ионов металла и донорных атомов лиганда. Например, для ионов Ag(I) и Hg(II), для которых характерна линейная структура комплексов, более устойчивыми оказываются семи- и восьмичленные циклы.

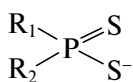
Ионы металлов, относящихся к классу жестких кислот (например, Mg(II), Mn(II), Al(III), Fe(III)), преимущественно образуют пяти- и шестичленные циклы с O,O-, O,N-, N,N-содержащими реагентами. Легко деформируемые большого размера ионы металлов класса мягких кислот (например, платиновые металлы, Cu(I), Ag(I), Hg(II)) образуют устойчивые пятичленные хелатные циклы с N,S- и S,S-содержащими реагентами, а также четырехчленные с S,S-содержащими реагентами.

Далее рассмотрены некоторые наиболее важные органические реагенты.

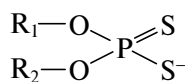
Четырехчленные хелатные циклы. Устойчивые комплексы с четырехчленными циклами образуют серасодержащие реагенты с ионами металлов, имеющими заполненные (Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Bi(III)) или частично заполненные (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II)) *d*-орбитали. Размер атома серы и направление его орбиталей допускают образование таких циклов. Важнейшие реагенты этой группы — дитиокарбаминаты (I), дитиофосфиты (II) и дитиофосфаты (III):



I



II

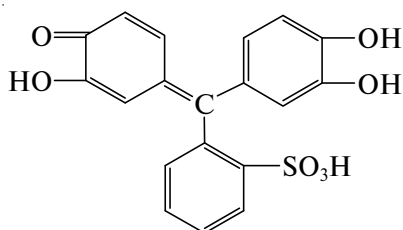


III

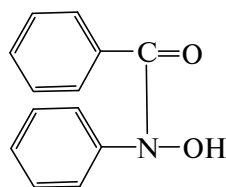
Замена атома углерода на фосфор в молекулах этих реагентов приводит к существенному увеличению устойчивости хелатов.

Среди важных для аналитической химии реагентов, образующих четырехчленные циклы, следует назвать тиомочевину, диалкил- и диарилфосфорные кислоты и аналогичные производные мышьяковой кислоты. Тиомочевина селективно взаимодействует с благородными металлами; производные фосфорной и мышьяковой кислот используют для определения Zr, Hf, V и других элементов.

Пятичленные хелатные циклы. Функционально-аналитические группировки органических реагентов могут содержать донорные атомы одного вида (O,O-, N,N-), а также разного вида (O,N-, N,S-). В группе O,O-содержащих реагентов можно отметить: производные трифенилметановых красителей (например, пирокатехиновый фиолетовый), используемые в качестве индикаторов в комплексонометрии; гидроксамовые кислоты, например N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, комплексы которого с некоторыми переходными металлами (Ti, Ce, Mo, V, Hg, Pd) интенсивно окрашены:



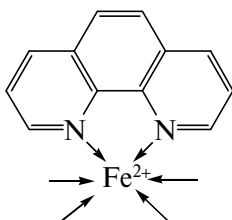
Пирокатехиновый фиолетовый



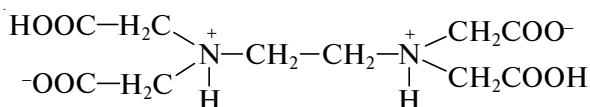
N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин

Флавоны, например морин, используют для флуориметрического определения Zr, Al, Be.

Из группы N,N-содержащих реагентов наиболее известен диметилглиоксим (реагент Чугаева) — высокоселективный реагент для гравиметрического определения никеля(II) и палладия(II). Если оба донорных атома азота реагента принадлежат гетероциклической системе (например, 1,10-фенантролин и 2,2'-бипиридил), то такие реагенты высокочувствительны и селективны по отношению к ионам Fe(II). 1,10-Фенантролин — наиболее известный реагент для спектрофотометрического определения ионов Fe(II), с которыми он образует интенсивно окрашенный хелат красного цвета, устойчивый в кислотной среде:

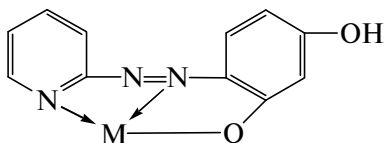


Широко в аналитической химии используют O,N-содержащие реагенты. Среди них прежде всего следует отметить производные 8-гидроксихинолина, а также полиаминополикарбоновые кислоты, например этилендиаминтетрауксусную кислоту:

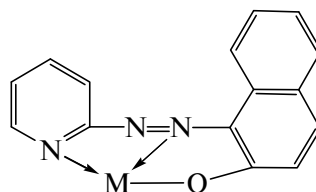


Образование хелатов ионов металлов с этилендиаминтетраацетатом служит основой метода комплексонометрического титрования (см. подразд. 7.2.5). 8-Гидроксихинолин — групповой реагент, он взаимодействует примерно с 40 металлами. Подбором подходящих условий (рН, маскирование) можно сделать его реакции с некоторыми ионами селективными. Комплексы ионов металлов с 8-гидроксихинолином нерастворимы в воде, но многие из них хорошо растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать их в экстракции (см. подразд. 6.2).

Для реагентов типа 4-(2-пиридилазо)резорцин и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол возможно образование двух пятичленных хелатных циклов, что приводит к существенному увеличению устойчивости хелатов:



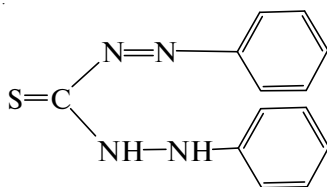
4-(2-Пиридилазо)резорцинат



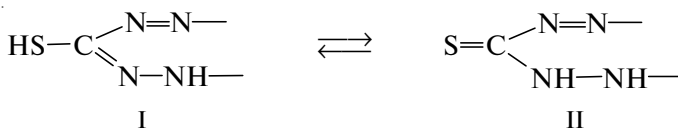
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтолат

Эти реагенты образуют с ионами многих металлов интенсивно окрашенные комплексы и используются в качестве индикаторов в комплексометрии и реагентов для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения элементов.

Среди N,S-содержащих реагентов наиболее известен дифенилтиокарбазон (дитизон):



В растворах дитизона существует тион-тиольное таутомерное равновесие, на которое влияет природа органического растворителя:

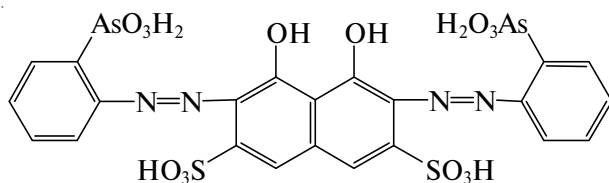


среде, в результате которой образуется хелат эфирного типа голубого цвета. В среде серной кислоты высокой концентрации реакция на бор высокоселективна.

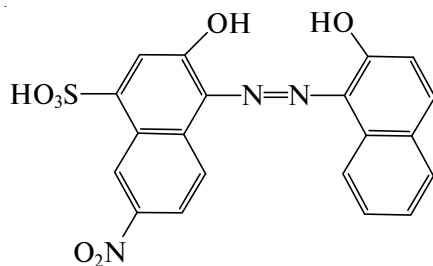
Хромотроповую кислоту и ее производные применяют для спектрофотометрического определения титана, железа и ниобия.

У реагентов этой группы в отличие от антрахинонов отсутствуют пространственные затруднения, связанные со сложной структурой и разветвленностью молекул антрахинона, поэтому образуются комплексы стехиометрии металл : лиганд 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3. Окраска комплексов зависит от их состава. Так, ионы Ti(IV) с хромотроповой кислотой в сильноокислых растворах образуют хелат красного цвета (M : L = 1 : 2), а в слабокислых растворах (при pH > 5) — хелат фиолетового цвета (M : L = 1 : 3).

К важнейшим O,N-содержащим реагентам относят азосоединения, трифенилметановые красители и *o*-аминокарбоновые кислоты. Среди реагентов класса азосоединений можно выделить моно- и *бис*-азопроизводные хромотроповой кислоты, в частности реагенты с *o*-арсоно-*o*-оксиазогруппировкой, например арсеназо III:

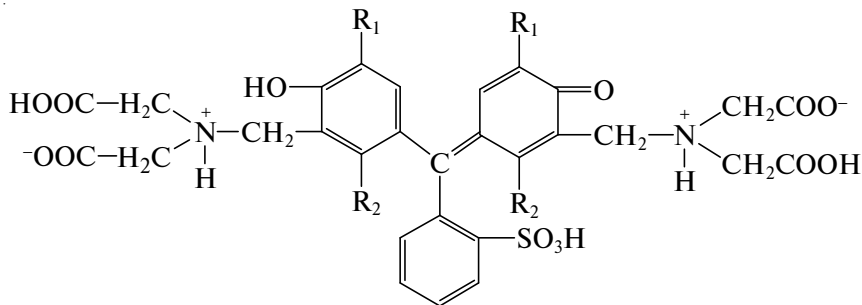


Большинство ионов металлов образует с арсеназо III интенсивно окрашенные комплексы, как правило, стехиометрии 1 : 1. Это указывает на то, что в комплексообразовании участвует одна из группировок, при этом образуются два шестичленных хелатных цикла с участием азогруппы —N=N—. Селективность определения металлов с арсеназо III обусловлена зависимостью комплексообразования от pH. Так, в сильноокислой среде (8 — 10 M HCl) арсеназо III является практически специфическим и высокочувствительным реагентом для спектрофотометрического определения циркония или гафния. Другой представитель класса азосоединений, содержащий *o,o'*-диоксиазогруппировку, — эриохромовый черный T:



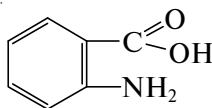
образует с ионами металлов окрашенные хелаты, содержащие пяти- и шестичленные циклы. Этот реагент используют в основном при комплексонометрическом титровании в качестве индикатора на двухзарядные ионы. Трифенилметановые красители типа ксиленолового оранжевого или метилтимолового синего, образующие с ионами металлов окрашенные комплексы, чаще всего используют в ка-

честве комплексонометрических индикаторов или для фотометрического определения металлов (лантаноидов, Zr, Hf, Sc, Bi, In и др.):



где $R_1 = \text{CH}_3$, $R_2 = \text{H}$ — ксиленоловый оранжевый; $R_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = \text{CH}_3$ — метилтимоловый синий.

Среди *o*-аминокарбоновых кислот циклического ряда наиболее известным для определения металлов реагентом является антраниловая кислота



Однако антраниловая кислота — малоселективный реагент; обычно ее используют для гравиметрического определения цинка после отделения мешающих элементов.

5.6.3.2. Реагенты для определения металлов в виде ионных ассоциатов

Ионы некоторых металлов в высших степенях окисления не могут существовать в растворах в форме катионных гидратированных ионов. Например, ионы хрома(VI), марганца(VII), рения(VII) и других подобных поливалентных металлов существуют в растворах в виде кислородсодержащих анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , ReO_4^- соответственно, поэтому они не образуют хелаты или внутрикомплексные соединения, но в присутствии восстановителей дают катионные формы этих металлов, способные взаимодействовать с реагентами, описанными в подразд. 5.6.3.1. Однако эти кислородсодержащие анионы могут взаимодействовать с органическими реагентами, находящимися в катионных формах, например, за счет протонирования гетероатомов азота, кислорода, фосфора, серы и других, и образовывать ионные ассоциаты, растворимые в органических растворителях. Так, в присутствии катиона тетрафениларсония перманганат-ионы экстрагируются хлороформом в виде соли $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{As}^+\text{MnO}_4^-$, окрашенной в цвет перманганат-ионов. Железо(II) в форме катионных комплексов с фенантролином или бипиридилом образует ионную пару с крупными анионами типа иодид- или роданид-ионов, экстрагирующуюся органическими растворителями. Для платиновых металлов и золота характерны ацидогалогенидные комплексы, например PdCl_4^{2-} , PtCl_6^{2-} , AuCl_4^- , либо комплексы с оксикислотами — винной, лимонной, щавелевой или с фторид-ионами, например комплексы с ниобием(V), танталом(V),

молибденом(VI), вольфрамом(VI). В качестве катионов можно использовать трифенилметановые красители, соли тетраалкиламмония или фосфония, протонированные амины. Образование ионных ассоциатов используют в разных методах аналитической химии. Однако внешний эффект при образовании растворимых ассоциатов отсутствует. Поэтому ионные ассоциаты чаще всего экстрагируют неполярными органическими растворителями. При этом цвет обеих фаз остается практически одинаковым, но разным по интенсивности. При этом в водной фазе находится избыток реагента, а в органическую фазу переходит ионная пара реагента с металлом.

Такие процессы используют для экстракционно-фотометрического определения металлов. Не менее часто их используют для отделения и концентрирования. Например, уран и трансурановые элементы, золото и некоторые другие элементы отделяют от матрицы экстракцией в форме ионных пар с аминами. Возможно и экстракционно-флуориметрическое определение. При этом может люминесцировать как реагент (например, родаминовые красители), так и комплекс, но их максимумы излучения находятся в разной области спектра.

5.6.3.3. Реагенты для определения анионов

В подразд. 5.6.3.2 были приведены примеры определения металлов, находящихся в растворах в форме анионов. Далее рассмотрим органические реагенты для определения типичных неорганических анионов. Ряд неметаллов образует неорганические многоатомные анионы типа NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ClO_4^- , а некоторые конденсируются с образованием полиядерных форм, например полифосфатов. Для таких анионов нехарактерны реакции с органическими реагентами с образованием комплексов рассмотренных выше типов. Чаще используют реакции комплексообразования, конкурирующего комплексообразования, окисления-восстановления или синтеза нового соединения. Рассмотрим некоторые примеры.

Реакции комплексообразования. Борная кислота является слабой одноосновной кислотой ($\text{p}K_a = 9,20$), которую нельзя точно оттитровать раствором щелочи. В присутствии полиоксисоединений типа глюкозы, глицерина или маннита борная кислота образует комплексную кислоту средней силы ($\text{p}K \sim 6$), которую можно оттитровать алкалометрически. Эту реакцию можно использовать для определения германия(IV).

При определении бора его предварительно отделяют отгонкой в форме летучего эфира с метанолом или этанолом, а в конденсате определяют фотометрически или титриметрически.

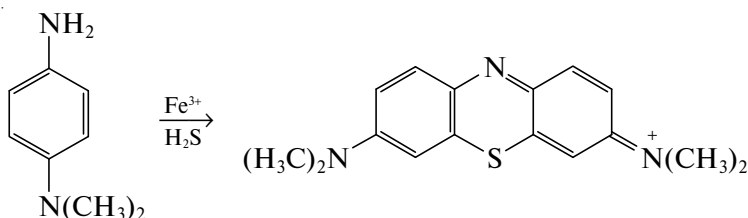
Реакции конкурирующего комплексообразования. Окрашенные комплексы алюминия, циркония, тория с ализарин-3-сульфофосфорной, арсеназо I и другими реагентами в присутствии фторид-ионов разрушаются из-за образования более устойчивых бесцветных фторидных комплексов с освобождением свободного реагента, окраска которого отличается от окраски комплекса с реагентом. Реакцию используют в качественном анализе и в фотометрии для обнаружения и определения фторид-ионов.

Для определения хлорид-ионов используют их реакцию с окрашенным в красный цвет комплексом ртути(II) с дифенилкарбазоном. Эту реакцию можно использовать также для определения бромид-, иодид-, цианид-, тиоцианат-ионов в фотометрическом и титриметрическом вариантах.

Комплекс бария с азосоединениями типа ортанилового С или эриохромового черного Т окрашен, но разрушается в присутствии сульфат-ионов. Реакцию можно использовать в фотометрии, но чаще — для определения сульфат-ионов титрованием растворами бария. Определению мешают фосфат-ионы. Селективность повышают использованием *бис*-азосоединения нитхромазо. За счет введения двух нитрогрупп рН реакции с барием равен 1,35 вместо рН 2,20 без нитрогруппы. В этом случае возможно титрование при рН 1,7, при котором определению сульфат-ионов не мешают 50-кратные количества фосфат-ионов.

Реакции окисления-восстановления. Наиболее часто эти реакции применяют для определения нитрат-, нитрит- и дихромат-ионов. Продукты окисления дифениламина, бензидина, фенантролината железа(II) с нитрат-ионами окрашены, что используют для фотометрического определения этих ионов или в титриметрии в качестве индикаторов. Широко известно применение дифениламина при титровании растворами дихромата разных восстановителей, но реже — для титрования растворов дихромата восстановителями из-за малой скорости этой реакции и неполноты обратимости.

Реакции получения новых соединений. При взаимодействии сероводорода с *n*-диметиламиноанилином в присутствии ионов железа(III) образуется соединение интенсивно синего цвета — метиленовый синий, которое может быть как аналитической формой для чувствительного фотометрического определения сероводорода, так и самостоятельным аналитическим реагентом — в кислой среде метиленовый синий протонируется и образует ионный ассоциат с катионами, который может быть аналитической формой как для неорганических, так и для органических катионов:



Для определения нитрит-ионов используют реакции диазотирования первичных ароматических аминов (наиболее часто — анилина, нафтиламина и их производных) с последующим азосочетанием диазосоли с ароматическими соединениями — фенолом, резорцином, нафтолом, карбоновыми и фенолкарбонowymi кислотами. Продукты реакции интенсивно окрашены в видимой области спектра. Кроме того, выбор диазо- и азосоставляющих позволяет получить аналитические формы необходимой окраски, а сама реакция положена в основу синтеза всех моно- и *бис*-азосоединений, используемых затем как самостоятельные органические аналитические реагенты.

Нитрат-ионы можно предварительно восстановить элементарным цинком, кадмием или медненным кадмием, а затем определить в форме азосоединения. В кислой среде бесцветная фенол-2,4-дисульфокислота образует с нитрат-ионами 6-нитрофенол-2,4-дисульфокислоту, окрашенную в желтый цвет. Для этой реакции можно также использовать салициловую, сульфосалициловую или хромотроповую кислоты.

5.6.3.4. Реагенты для определения органических соединений

Почти все реакции, дающие окрашивание, применяемые для определения с использованием органических аналитических реагентов, пригодны и для определения самих реагентов. В данном случае используют избыток ионов металла по сравнению с содержанием аналитического реагента, т.е. реагент и определяемый компонент как бы «меняются местами». Необходимое условие — образование одного продукта реакции. Однако из-за возможного образования гидросокомплексов центрального иона часто необходима оптимизация pH, за исключением реакций в сильноокислых средах.

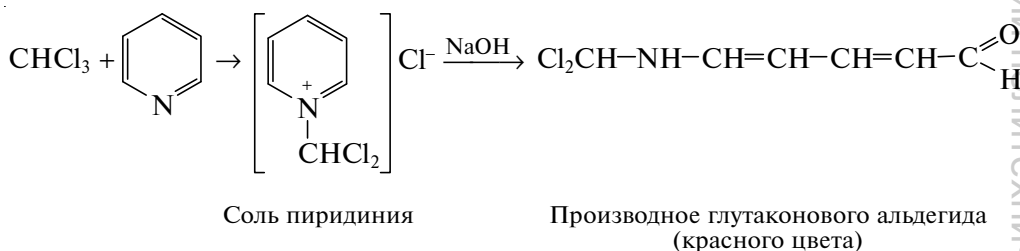
Примеров определения органических соединений можно привести много, поскольку функциональные группы, а тем более их сочетания в органических соединениях, весьма разнообразны.

Например, парафуксин (красного цвета) обесцвечивается сернистой кислотой с образованием N-сульфиновой лейкосульфокислоты. В присутствии альдегидов образуется хиноидный краситель розового цвета.

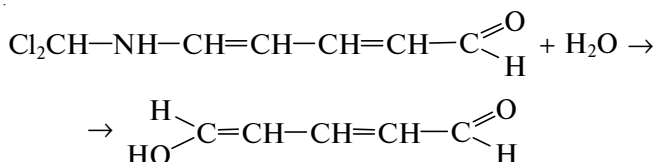
Первичные ароматические амины можно определить описанными выше реакциями диазотирования и азосочетания. Аналогично можно определять азосоставляющие — фенолы, карбоновые кислоты, другие соединения.

Карбоновые кислоты и их ангидриды при взаимодействии с гидрохлоридом гидроксиламина образуют гидроксамовые кислоты, которые в слабнокислых средах образуют с ионами железа(III) комплексы красного или фиолетового цвета.

Для определения органических соединений используют разнообразные реакции синтеза окрашенных продуктов. В качестве примера рассмотрим реакцию Фудживары для определения полигалогенопроизводных алифатических соединений, например трихлорметана, тетрахлорметана, трибромметана, дихлоруксусной кислоты и др. Эта реакция основана на образовании в качестве промежуточного продукта производных глутаконового альдегида, имеющих довольно интенсивную окраску:



Производное глутаконового альдегида — малоустойчивое соединение, и через несколько минут в результате гидролиза образуется глутаконовый альдегид, окрашенный в желтый цвет:



Контрольные задания

1. Напишите реакции автопротолиза безводных серной и муравьиной кислот, метанола. Назовите ионы лиония и лиата.

2. Назовите самую сильную кислоту и самое сильное основание в воде, этаноле, жидком аммиаке.

3. Охарактеризуйте понятие «водородный показатель».

4. Укажите pH нейтральной среды в воде, жидком аммиаке, этаноле.

5. Приведите примеры нивелирующего и дифференцирующего эффектов растворителей.

6. Почему наличие ионов Na^+ и Cl^- не влияет на кислотно-основное равновесие в воде?

7. Как изменится сила диэтиламина ($pK = 2,9$) в безводной муравьиной кислоте?

8. Напишите равновесия в водном растворе глицина. Охарактеризуйте понятия «кислота», «основание», «амфолит».

9. Чем объясняется буферное действие растворов амфолитов?

10. Дайте определение реакции гидролиза и константы гидролиза с позиции теории Брэнстеда — Лоури.

11. Рассчитайте буферную емкость воды.

12. Буферная емкость минимальна в растворе, содержащем только кислоту или основание. При каких ограничениях это справедливо?

13. В каких случаях диэлектрическая проницаемость сильно сказывается на реакции между кислотой и основанием? В каких случаях ее роль незначительна?

14. Назовите основные признаки комплексного соединения. Охарактеризуйте понятия «комплексобразователь», «лиганд».

15. Какие факторы определяют максимальное и характеристическое координационные числа иона металла?

16. В чем различие внутри- и внешнесферных комплексов?

17. Какой из геометрических изомеров диметилглиоксима используют в качестве реагента для определения ионов никеля(II)?

18. Назовите факторы, определяющие реакционную способность органического реагента.

19. Чем отличается внутрикомплексное соединение от хелата?

20. Приведите примеры органических реагентов, образующих хелаты с шести-, пяти- и четырехчленными циклами.

21. Опишите свойства ионов металлов, относящихся к жестким и мягким кислотам.

22. Охарактеризуйте свойства лигандов с точки зрения их жесткости и мягкости.

23. Как зависит селективность органического реагента от его кислотно-основных свойств?

24. В чем заключается хелатный эффект?

25. От каких факторов зависит энтальпия хелатного эффекта?

26. Как влияет дентатность лиганда, размер цикла, стерический фактор на устойчивость комплексов?

27. Назовите группы металлов, реагирующих преимущественно с O-, N- и S-содержащими реагентами.

28. Какие факторы определяют устойчивость комплексов?

29. Какие факторы определяют окраску комплексов переходных металлов с неокрашенными лигандами?

30. Приведите примеры реагентов, образующих комплексы, которые используют в аналитической химии.

31. Перечислите признаки, характеризующие растворимые в воде комплексы.

32. Как влияет наличие гидрофильных групп в молекуле органического реагента на растворимость комплексов?

33. Перечислите признаки летучести комплексных соединений.

34. Чем отличаются гетерополиядерные и гомополиядерные комплексы?
35. Приведите примеры применения полиядерных комплексов в анализе.
36. Перечислите отличительные признаки одно- и смешанолигандных комплексов.
37. Перечислите факторы, определяющие устойчивость смешанолигандных комплексов.
38. Какие преимущества имеют смешанолигандные комплексы по сравнению с однолигандными?
39. Приведите примеры практического использования внешнесферных комплексов.
40. Почему для описания окислительно-восстановительного равновесия обычно используют значения потенциалов, а не констант равновесия?
41. Назовите критерий обратимости окислительно-восстановительных реакций.
42. Как оценить полноту протекания реакции окисления-восстановления?
43. Как объяснить существование в водных растворах окислителей с потенциалом $E^\circ > 1,2$ В и восстановителей с потенциалом $E^\circ < 0$?
44. Какие факторы влияют на стандартный и формальный электродные потенциалы?
45. Как изменить направление окислительно-восстановительной реакции? Приведите примеры.
46. Почему реакция арсенат-ионов с иодид-ионами протекает в кислой среде, а обратная реакция — в щелочной? Почему в последнем случае значение pH не должно быть больше 8,0?
47. Как ускорить медленные окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры.
48. Почему нельзя обнаружить ионы цинка сероводородом в присутствии хромат-ионов?
49. Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению марганца(II) по реакции окисления до перманганат-ионов? Как влияет концентрация марганца(II)?
50. Как и почему изменится формальный потенциал системы Fe(III)/Fe(II): а) при введении фосфат-ионов; б) при увеличении pH?
51. Почему насыщенные растворы малорастворимых соединений можно считать идеальными?
52. Приведите примеры малорастворимых неэлектролитов, слабых и сильных электролитов.
53. Какие факторы влияют на термодинамическое и концентрационные произведения растворимости?
54. Какие факторы влияют на растворимость соединений?
55. Почему при выделении осадка следует избегать значительного избытка осадителя?
56. В каких случаях можно сравнивать растворимость соединений по их произведениям растворимости?
57. Почему при расчете растворимости в присутствии одноименных ионов обычно пренебрегают электростатическими взаимодействиями?
58. Сформулируйте условия образования и растворения осадков.
59. Почему растворимость одних соединений увеличивается, а других уменьшается с повышением температуры?
60. Каковы причины растворения осадков в кислотах и щелочах?
61. В чем причина растворения гидроксида алюминия в щелочах?
62. В чем причина растворения гидроксида алюминия в фториде натрия?
63. Как перевести менее растворимое соединение в более растворимое?
64. Почему растворимость свежесожденных и выдержанных в растворах осадков различается?
65. Приведите примеры влияния растворителя на растворимость малорастворимого соединения.
66. Дайте определение термина «органический аналитический реагент».

67. Чем отличается органическое соединение от органического аналитического реагента?
68. Приведите основные достоинства органических аналитических реагентов перед неорганическими.
69. Какие группы называют хромофорными? Приведите примеры.
70. Какую группировку называют функционально-аналитической? Чем она отличается от функциональной группы?
71. Приведите примеры органических аналитических реагентов с несколькими одинаковыми и разными функциональными группами.
72. Охарактеризуйте понятие «хелатный цикл».
73. Назовите области использования органических аналитических реагентов; приведите примеры.
74. Приведите примеры соединений с четырех-, пяти- и шестичленными хелатными циклами.

Список литературы

- Гуляницкий А.* Реакции кислот и оснований в аналитической химии / А. Гуляницкий. — М. : Мир, 1975.
- Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии / Я. Инцеди. — М. : Мир, 1979.
- Комплексные соединения в аналитической химии / [Ф. Умланд и др.]. — М. : Мир, 1975.
- Пилипенко А. Т.* Органические реагенты в неорганическом анализе / А. Т. Пилипенко, Л. А. Пилипенко, А. И. Зубенко. — Киев. : Наук. думка, 1994.
- Органические реагенты в неорганическом анализе / [З. Хольцбехер и др.]. — М. : Мир, 1979.

Глава 6

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

6.1. Общая характеристика

Основные понятия. Нередко в практике химического анализа применяемый метод обнаружения или определения нужных компонентов не обеспечивает надежных результатов без предварительного устранения влияния мешающих компонентов (в том числе и основных, составляющих «матрицу» анализируемого образца).

Устранить мешающие компоненты можно двумя способами. Один из них — *маскирование* — перевод мешающих компонентов в такую форму, которая уже не оказывает негативного влияния. Данную операцию можно провести непосредственно в анализируемой системе, причем мешающие компоненты остаются в этой же системе, например в этом же растворе. Однако маскирование не всегда удастся осуществить, особенно при анализе многокомпонентных смесей. В этом случае используют другой способ — разделение веществ.

Под *разделением* подразумевают операцию (процесс), в результате которой из исходной смеси веществ получают несколько фракций ее компонентов, т. е. компоненты, составляющие исходную смесь, отделяют один от другого. При разделении концентрации компонентов могут быть близки, но могут и отличаться.

К концентрированию микрокомпонентов при их определении прибегают прежде всего в тех случаях, когда чувствительность методов прямого определения этих компонентов недостаточна. *Концентрирование* — операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества вещества микрокомпонентов к концентрации или количеству вещества макрокомпонентов. Концентрирование проводят в условиях, когда концентрации компонентов резко отличаются. Концентрирование также необходимо, если компонент распределен в анализируемом образце негомогенно. Кроме того, при использовании физических методов анализа концентрирование дает возможность обойтись без большого числа образцов сравнения, в том числе стандартных образцов, поскольку в результате концентрирования можно получать концентраты на единой основе, например на угольном порошке в случае атомно-эмиссионного анализа. В процессе концентрирования удобно также вводить так называемые внутренние стандарты, если они нужны.

Очевидно, что концентрирование является частным случаем разделения. Выделение понятия «концентрирование» в разряд самостоятельных понятий аналитической химии оправдано, если учесть практическую важность этой операции в химическом анализе и ее назначение по сравнению с операцией разделения. Благодаря применению операции разделения удается упростить анализ и устранить влияние мешающих компонентов, тогда как основная цель концентрирования — повышение чувствительности определения.

Различают абсолютное и относительное концентрирование. При *абсолютном концентрировании* микрокомпоненты переводят из образца большой массы в

концентраты малой массы, при этом концентрация микрокомпонентов повышается. Примером абсолютного концентрирования может служить упаривание матрицы при анализе вод, растворов минеральных кислот, органических растворителей. В результате проведения *относительного концентрирования* происходит замена матрицы, по тем или иным причинам затрудняющей анализ, на органическую или неорганическую, и возрастает соотношение между микрокомпонентами и главными мешающими макрокомпонентами. В этом случае отношение масс исходной и конечной проб большого значения не имеет.

Практика химического анализа требует как индивидуального, так и группового концентрирования. *Индивидуальное концентрирование* — это операция, в результате которой из анализируемого объекта выделяют один микрокомпонент или последовательно несколько микрокомпонентов, тогда как при *групповом концентрировании* за один прием выделяют сразу несколько микрокомпонентов. Концентрирование можно осуществить двумя способами: удалением матрицы и выделением микрокомпонентов. Оба способа используют на практике. Выбор способа зависит от природы анализируемого объекта и используемого метода концентрирования. Групповое концентрирование обычно сочетают с последующим определением методами хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, инверсионной вольтамперометрии, а индивидуальное концентрирование — с такими одноэлементными методами анализа, как спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, флуориметрия.

Разделение и концентрирование имеют много общего как в теоретическом аспекте, так и в технике исполнения. В большинстве случаев эти методы основаны на различиях в распределении веществ между двумя фазами, такими как жидкость — жидкость, жидкость — твердое тело, жидкость — газ и твердое тело — газ. При этом однофазная система может превращаться в двухфазную путем какой-либо вспомогательной операции (осаждение и соосаждение, испарение, дистилляция, кристаллизация и др.) либо введением вспомогательной фазы — жидкой, твердой, газообразной (экстракция, сорбция, хроматография).

Существуют методы, основанные на разделении компонентов в одной фазе, например электродиализ, электрофорез, диффузионные методы. Однако и здесь можно условно говорить о распределении компонентов между двумя «фазами», поскольку компоненты под воздействием приложенной извне энергии разделяются на две части, которые могут быть изолированы друг от друга, например полупроницаемой мембраной.

Для концентрирования микроколичеств обычно используют те же методы, что и для разделения смесей, но в каждом конкретном случае возможны модификации, связанные с относительными количествами веществ, способом получения и измерения аналитического сигнала. Например, хроматографию используют главным образом при разделении сложных смесей на составляющие, а соосаждение — при концентрировании. Напротив, экстракцию можно применять как для разделения, так и для концентрирования веществ.

Арсенал методов разделения и концентрирования велик и постоянно пополняется. Для решения задач используют почти все химические и физические свойства веществ и процессы, происходящие с ними. Выбор метода разделения (концентрирования) и конкретной методики обусловлен природой объекта анализа, природой микрокомпонентов, которые следует в этом объекте определять, и их содержанием, характеристиками методики и ее сочетаемостью с методами последующего определения выделенных микрокомпонентов. Факторы, определяю-

щие выбор метода разделения или концентрирования, можно разделить на три группы: 1) характеристики объекта анализа; 2) требования, предъявляемые к методу анализа; 3) условия, необходимые для выполнения этих требований с наименьшими затратами. При выборе метода и методики учитывают их простоту, доступность и продолжительность выполнения, кадровую и приборную оснащенность лаборатории, которая будет использовать выбранную методику, экономичность и необходимость обеспечения безопасных условий работы. Кроме того, в современных методах разделения и концентрирования прослеживаются тенденции к миниатюризации необходимого оборудования и автоматизации процесса.

Для каждой сферы приложения химического анализа имеется свой набор методов разделения и концентрирования. При анализе объектов окружающей среды широкое распространение получили экстракция, сорбция, соосаждение, испарение, а также сверхкритическая флюидная экстракция и газовая экстракция. В нефтехимической промышленности применяют в основном хроматографические методы, в токсикологической химии — экстракцию и хроматографию, в электронной промышленности — дистилляцию и экстракцию.

Количественные характеристики разделения и концентрирования. Большинство методов разделения основано на распределении вещества между двумя фазами. Например, для вещества А имеем равновесие



Отношение общих концентраций вещества А в фазах 2 и 1 называют *коэффициентом распределения D*:

$$D = \frac{C_2}{C_1}, \quad (6.2)$$

где C_1, C_2 — общая концентрация вещества А в фазе 1 и фазе 2 соответственно, моль · л⁻¹.

Абсолютно полное извлечение, а следовательно, и разделение теоретически неосуществимы. Эффективность извлечения вещества А из одной фазы в другую можно охарактеризовать *степенью извлечения R*:

$$R = \frac{Q_2}{Q_2 + Q_1} 100 \%, \quad (6.3)$$

где Q_1, Q_2 — количество вещества компонента А в фазе 1 и фазе 2 соответственно, моль.

Очевидно, что для полного извлечения компонента значение R должно быть как можно ближе к 100 %.

Количественной характеристикой разделения веществ А и В является *коэффициент разделения $\alpha_{A/B}$* :

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}, \quad (6.4)$$

где D_A, D_B — коэффициенты распределения вещества А и В в данной фазе.

На практике разделение считают количественным, если 99 % вещества А перешло в фазу 2, а 99 % мешающего компонента В осталось в фазе 1.

Для количественного разделения компонентов А и В необходимо, чтобы значение $\alpha_{A/B}$ было высоким, а произведение $D_A D_B$ — близким к единице.

Значения коэффициентов распределения и степеней извлечения компонентов А и В

D_A	D_B	$R_A, \%$	$R_B, \%$
10^4	1	99,99	50,0
10^2	10^{-2}	99,0	1,0
1	10^{-4}	50,0	0,01

Пусть $\alpha_{A/B} = 10^4$, при этом возможны комбинации значений D_A и D_B , представленные в табл. 6.1.

Как видно, разделение может быть достигнуто при $D_A D_B = 1$.

Для оценки эффективности концентрирования служит *коэффициент концентрирования* S_K :

$$S_K = \frac{q_K / Q_K}{q_{пр} / Q_{пр}}, \quad (6.5)$$

где $q_K, q_{пр}$ — количество вещества микрокомпонента в концентрате и пробе соответственно, моль; $Q_K, Q_{пр}$ — количество вещества макрокомпонента в концентрате и пробе соответственно, моль.

Коэффициент концентрирования показывает, во сколько раз изменяется отношение количества вещества микро- и макрокомпонента в концентрате по сравнению с исходной пробой.

Сочетание операций разделения и концентрирования с методами определения. Разделение смесей и концентрирование микрокомпонентов в химическом анализе — это не самоцель, а по сути дела вынужденная вспомогательная операция перед собственно определением тем или иным методом. Поэтому аспект сочетания операций разделения или концентрирования с методом последующего определения исключительно важен. Во многих случаях обе стадии анализа сильно влияют друг на друга.

В общем сочетании методов разделения и методов определения можно подразделить на две группы. В сочетаниях первой группы методы разделения и определения не связаны между собой; здесь нет строгой привязки метода разделения к какому-либо определенному методу определения и продукт разделения (концентрат) может быть проанализирован любым подходящим методом. Важно подчеркнуть, что в этом случае определение проводят не в концентрате, а в растворе, полученном после дополнительной подготовки концентрата с целью перевода определяемого микрокомпонента в форму, пригодную для определения. Для сочетаний методов такого рода (их еще называют *комбинированными методами анализа*) по существу безразлично, каким путем был получен концентрат; концентрирование и определение здесь просто последовательно используемые и более или менее независимые стадии анализа.

В сочетаниях методов второй группы определение проводят непосредственно в концентрате, как правило, без его дополнительной обработки. Для такого рода сочетаний был предложен термин «гибридные методы анализа». *Гибридными* называют методы, основанные на тесном сочетании методов разделения (концентрирования) и последующего определения; как правило, образуется устойчивое

сочетание методов, реализуемое в виде единого аналитического прибора. В гибридных методах анализа аналитический цикл часто проще, чем в комбинированных, поскольку в большинстве случаев концентрат не нужно подвергать дополнительной подготовке. Гибридные методы анализа часто превосходят комбинированные по метрологическим характеристикам и затратам времени, их проще автоматизировать.

Например, к гибридным методам анализа относят методы, основанные на сочетании экстракционного концентрирования с определением выделенного компонента непосредственно в экстракте с применением спектрофотометрии (экстракционно-фотометрические методы), флуориметрии (экстракционно-флуориметрические методы), атомно-абсорбционной спектрометрии (экстракционно-атомно-абсорбционные методы) или атомно-эмиссионной спектрометрии (экстракционно-атомно-эмиссионные методы). В последние годы широкое распространение получили сорбционно-спектроскопические методы, сочетающие сорбционное концентрирование микрокомпонентов с их определением непосредственно в твердом концентрате с применением спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения или люминесценции.

Об очень тесном сочетании методов разделения (концентрирования) и определения можно говорить и в несколько ином смысле. Известны примеры объединения этих процессов в одном автоматизированном приборе, например в хроматографе. Разделение компонентов осуществляется здесь с помощью хроматографической колонки, а определение — с использованием различных детекторов, задача которых — непрерывное определение. Число таких методов все время увеличивается. Гибридными методами анализа являются инверсионная вольтамперометрия, все современные хроматографические методы, включая хромато-масс-спектрометрию, капиллярный электрофорез.

6.2. Экстракция

6.2.1. Основы метода

Экстракция — это физико-химический процесс распределения вещества между двумя фазами, чаще всего между двумя несмешивающимися жидкостями (обычно между водой и органическим растворителем). Экстракция — это и соответствующий метод выделения, разделения и концентрирования веществ.

Вещество (обычно в органической фазе), ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют *экстрагентом*. Инертные органические растворители, такие как трихлорметан (хлороформ), тетрахлорметан, бензол, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют *разбавителями*. Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют *экстрактом*. Перевод вещества из органической фазы в водную называют *реэкстракцией*, а вещество, используемое для реэкстракции, — *реэкстрагентом*.

Экстракционные методы пригодны для концентрирования, извлечения микрокомпонентов или макрокомпонентов, индивидуального и группового выделения компонентов при анализе разнообразных промышленных и природных объектов. Метод прост, быстро осуществим, обеспечивает высокую эффективность разделения и концентрирования и совместим с разными методами опреде-

ления. Экстракция позволяет изучать состояние веществ в растворе при различных условиях, определять физико-химические характеристики, например константы диссоциации кислот и оснований, константы устойчивости комплексов. Многие аналитически важные экстракционные системы стали миниатюрными прообразом некоторых перспективных технологических экстракционных процессов.

Условия экстракции вещества. С энергетической точки зрения направление экстракционного процесса определяется главным образом разностью между суммарной энергией сольватации экстрагируемого соединения молекулами экстрагента и растворителя и энергией гидратации этого соединения молекулами воды. Чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации экстрагируемых соединений, тем выше степень извлечения.

По соотношению энергий сольватации и гидратации все экстракционные системы можно разделить на две группы. Для первой группы систем характерно отсутствие химического взаимодействия между экстрагируемым веществом и экстрагентом. Во вторую более многочисленную группу экстракционных систем попадают ионы металлов и те органические соединения, переход которых в органическую фазу связан с протеканием химических реакций, приводящих к образованию новых соединений. В этом случае говорят о реакционной экстракции.

Перечислим условия экстракции веществ.

1. Для того чтобы ионы металла и другие заряженные частицы перешли в органическую фазу, необходимо нейтрализовать их заряд. Ионы металла можно связать в незаряженный комплекс; заряженные частицы можно экстрагировать в виде ионных ассоциатов.

2. Чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации экстрагируемых соединений, тем выше степень извлечения.

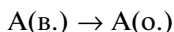
3. Для того чтобы соединение полностью экстрагировалось, необходимо обеспечить его гидрофобность, т. е., как правило, должны отсутствовать гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.), а внешняя органическая часть соединения должна быть достаточно объемной, чтобы блокировать гидрофильную часть молекулы.

4. С увеличением размера молекул экстрагируемых соединений степень извлечения обычно повышается, поскольку крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды.

5. Экстракция ионных ассоциатов ухудшается с увеличением заряда и уменьшением размера ионов. При прочих равных условиях обычно лучше экстрагируются однозарядные ионы, хуже — двух- и особенно трехзарядные.

6. При прочих равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше.

Основные количественные характеристики. Распределение вещества А в условиях равновесия в системе, состоящей из двух ограниченно смешивающихся жидких (водной и органической) фаз, можно представить в виде



Здесь и далее символом (в.) обозначено состояние в водной фазе, (о.) — в органической фазе.

Изменение энергии Гиббса для гетерогенного равновесия описывается уравнением вида (см. гл. 3):

$$\Delta G = G^\circ + RT \ln \frac{a_{A(o.)}}{a_{A(w.)}},$$

где $a_{A(o.)}$, $a_{A(w.)}$ — активность вещества А в органической и водной фазе соответственно.

Поскольку в условиях равновесия $\Delta G = 0$, получим

$$\frac{a_{A(o.)}}{a_{A(w.)}} = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} = K_D^\circ.$$

Отсюда следует, что при постоянных значениях температуры и давления отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества в водной и органической фазах — величина постоянная (*закон распределения Нернста*). Величину K_D° называют *константой распределения*. В реальных условиях, поскольку коэффициенты активности (особенно в органической фазе) редко известны, используют *реальную константу распределения*:

$$K_D = \frac{[A(o.)]}{[A(w.)]}. \quad (6.6)$$

Предельное значение K_D , найденное при ионной силе $I \rightarrow 0$, близко к термодинамической константе распределения. Если обе фазы — растворы, насыщенные относительно твердой фазы, и экстрагируемое вещество существует в единственной форме, то при равновесии константа распределения равна

$$K_D = \frac{s_o}{s_w},$$

где s_o , s_w — растворимость вещества в органической и водной фазе соответственно.

Экстрагируемое вещество может находиться в растворе в разных формах. Практический интерес представляет отношение суммарных концентраций всех форм вещества в двух фазах, т.е. коэффициент распределения:

$$D = \frac{C_o}{C_w},$$

где C_o , C_w — концентрация вещества в органической и водной фазе соответственно.

Значение коэффициента распределения зависит от условий экстракции, например от pH и концентрации экстрагента, тогда как константа распределения постоянна (при $I = \text{const}$).

Количество вещества в каждой из фаз будет равно

$$Q_w = C_w V_w, \quad Q_o = C_o V_o,$$

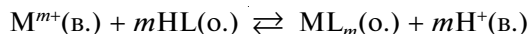
где V_w , V_o — объем соответственно водной и органической фазы.

Используя приведенные выше величины, можно показать связь коэффициента распределения D со степенью извлечения R (см. уравнение (6.3)):

$$R = \frac{C_o V_o}{C_w V_w + C_o V_o} 100 \% = \frac{D}{D + V_w / V_o} 100 \%. \quad (6.7)$$

Коэффициент распределения D выражает соотношение общих концентраций вещества в обеих фазах, следовательно, эта величина зависит от условий распределения и не зависит от объема фаз. В отличие от коэффициента распределения степень извлечения, выражающая долю проэкстрагированного вещества от общего его количества, зависит от соотношения объемов фаз и при одном и том же коэффициенте распределения вещество при постоянном объеме водной фазы извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы.

Экстракцию почти всегда можно рассматривать как обычную, хотя и гетерогенную химическую реакцию. Например, при экстракции внутрикомплексных соединений ML_m равновесие может быть представлено уравнением (хелатообразующий реагент находится в органической фазе):



Константа этого равновесия называется *константой экстракции* K_{ex} и описывается уравнением

$$K_{ex} = \frac{[ML_m(о.)][H^+(в.)]^m}{[M^{m+}(в.)][HL(о.)]^m}$$

Отношение $\frac{[ML_m(о.)]}{[M^{m+}(в.)]}$ равно коэффициенту распределения D , если допустить,

что концентрации различных форм комплексов иона металла в водной среде пренебрежимо малы по сравнению с $[M^{m+}]$, а в органической фазе единственной формой металла является комплекс ML_m . Окончательно получаем

$$K_{ex} = D \frac{[H^+(в.)]^m}{[HL(о.)]^m} \quad (6.8)$$

Логарифмируя уравнение (6.8), получаем уравнение прямой

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL(о.)] + m pH.$$

Если $[HL]_о = \text{const}$, то имеем линейную зависимость логарифма коэффициента распределения от pH с тангенсом угла наклона, равным m ; при $pH = \text{const}$ аналогичную зависимость получим для равновесной концентрации реагента (рис. 6.1). Равновесную концентрацию реагента обычно приравнивают к его исходной концентрации, поскольку для количественного извлечения ионов металла обычно используют достаточно большой избыток реагента.

Способы осуществления экстракции. *Периодическая экстракция* представляет собой экстракцию вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. При достаточно высоких значениях коэффициента распределения

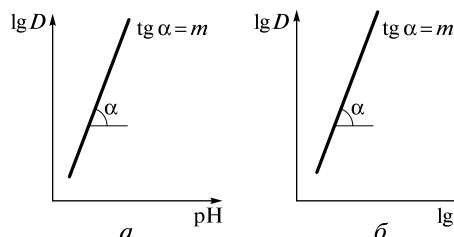


Рис. 6.1. Зависимость коэффициента распределения ионов металла, экстрагирующихся в виде внутрикомплексного соединения, от равновесного значения pH водной фазы (а) и концентрации хелатообразующего реагента (б)

однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество в органическую фазу. Степень извлечения при однократной экстракции рассчитывают по формуле (6.7).

Если однократная экстракция не обеспечивает достаточной степени извлечения, то значение R можно повысить за счет увеличения объема органической фазы или прибегая к многократной экстракции. Количество вещества, оставшееся в водной фазе после первой экстракции, будет равно

$$1 - R = \frac{C_B V_B}{C_B V_B + C_o V_o} = \frac{1}{D \frac{V_o}{V_B} + 1}.$$

После n -кратной экстракции оставшееся количество вещества в водной фазе можно рассчитать по формуле

$$1 - R = \frac{1}{\left(D \frac{V_o}{V_B} + 1\right)^n}.$$

Тогда степень извлечения веществ после n -кратной экстракции равна

$$R = \left[1 - \frac{1}{\left(D \frac{V_o}{V_B} + 1\right)^n} \right] 100 \%.$$

Расчет показывает, что эффективность многократной экстракции быстро падает при увеличении числа последовательных экстракций (рис. 6.2). Ясно, что делить экстрагент более чем на 5–6 порций нецелесообразно.

Периодическую экстракцию проводят в основном в делительной воронке (рис. 6.3, а). В делительную воронку вводят водный раствор, содержащий экстрагируемое соединение, и органический растворитель, не смешивающийся с водной фазой. Затем воронку энергично встряхивают для обеспечения хорошего контакта фаз. После встряхивания фазы разделяют.

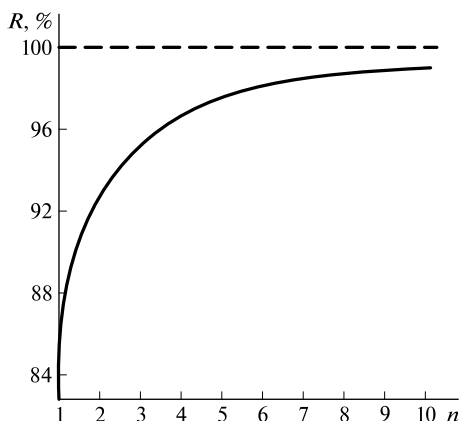


Рис. 6.2. Степень извлечения R как функция числа экстракций n при общем объеме экстрагента $V_o = 5V_B$; $D = 1$; пунктирная линия отвечает максимально возможной степени извлечения

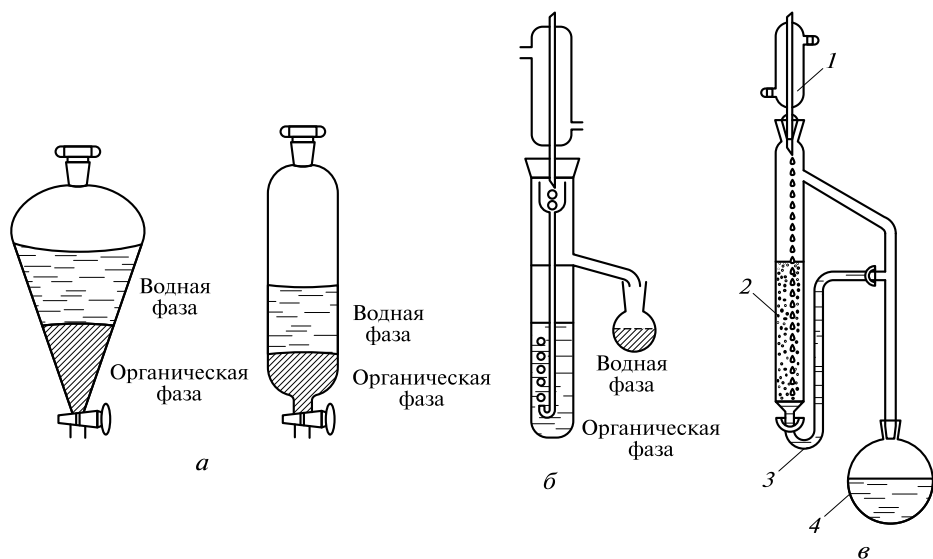


Рис. 6.3. Делительные воронки (а) и приборы (б, в) для непрерывной экстракции (плотность экстрагента ниже (б) и выше (в) плотности воды):

1 — холодильник; 2 — экстрагируемая жидкость; 3 — трубка возврата экстрагента; 4 — резервуар для экстрагента; 5 — воронка для диспергирования растворителя; б — пористый стеклянный диск

Непрерывная экстракция осуществляется при непрерывном и относительном перемещении двух фаз; одна из фаз (обычно водная) остается неподвижной. На рис. 6.3, б, в показаны приборы, используемые для экстрагентов, плотность которых соответственно ниже и выше плотности воды.

При **противоточной экстракции** последовательность операций заключается в том, что верхняя, как правило, органическая фаза переносится последовательно через серию экстракционных трубок и в каждой из них контактирует со свежими порциями нижней водной фазы до установления равновесия. Таким образом, на каждой стадии происходит распределение вещества между свежими порциями обеих фаз. Процесс установления равновесия и переноса повторяют *n* раз. Противоточную экстракцию применяют для разделения сложных смесей, а также для выделения малых количеств компонентов из больших объемов исходного материала. Например, с помощью прибора, состоящего из 40 трубок, был выделен протоген из 4 т говяжьей и свиной печени. Есть и другие способы осуществления противоточной экстракции.

6.2.2. Экстракция органических соединений

Жидкостно-жидкостная экстракция в настоящее время остается одним из наиболее распространенных методов разделения и концентрирования органических соединений из различных объектов.

В зависимости от свойств экстрагируемых соединений и характера решаемой аналитической задачи в качестве экстрагентов для извлечения органических соединений применяют несмешивающиеся с водой органические растворители различных классов. Растворители должны отвечать ряду требований:

- извлекать определяемое соединение или группу соединений с высокими коэффициентами распределения;
- обладать малой растворимостью в воде;
- иметь достаточно высокую (не ниже 50 °С) температуру кипения;
- обладать плотностью, значительно отличающейся от плотности анализируемого раствора.

В случае определения следовых количеств веществ жесткие требования предъявляют и к чистоте растворителей. Кроме того, при выборе органического растворителя учитывают его безопасность.

Неионизированные органические соединения (углеводороды, в том числе и ароматические, спирты, альдегиды, эфиры) экстрагируются в органическую фазу по механизму физического распределения, в основе которого лежит закон распределения. В реальных условиях используют реальную константу распределения, которая, как показано выше, обычно равна отношению растворимостей вещества в органической и водной фазах. Отсюда следует, что для повышения эффективности экстракционного извлечения необходимо создать условия, способствующие повышению растворимости вещества в органической фазе и снижению растворимости в водной фазе.

Растворимость вещества в органической фазе зависит от природы органического растворителя, выбранного в качестве экстрагента. По возрастанию экстрагирующей способности растворители располагают в следующий ряд: предельные углеводороды < непредельные углеводороды < хлорпроизводные углеводородов < ароматические углеводороды < простые эфиры < спирты < сложные эфиры. Такая последовательность обусловлена различной способностью к сольватации экстрагируемого вещества растворителем.

Введение в водный раствор больших количеств хорошо растворимых солей снижает растворимость органических соединений в воде, что способствует росту их константы распределения между водной и органической фазами и повышает эффективность экстракции. Повышение коэффициента распределения вещества в присутствии солей называют *высаливанием*. В качестве высаливателей чаще всего используют различные неорганические соли, например галогениды щелочных и щелочноземельных металлов. Высаливающий эффект возрастает с уменьшением радиуса катиона, входящего в состав соли, и ростом его заряда, а также с увеличением концентрации высаливателя. Например, высаливающая способность 0,5 М растворов хлоридов возрастает в ряду: $KCl < NaCl < LiCl < BaCl_2 < CaCl_2 < MgCl_2 < AlCl_3$. Высаливание объясняют уменьшением количества несвязанной воды, что снижает растворимость органических веществ в воде.

Распределение органического соединения между фазами зависит от его физико-химических характеристик. К таким характеристикам следует отнести молекулярную массу соединения, его полярность или гидрофобность и связанную с ними растворимость в воде и органических растворителях, способность к тем или иным межмолекулярным взаимодействиям. При этом имеет значение не только наличие полярных групп, но и их относительно высокая массовая доля в молекуле. Чем меньше относительная доля углеводородного фрагмента, чем полярнее группы, чем их больше в молекуле, чем выше дипольный момент, тем полярнее соединение. Напротив, гидрофобность органического соединения определяется наличием в его составе различных углеводородных фрагментов, а также атомов таких элементов, как галогены. Известно, что увеличение числа атомов углерода в молекуле гомолога приводит к понижению растворимости вещества в воде и

способствует увеличению его константы распределения. Кроме того, растворимость органического соединения в воде уменьшается при введении в его молекулу таких заместителей, как атомы галогенов. При этом константа распределения возрастает при переходе от фторида к хлориду и далее к бромиду и иодиду, а также с увеличением числа атомов галогена в экстрагируемом соединении.

В отличие от неионизированных соединений экстракция *ионизированных органических соединений* (карбоновых кислот, фенолов, аминов) зависит от значения pH. В зависимости от pH меняется содержание неионизированных молекул кислоты или основания в водной фазе. Например, экстракция органических кислот или фенолов растет с уменьшением pH, достигая максимального значения при $\text{pH} = \text{p}K_a - 2$. При $\text{pH} = \text{p}K_a + 2$ вся кислота находится в ионизированной форме и переход ее в органическую фазу становится невозможен.

На рис. 6.4 приведена зависимость коэффициента распределения 8-гидроксихинолина от pH в системе вода — хлороформ.

В интервале pH 6—9 в обеих фазах 8-гидроксихинолин существует только в молекулярной форме и, следовательно, $D = K_D$; при $\text{pH} > 11$ экстракция уменьшается за счет диссоциации молекулярной формы, а при $\text{pH} < 3$ — за счет протонирования атома азота.

Ионизированные органические соединения можно экстрагировать из водных растворов в виде ионных ассоциатов. Коэффициенты распределения ионного ассоциата определяются гидрофобностью компонентов, образующих ионную пару, природой органического растворителя и составом водной фазы.

На практике при экстракции органического аниона в водный раствор вводят соль органического основания с большой молекулярной массой или кислотные красители, а затем проводят экстракцию. Напротив, при выделении органического катиона в экстракционную систему добавляют соль органической кислоты или основные красители. Если в качестве противоионов используют основные или катионные красители, то полученные окрашенные экстракты можно анализировать спектрофотометрически.

Как упоминалось выше, большинство органических растворителей, используемых в жидкостной экстракции органических соединений, имеют ряд недостатков (горючесть, взрывоопасность, токсичность), что накладывает серьезные ограничения на экстракционный метод. Перспективной альтернативой классическим растворителям могут стать *ионные жидкости* — расплавы некоторых органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они негорючие, имеют пренебрежимо малое давление паров, термически устойчивы и не столь токсичны; многие ионные жидкости не смешиваются с водой и практически все хорошо проводят электрический ток. Благодаря своим свойствам ионные жидкости экологичны, т. е. «дружественны окружающей среде» (green chemistry).

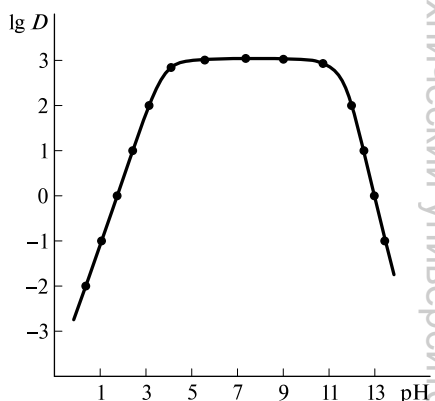


Рис. 6.4. Зависимость коэффициента распределения 8-гидроксихинолина от значения pH в системе вода — хлороформ ($K_D = 460$; $\text{p}K_{a,1} = 5,19$; $\text{p}K_{a,2} = 9,82$)

Ионные жидкости — высокоэффективные экстракционные растворители, вполне способные заменить традиционные не смешивающиеся с водой растворители. По отношению к нейтральным органическим соединениям они ведут себя подобно сложным эфирам и замещенным ароматическим углеводородам. В качестве ионных жидкостей чаще всего используют гексафторфосфат-1-бутил-3-метилимидазолия. В эту ионную жидкость в молекулярной форме количественно экстрагируют различные фенолы: 4-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,6-динитрофенол, пикриновую кислоту, 4-хлорфенол, 1-нафтол и 2-нафтол. Степень извлечения перечисленных веществ превышает 90 % при соотношении объемов органической и водной фаз, равном 1 : 3. Аминосоединения (анилин, нафтил-амин, *o*-толуидин) количественно экстрагируют из щелочных водных растворов, т. е. также в молекулярной форме.

Жидкостно-жидкостную экстракцию используют для экстракционного выделения, разделения и концентрирования из водного раствора неполярных, мало-полярных и слабодиссоциирующих соединений. Оптимальные условия экстракции создают путем выбора pH, времени контакта фаз, введением высаливателей, переводением (дериватизацией) выделяемых компонентов в хорошо экстрагируемые соединения. Органические растворители должны обеспечивать необходимые коэффициенты концентрирования и не оказывать мешающего влияния при последующем, чаще всего хроматографическом, анализе концентрата.

Обычно органические вещества концентрируют из 0,5 — 1,0 л водного раствора несколькими порциями растворителя, конечный объем которого составляет 50 — 200 мл, при этом коэффициент концентрирования равен 3 — 10 и лишь в отдельных случаях он достигает больших значений (при увеличении объема пробы либо при уменьшении объема экстрагента). Степень извлечения соединений составляет 60 — 95 % в зависимости от природы соединения, его концентрации и системы растворителей. Часто полученные экстракты подвергают дополнительной обработке, включающей упаривание до 0,5 — 1,0 мл, удаление воды безводным сульфатом натрия, очистку экстрактов, фракционирование, а также в ряде случаев дериватизацию. Следует помнить, что любая дополнительная операция на этом этапе может искажать реальный состав анализируемой пробы и приводить к потере летучих компонентов. В связи с этим перспективна *микрожидкостная экстракция* относительно малым объемом растворителя. Объем экстрагента в этом случае составляет 0,5 — 2,0 мл при объеме пробы водного раствора 0,01 — 1,00 л. При таком варианте жидкостной экстракции не требуется дополнительное концентрирование экстракта упариванием.

Жидкостная экстракция является идеальным методом для разделения органических соединений на группы. Так, за счет экстракции при разных значениях pH достигается групповое разделение органических соединений на неионизированные и ионизированные (кислые и основные).

6.2.3. Экстракция ионов металлов

Экстракцию ионов металлов, находящихся в растворах в виде различных ионных форм, проводят после перевода заряженных частиц в незаряженные комплексные соединения или ионные ассоциаты. В этом случае можно говорить о реакционной экстракции, так как переход ионов металла из водной фазы в органическую связан с протеканием химической реакции, приводящей к образова-

нию нового соединения. С энергетической точки зрения экстракция ионов металлов возможна, если энергия, выделяемая при образовании комплексных соединений и сольватации их органическими растворителями, превышает затраты энергии на дегидратацию ионов. По существу экстракцию ионов металлов можно рассматривать как реакцию комплексообразования, протекающую в двухфазной гетерогенной системе.

Экстрагенты и разбавители. Способность экстрагента к взаимодействию с ионами металла определяется его химической природой: набором функциональных групп и структурными особенностями молекулы. В табл. 6.2 перечислены основные типы и группы соединений, используемых в качестве экстрагентов для извлечения ионов металлов.

Обычно все экстрагенты (исключая изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, хлорекс и гексон) используют в виде их растворов в органическом растворителе. В отдельных случаях экстрагент вводят в водную фазу.

Органический растворитель — разбавитель улучшает экстракционные и физические свойства органической фазы. Разбавители должны удовлетворять следующим требованиям: относительная плотность ρ разбавителя (относительно воды) значительно больше или меньше единицы (в этом случае фазы хорошо расслаиваются); малая растворимость в воде; малая токсичность; невысокая стоимость. Широко используют такие растворители, как тетрахлорметан CCl_4 ($\rho = 1,59$), хлороформ $CHCl_3$ ($\rho = 1,49$), реже бензол C_6H_6 (токсичен, $\rho = 0,88$), гексан C_6H_{14} ($\rho = 0,66$), толуол $C_6H_5CH_3$ ($\rho = 0,87$).

Нейтральные экстрагенты, обладающие, как правило, высокой донорной способностью, часто используют для экстракции незаряженных комплексов ионов металлов с лигандами типа Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Например, экстракцию ионов циркония(IV) трибутилфосфатом (ТБФ) из хлоридных растворов описывают уравнением

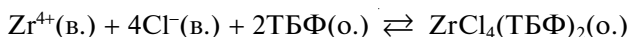
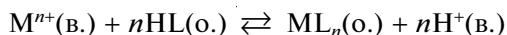


Таблица 6.2

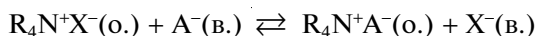
Основные типы экстрагентов, используемых для извлечения ионов металлов

Экстрагент	Группы соединений
Кислотный (катионообменный)	Хелатообразующие: β -дикетоны, купфероны, гидроксамовые кислоты, 8-гидроксихинолин, диметилглиоксим, дифенилтиокарбазон, диэтилдитиокарбаминаты. Карбоновые и нафтеновые кислоты. Фосфорорганические кислоты (ди(2-этилгексил)фосфорная кислота). Сульфокислоты (динонилнафталинсульфокислота)
Основной (анионообменный)	Соли третичных аминов. Соли четвертичных аммониевых оснований $R_4N^+X^-$. Соли тетрафенилфосфония $(C_6H_5)_4P^+X^-$ и тетрафениларсония $(C_6H_5)_4As^+X^-$
Нейтральный (координационный)	Эфиры: диэтиловый, 2,2'-дихлордиэтиловый (хлорекс). Кетоны: метилизобутилкетон (гексон), окись мезитила, циклогексанон. Фосфаты $(RO)_3PO$, фосфонаты $(RO)_2RPO$, фосфинаты $(RO)_2PO$, фосфиноксиды R_3PO , фосфины $(C_6H_5)_3P$. Диантипирилметан и его аналоги. Сульфиды $RR'S$, сульфоксиды $RR'SO$. Производные тиомочевины $(RNH)(R'NH)CS$

Среди кислотных экстрагентов часто используют хелатообразующие реагенты. Упрощенно реакция этих экстрагентов с ионами металла может быть описана следующим образом:



Экстракция с основными экстрагентами может протекать по механизму ионного обмена:



Экстрагируемые соединения. Можно выделить два типа экстрагируемых соединений: неионизированные соединения (однородно- и смешанолигандные комплексы) и ионные ассоциаты. В свою очередь каждый тип объединяет соединения, отличающиеся строением, природой связи и характером взаимодействия с экстрагентом (табл. 6.3).

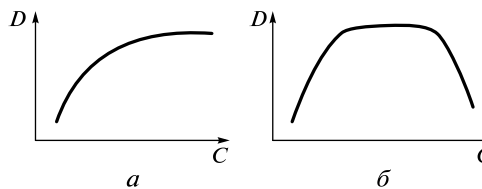
Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе относятся соединения с преимущественно ковалентной связью, они в заметной степени не гидратируются и не сольватируются. Распределение подобных соединений хорошо описывается законом распределения. Эти соединения экстрагируются растворителями различной природы, а инертными растворителями (бензолом, тетрахлорметаном) — избирательно. Вид кривой распределения координационно-несольватированных нейтральных соединений в зависимости от концентрации кислоты, например соляной, определяется природой соединений и их способностью образовывать катионные или анионные комплексы с анионом этой кислоты. Так, образование комплексов $AsCl_3$ и $GeCl_4$ проходит ступенчато через ряд промежуточных катионных комплексов. В сильнокислотной среде образуются координационно насыщенные комплексы $AsCl_3$ и $GeCl_4$ и после этого дальнейший рост концентрации соляной кислоты не приводит к росту экстракции (рис. 6.5, а).

Таблица 6.3

Классификация экстрагируемых соединений

Класс экстрагируемых соединений	Группы соединений
Неионизированные соединения	Координационно-несольватированные соединения с ковалентной связью: I_2 ; хлориды ($HgCl_2$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $GeCl_4$); бромиды ($HgBr_2$, $AsBr_3$, $SbBr_3$, $GeBr_4$, $SeBr_4$); иодиды (HgI_2 , AsI_3 , SbI_3 , SnI_4); оксиды (RuO_4 , OsO_4). Внутрикомплексные соединения: 8-гидроксихинолинаты, диэтилдитиокарбаминаты, дитизонаты, β -дикетонаты и др. Координационно-сольватированные нейтральные комплексы: хлориды MCl_nL_x ($M = Sc(III), Zr(IV), Hf(IV), Th(IV), Au(III)$ и др.; L — нейтральные экстрагенты); нитраты $M(NO_3)_nL_y$ ($M = UO_2^{2+}, ZrO^{2+}$ и др.)
Ионные ассоциаты	Координационно-несольватированные ионные ассоциаты: $[B^+][A^-]$, где B^+ — основные экстрагенты; $A^- = ClO_4^-, ReO_4^-, MnO_4^-, IO_4^-$ и др. Комплексные кислоты: $H_{p-q}MX_p$ ($HFeCl_4$, H_2CdI_4 , $HSbCl_6$ и др.); экстрагенты — основные и нейтральные соединения

Рис. 6.5. Зависимость коэффициента распределения D ионов As(III) (а) и Hg(II) (б) от концентрации соляной кислоты при извлечении инертными органическими растворителями



Для ионов ртути(II) с ростом концентрации соляной кислоты характерно образование как катионных HgCl^+ , нейтральных HgCl_2 , так и анионных HgCl_3^- и HgCl_4^{2-} комплексов, поэтому кривая распределения для таких комплексов характеризуется максимумом. В практике анализа используют экстракцию галогенидов мышьяка, германия и ртути.

Внутрикомплексные соединения. Напомним, что внутрикомплексные соединения принадлежат к циклическим комплексным соединениям, т. е. к хелатам. Однако образование внутрикомплексных соединений всегда связано с вытеснением по крайней мере одного иона водорода.

При образовании незаряженных внутрикомплексных соединений исчерпываются возможности комплексообразователя в отношении валентных связей, но координационные связи могут быть использованы не полностью. Различают координационно насыщенные внутрикомплексные соединения, в которых внутренняя координационная сфера иона металла полностью заполнена молекулами органического лиганда, и смешанолигандные внутрикомплексные соединения (координационно ненасыщенные по отношению к экстракционному реагенту), в состав которых наряду с органическими входят другие, обычно монодентатные лиганды. Если координационно ненасыщенные внутрикомплексные соединения образуются в водных растворах, то свободные координационные места занимают молекулы воды. Для обеспечения экстракции таких гидратированных внутрикомплексных соединений нужно вытеснить воду или заблокировать ее молекулами какого-либо активного в координационном отношении (или в отношении образования водородных связей) органического соединения, например кислородсодержащими растворителями или ТБФ. В этом случае экстракция должна существенно зависеть от природы растворителя. Для экстракции координационно насыщенных комплексов природа растворителя не столь существенна.

В качестве примера координационно насыщенного комплекса можно привести 8-гидроксихинолинат алюминия состава AlR_3 , который полностью экстрагируется в хлороформ в интервале pH 4,5 — 11,0. Для алюминия координационное число равно 6, и три бидентатных лиганда 8-гидроксихинолина (HR) полностью насыщают внутреннюю координационную сферу иона алюминия. Комплексы кальция, кадмия, кобальта и других двухзарядных ионов с 8-гидроксихинолином обычно имеют состав MR_2 , в их молекулах остаются свободные координационные места, которые могут быть заняты молекулами воды или реагента. Так, комплексы $\text{CaR}_2(\text{HR})_2$, $\text{CdR}_2(\text{HR})_2$ и $\text{CoR}_2(\text{HR})_2$ хорошо экстрагируются хлороформом. Очевидно, экстракцию гидратированных хелатов типа $\text{CoR}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ можно обеспечить активными в координационном отношении растворителями, способными вытеснить воду из внутренней координационной сферы. Можно использовать ТБФ (или метилизобутилкетон), который будет экстрагировать комплекс состава $\text{CoR}_2(\text{ТБФ})$.

Кроме незаряженных внутрикомплексных соединений имеются положительно и отрицательно заряженные комплексы. Катионные внутрикомплексные со-

единения можно экстрагировать при введении крупных гидрофобных анионов, анионные — при введении крупных гидрофобных катионов. Например, ионы индия(III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (HL) образуют комплексы состава InL_2^+ и InL_2^{2+} ; введение гидрофобных анионов, например анионов кислотных красителей, нафталинсульфоната, тетрафенилбората, обеспечивает экстракцию этих комплексов. Экстрагировать комплексы ионов металлов с такими реагентами, как арсеназо I и арсеназо III, содержащими группы $-\text{SO}_3\text{H}$, можно, добавляя в качестве противоионов ионы тетрафениларсония, тетрафенилфосфония и другие гидрофобные катионы.

Координационно-сольватированные нейтральные комплексы. Во внутреннюю координационную сферу иона металла такого комплекса обычно входит неорганический лиганд (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^-) и экстрагент; например, $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{ТБФ})_2$, $\text{UO}_2\text{Br}_2(\text{ТБФО})_2$ (ТБФО — трибутилфосфин-оксид). Следовательно, при образовании и экстракции подобных комплексов необходимо присутствие нейтральных экстрагентов, имеющих электронодонорные атомы, например атом азота, кислорода или серы. При подборе неорганического лиганда и экстрагента удобно руководствоваться принципом жестких и мягких кислот и оснований (см. подразд. 5.2).

Для благоприятного сочетания неорганического лиганда и экстрагента важна их разница в степени жесткости или мягкости. Например, при экстракции жестких металлов очень жесткое основание (например, фторид-ион) практически не сочетается с жесткими кислородсодержащими экстрагентами; почти всегда ионы этих металлов экстрагируются в виде ионных ассоциатов $[\text{BH}^+][\text{MF}_n^-]$. Если разница в степени жесткости между лигандами небольшая (ионы Cl^- или Br^- и ТБФ), то в зависимости от концентрации компонентов могут экстрагироваться как смешанолигандные комплексы, так и ионные ассоциаты.

Координационно-несольватированные ионные ассоциаты. Это соединения крупных гидрофобных катионов (например, ионов тетрафениларсония, тетрафенилфосфония) с анионами ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- и другими крупными анионами, которые не сольватированы или почти не сольватированы. Поставщиками крупных органических катионов могут быть основные (катионные) красители — трифенилметановые, антипириновые и ксантоновые. Катионные красители используют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения анионов типа AuCl_4^- , AuBr_4^- , TlCl_4^- , SbCl_6^- , FeCl_4^- .

Поставщиками крупных анионов могут быть нафталинсульфо-кислоты, пикриновая кислота, тетрафенилборат натрия. Так, для извлечения ионов тяжелых щелочных металлов, особенно ионов цезия, используют тетрафенилборат- и пикрат-анионы.

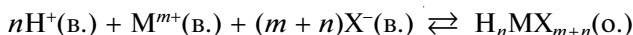
В виде ионных ассоциатов экстрагируют ионы металлов с помощью макроциклических экстрагентов, среди которых наибольшее распространение получили кислородсодержащие макроциклы — краун-эфиры. Краун-эфиры — это макроциклические полиэфиры, содержащие 4 — 20 атомов кислорода, отделенных друг от друга двумя или большим числом атомов углерода. Самым важным свойством краун-эфиров является их способность образовывать комплексы с ионами щелочных и щелочноземельных металлов. При комплексообразовании катион включается во внутреннюю полость краун-эфира и удерживается там за счет взаимодействия с гетероатомами кислорода. Специфическим свойством краун-эфиров является высокая избирательность реакций комплексообразования: наиболее устой-

чивые комплексы образуются с теми катионами, размер которых соответствует размеру полости краун-эфира; например, 18-краун-6 особенно селективен к ионам калия и стронция. Многие краун-эфиры и их комплексы значительно лучше растворяются в органических растворителях, чем в воде, что и предопределило их широкое использование в экстракции.

Экстрагируемые краун-эфирами ионы металла чаще всего входят в состав катионной части ионного ассоциата, образуя с макроциклом устойчивый катионный комплекс. В качестве анионов-партнеров наиболее эффективны крупные и гидрофобные анионы. Из многих сотен синтезированных краун-эфиров для экстракции чаще всего используют 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, дициклогексил-18-краун-6, дибензо-24-краун-8. Экстракция металлов краун-эфирами благодаря высокой селективности последних находит применение для выделения ионов таллия(I), свинца(II), стронция(II) и многих других металлов.

Экстракция ионных ассоциатов возрастает с увеличением размера входящих в их состав катиона и аниона, гидрофобности последних и ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

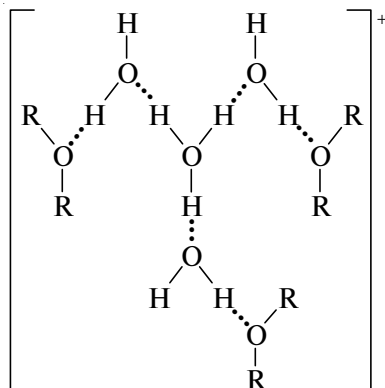
Комплексные кислоты. Кислоты состава H_nMX_{m+n} (m — заряд иона металла; $n = 1, 2$), например $HFeCl_4$, H_2CdI_4 , $HNbF_6$, $HSbCl_6$, экстрагируются лишь экстрагентами, способными к протонированию в кислотной среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Комплексные кислоты хорошо извлекаются как в макро-, так и в микроколичествах, что позволяет переводить в органическую фазу микроэлементы и матрицу. Экстракция описывается уравнением



откуда

$$K_{ex} = \frac{[H_nMX_{m+n}(о.)]}{[H^+(в.)]^n [M^{m+}(в.)] [X^-(в.)]^{m+n}}, \quad D = K_{ex} [H^+(в.)]^n [X^-(в.)]^{m+n}.$$

Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими экстрагентами протекает по гидратно-сольватному механизму. Гидратированный протон в процессе экстракции сольватируется, образуя крупный органический катион, который, взаимодействуя с анионом кислоты, образует ассоциат $[H_3O(H_2O)_p S_b]_n [MX_{m+n}]$. Катионная часть таких ионных ассоциатов схематически может быть изображена следующим образом:



Экстракция комплексных кислот осуществляется высокоосновными кислородсодержащими экстрагентами (диэтиловым эфиром, метилизобутилкетон, ТБФ, ТБФО и др.) и аминами (RNH_2 , R_2NH , R_3N).

Экстракция комплексных кислот определяется следующими факторами:

1) чем меньше заряд аниона, тем слабее гидратация и тем лучше извлекаются комплексные кислоты кислородсодержащими растворителями; хуже всего экстрагируются трехзарядные анионы;

2) увеличение размера комплексного аниона благоприятствует экстракции;

3) с ростом устойчивости комплексного аниона расширяются интервалы концентраций неорганического лиганда и ионов водорода, в которых осуществляется полная экстракция;

4) увеличение электроотрицательности периферийных атомов комплекса способствует образованию водородных связей с молекулами воды, т. е. усилению гидратации комплекса, и приводит к снижению экстракции;

5) снижение сольватирующей способности экстрагента по отношению к ионам гидроксония H_3O^+ приводит к ослаблению экстракции; разветвленный радикал экстрагента по сравнению с линейным обычно способствует ухудшению экстракции.

Проведение экстракции. Наиболее простым и очевидным способом экстракционного разделения ионов металлов является способ, основанный на том, что применяемый экстрагент не взаимодействует с ионами некоторых элементов. Например, серасодержащие экстрагенты (дитизон, дитиокарбаминаты) извлекают ионы металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} и др.), проявляющие сродство к донорным атомам серы, и ни при каких условиях не экстрагируют ионы магния, алюминия, скандия, редкоземельных элементов, циркония, гафния, поскольку эти элементы не взаимодействуют с серасодержащими реагентами.

Разделение элементов возможно и при использовании групповых экстрагентов, если варьировать условия экстракции (рН, маскирующие вещества, концентрацию компонентов системы, природу разбавителя). Так, с помощью раствора теноилтрифторацетона в бензоле, изменяя рН водной фазы, можно разделить Th, Bi, U, Pb, As, Tl (рис. 6.6).

При концентрировании микрокомпоненты извлекают в органическую фазу, объем которой в несколько раз меньше объема водной фазы. Обычно проводят групповое концентрирование с использованием различных, чаще всего хелатообразующих, экстракционных реагентов, например дитиокарбаминатов, дитизона, 8-гидроксихинолина. Индивидуальное концентрирование микрокомпонентов осуществляют при помощи избирательных экстрагентов. Для индивидуального

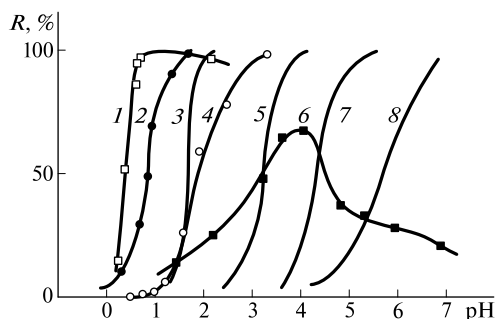


Рис. 6.6. Влияние рН на экстракцию ионов таллия(IV) (1), полония(IV) (2), висмута(III) (3), урана(VI) (4), свинца(II) (5), ванадия(V) (6), актиния(III) (7), таллия(I) (8) 0,20–0,25 М раствором теноилтрифторацетона в бензоле

ратуры. Другой привлекательной стороной сверхкритических флюидов является то, что для них характерны более высокие по сравнению с обычными жидкостями коэффициенты молекулярной диффузии и низкая вязкость.

Чаще всего в качестве экстрагента для сверхкритической экстракции используют сверхкритический диоксид углерода. Его отличает высокая растворяющая способность, доступность в чистом виде и возможность сброса в атмосферу без заметного вреда для окружающей среды. Нельзя не учитывать и такие достоинства сверхкритического диоксида углерода, как химическую инертность, негорючесть, нетоксичность и сравнительно низкую стоимость. В качестве экстрагентов используют также оксид азота(I), аммиак и различные фреоны.

Способ осуществления сверхкритической флюидной экстракции. Принципиальная схема сверхкритического флюидного экстрактора, используемого для аналитических целей, показана на рис. 6.7.

Вещество, используемое в качестве сверхкритического флюида, поступает в камеру насоса, которая обычно охлаждается до -15°C . С помощью насоса вещество сжимают до необходимого давления и с заданной скоростью подают в термостатируемый экстрактор, в котором находится ячейка с анализируемым объектом. Температура экстрактора превышает критическую температуру вещества-экстрагента. Далее в статическом или динамическом режиме при контролируемых значениях давления, температуры и потока флюида извлекают выделяемое соединение непосредственно в фазу сверхкритического флюида.

После этого экстракт удаляется из ячейки и через выходной обогреваемый рестриктор, поддерживающий давление в системе, поступает в приемник. В качестве рестриктора обычно используют кварцевый или металлический капилляр внутренним диаметром 20—50 мкм. В настоящее время используют также автоматические рестрикторы, основанные на принципе игольчатого вентиля.

Сверхкритическая флюидная экстракция из твердой матрицы. Использование сверхкритической экстракции для извлечения органических соединений из различных твердых матриц во многих случаях значительно упрощает и ускоряет процесс пробоподготовки. Предложены способы сверхкритической экстракции полиароматических углеводородов, пестицидов, полихлорбифенилов, полихлордибензодиоксинов и других веществ из почв, донных отложений, растительных

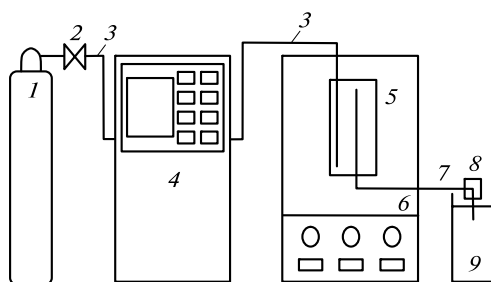


Рис. 6.7. Схема установки для сверхкритической флюидной экстракции:

1 — емкость с веществом, используемым в качестве сверхкритического флюида (газовый баллон в случае диоксида углерода); 2 — регулятор давления; 3 — соединительные трубки (обычно из нержавеющей стали; внутренний диаметр 0,1—1,0 мм); 4 — шприцевой насос (производительность до 10 мл/мин); 5 — экстракционная ячейка; 6 — термостат экстракционной ячейки; 7 — термостатируемая (100—250 °С) линия; 8 — рестриктор — устройство для поддержания давления в системе; 9 — приемник для сбора экстракта

и животных тканей, пищевых продуктов. Экстрагируемые соединения определяют, как правило, методами высокоэффективной жидкостной хроматографии, капиллярной газовой хроматографии, в том числе в сочетании с масс-спектрометрией, сверхкритической флюидной хроматографией. Как правило, степень извлечения 80—90 % достигается через 20—30 мин экстракции. Для увеличения степени извлечения полярных соединений и повышения скорости экстракции диоксид углерода модифицируют полярным органическим растворителем, чаще всего метанолом (1—20 %).

Сверхкритическую флюидную экстракцию можно сочетать с различными вариантами сорбционного концентрирования. Так, сверхкритический флюид используют для извлечения определяемых соединений с сорбента, на котором предварительно концентрируют определяемые компоненты. Концентрирование проводят, как правило, на сорбционных патронах или дисках для твердофазной экстракции, объем водного раствора варьируют в диапазоне 0,5—3,0 л.

Сверхкритическая флюидная экстракция из водных растворов. В случае прямой сверхкритической экстракции из воды пробу (10 мл) анализируемого водного раствора помещают в экстракционную ячейку объемом 12 мл и проводят экстракцию сверхкритическим флюидом в динамическом режиме. Поступающий поток экстрагента подают со дна ячейки, что позволяет перемешивать пробу и разделять фазы. Экстрагируемые соединения собирают в небольшой стеклянной трубке — вкладыше в испаритель газового хроматографа, частично заполненной кварцевой ватой. За счет расширения выходящего после рестриктора сверхкритического флюида трубка охлаждается, что позволяет осуществлять криофокусировку экстрагируемых соединений в приемнике. Прямая сверхкритическая экстракция из воды зависит от ряда факторов, среди которых основными являются температура и давление в экстракционной системе.

Способы сбора и анализа экстракта после сверхкритической флюидной экстракции. Проблема сбора и анализа экстракта имеет ключевое значение при определении следовых количеств веществ методом сверхкритической флюидной экстракции и поэтому заслуживает особого рассмотрения.

Существуют два принципиально разных способа сочетания пробоподготовки, основанной на сверхкритической экстракции, с последующим определением соединений. В англоязычной литературе таким способам сочетания соответствуют названия *off-line* и *on-line*.

Наиболее широко используют способ сочетания *off-line*. В данном случае на выходе из системы для сверхкритической флюидной экстракции (см. рис. 6.7) помещают приемник, в который и собирают экстракт. Затем полученный экстракт анализируют подходящим методом или несколькими методами сразу. Используют различные варианты сбора экстракта. Наиболее часто в приемник помещают 5—20 мл органического растворителя и барботируют через него газ, образующийся на выходе из системы. Экстрагируемые соединения переходят в раствор и остаются в приемнике, а вещество, используемое в качестве сверхкритического флюида, в газообразном состоянии удаляют. Иногда дополнительно охлаждают приемник или создают в нем избыточное давление.

Другой часто используемый метод сбора экстракта после сверхкритической флюидной экстракции в способе сочетания *off-line* основан на улавливании на сорбенте экстрагируемых соединений из потока уже газообразного флюида. В качестве сорбента используют силикагель, чаще всего силикагель с привитой фазой C18, различные полимерные сорбенты или кварцевый капилляр с тонким сло-

ем неподвижной фазы или органического растворителя. Иногда дополнительно используют охлаждаемые ловушки. Во всех случаях после сбора экстракта определяемые соединения элюируют с сорбента подходящим органическим растворителем (0,5—20 мл). Часть (0,001—0,1 мл) полученного экстракта анализируют подходящим методом.

В способе сочетания on-line выходной рестриктор подсоединяют непосредственно к прибору-анализатору (в случае органических соединений это, как правило, хроматограф), т.е. как бы создают единый аналитический прибор. Такой вариант сочетания исключает использование органического растворителя, а в некоторых случаях обеспечивает перевод всего объема экстракта в аналитический прибор. Разработаны способы сочетания on-line сверхкритической флюидной экстракции со сверхкритической флюидной хроматографией, высокоэффективной жидкостной хроматографией, капиллярной газовой хроматографией, в том числе в сочетании с масс-спектрометрией. Из недостатков, присущих сочетанию on-line, можно отметить ограничения, которые накладываются на возможности работы обоих блоков (экстрактора и хроматографа): увеличивается общее время анализа, так как во время работы одного блока второй простаивает.

6.4. Сорбция

6.4.1. Основы метода

Широко используемые сорбционные методы разделения и концентрирования основаны на выделении веществ твердой фазой (сорбентом) из газа или жидкости. Эти методы часто обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие коэффициенты концентрирования; ими относительно легко управлять; для их осуществления не требуются сложные приборы. Поэтому сорбционные методы удобны в полевых условиях. Сорбция позволяет осуществлять как индивидуальное, так и групповое концентрирование микрокомпонентов. При этом используют разнообразные сорбенты, которые наряду с высокой поглотительной способностью и избирательностью должны быть по возможности легко регенерируемыми, химически и механически устойчивыми. В результате проведения сорбционного концентрирования улучшаются метрологические характеристики определения, снижаются требования к чувствительности и селективности метода последующего определения, а следовательно, появляется возможность использовать недорогое и доступное аналитическое оборудование. Можно автоматизировать не только операцию концентрирования, но и само определение, например в хроматографических (см. гл. 8) и проточно-инжекционных методах. С использованием сорбционного концентрирования разработаны методы анализа объектов окружающей среды, промышленных, геологических и биологических объектов.

Сорбция на твердых сорбентах является основным и широко применяемым способом пробоотбора и концентрирования загрязняющих веществ из воздуха. Анализируемую пробу воздуха пропускают с определенной скоростью через поглотительные трубки, заполненные в зависимости от поставленных задач различными сорбентами. В качестве сорбентов чаще всего применяют активированные угли, различные полимерные сорбенты и химически модифицированные кремнеземы. Время отбора пробы либо задано заранее (при относительно высокой концентрации определяемых соединений в пробе и достаточной чувствительно-

сти метода, используемого для последующего определения выделенных соединений), либо обусловлено временем проскока определяемого соединения через слой сорбента. Объем пробы воздуха, пропущенной через сорбент, составляет, как правило, 10 л, хотя при определении очень низких концентраций загрязняющих веществ необходимо пропускать гораздо больший объем. Сконцентрированные примеси извлекают из поглотительных трубок термодесорбцией либо смывают органическими растворителями.

Механизмы сорбции. Сорбция представляет собой сложный гетерогенный процесс, включающий перенос вещества (сорбата) к поверхности сорбента из газа или жидкости, его диффузию в поверхностном слое, порах и непосредственно в фазе сорбента, а также различные виды взаимодействий сорбат — сорбент. Вещество поглощается и удерживается в фазе сорбента за счет нековалентных взаимодействий разных типов (диполь-дипольных, ион-дипольных, ион-ионных, гидрофобных, за счет водородных связей), ионного обмена или реакций комплексообразования. Различают *адсорбцию* (поглощение вещества поверхностью твердого тела), *абсорбцию* (поглощение вещества всем объемом сорбента), *хемосорбцию* (поглощение с образованием химических соединений) и *капиллярную конденсацию* (образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества). Индивидуально каждый из перечисленных механизмов, как правило, не реализуется; обычно наблюдаются смешанные механизмы.

При адсорбции вещество концентрируется на поверхности раздела фаз под действием молекулярных сил поверхности адсорбента. Система включает *адсорбент* — вещество с развитой удельной поверхностью и *адсорбат* — вещество, молекулы которого поглощаются. Взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью твердого тела обусловлено рядом факторов: физических (силы притяжения) и химических (образование соединений). Физическая адсорбция обычно обратима. При сорбции воды, спиртов, кетонов, аминов и других соединений на сорбентах, поверхность которых покрыта гидрокси- и оксигруппами (например, на кремнеземе, оксиде алюминия), в дополнение к неспецифическим (дисперсионным и электростатическим) взаимодействиям происходит образование комплексов с межмолекулярными водородными связями. Сорбция может сопровождаться возникновением прочных химических связей между сорбирующимся соединением и поверхностью и, следовательно, образованием нового химического соединения на поверхности (хемосорбция). Такой механизм осуществляется на природных и синтетических сорбентах с ионогенными и комплексообразующими группами. В отличие от физической адсорбции хемосорбция обратима не полностью.

Сорбционный процесс в статических условиях описывают эмпирическими уравнениями Генри, Ленгмюра, Брунауэра — Эмметта — Теллера и некоторыми другими, связывающими количество сорбированного вещества C_s и равновесную концентрацию вещества C в жидкой (газообразной) фазе или давление p в газовой фазе. Графическая зависимость $C_s = f(C)$ (или $C_s = f(p)$) называется *изотермой сорбции* (рис. 6.8). Каждая сорбционная система адсорбент — микрокомпонент — раствор характеризуется своей изотермой, являющейся основной характеристикой адсорбционной способности поглотителя.

В области малых концентраций и при однородной поверхности сорбента справедливо *уравнение Генри*:

$$C_s = aC \text{ или } C_s = a'p,$$

где a , a' — характерные для веществ постоянные; p — парциальное давление.

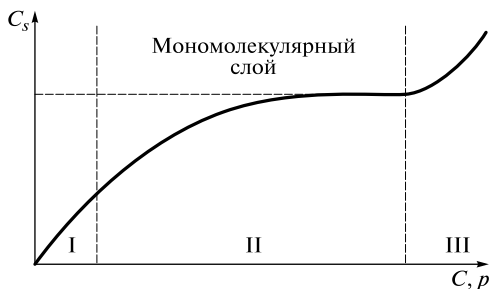


Рис. 6.8. Общий вид изотермы сорбции: I — область применимости уравнения Генри; II — уравнения Ленгмюра; III — уравнение Брунауэра — Эмметта — Теллера

В области малых концентраций (области Генри) сохраняется постоянство коэффициента распределения. После выхода из области Генри эмпирический коэффициент распределения становится зависимым от равновесной концентрации сорбируемого вещества, и тогда изотерма сорбции может быть описана *уравнением Ленгмюра*:

$$C_s = \frac{b_1 C}{1 + b_2 C} \quad \text{или} \quad C_s = \frac{b'_1 p}{1 + b'_2 p},$$

где b_1, b_2, b'_1, b'_2 — постоянные.

Количественные характеристики сорбции. Для количественной оценки сорбции помимо уже названных выше величин используют *коэффициент распределения D* — отношение концентрации вещества в фазе сорбента C_s к концентрации его в водной фазе C_i :

$$D = \frac{C_s}{C_i}.$$

С учетом специфики фаз более точно коэффициент распределения следует представить как отношение количества сорбированного вещества на 1 г твердого сорбента к количеству вещества в 1 мл раствора. В этом случае коэффициент распределения связан со степенью извлечения R (%) следующим соотношением:

$$D = \frac{RV}{(100 - R)m},$$

где V — объем анализируемой пробы, мл; m — масса сорбента, г.

Под *сорбционной емкостью* понимают общее количество ионов или соединения, поглощенное 1 г сорбента. Размерность сорбционной емкости — моль/г или мг-экв/г.

Различают максимальную сорбционную емкость, которую обычно определяют в статических условиях, и емкость до проскока, или динамическую обменную емкость.

Способы осуществления сорбции. Сорбцию выделяемых компонентов из жидких сред осуществляют в статических или динамических условиях.

Статический вариант сорбции используют, когда коэффициенты распределения сорбируемых веществ достаточно велики. Навеску сорбента помещают в анализируемый раствор и встряхивают его до установления равновесия. После этого концентрат отделяют фильтрованием или декантацией и промывают различными способами. Десорбцию микрокомпонентов проводят аналогично сорб-

ции, подбирая подходящие растворители. Иногда выделенные компоненты определяют непосредственно в фазе сорбента; в этом случае концентрат подвергают сушке.

По технике *динамического сорбционного разделения* и концентрирования различают колоночную хроматографию, способ сорбционного фильтра, твердофазную экстракцию и твердофазную микроэкстракцию.

В случае *колоночной хроматографии* анализируемый раствор пропускают с определенной скоростью через слой сорбента, помещенный в колонку. Колоночный вариант сорбции удобен при разделении групп элементов и органических соединений с близкими сорбционными свойствами. Чаще всего этот способ сорбционного разделения веществ используют в хроматографических методах анализа (см. гл. 8).

Способ сорбционного фильтра заключается в том, что анализируемый раствор фильтруют через тонкий слой сорбента, нанесенный на какую-либо подложку, либо через слой бумаги, обладающей сорбционными свойствами, либо через пористый диск сорбента. Это очень простой прием концентрирования, но его использование возможно только в том случае, если коэффициенты распределения велики и если сорбция осуществляется быстро. Для максимального извлечения микрокомпонентов необходимо обеспечить невысокую скорость фильтрования или повторить операцию несколько раз до достижения сорбционного равновесия.

Твердофазную экстракцию осуществляют путем прокачивания большого объема анализируемой пробы через сорбционный патрон (картридж), заполненный сравнительно малым количеством сорбента, либо через мембранный диск. В зависимости от решаемых задач и в первую очередь от природы и концентрации выделяемых веществ могут быть выбраны патроны с разными сорбентами и разной емкостью или несколько последовательно соединенных патронов. Использование сравнительно малого количества сорбента позволяет десорбировать сконцентрированные компоненты меньшим объемом растворителя и в ряде случаев устранить необходимость последующего упаривания.

Твердофазная экстракция позволяет увеличить степень извлечения нужных компонентов по сравнению с другими методами концентрирования, уменьшить расход растворителей и реагентов, сократить материальные и временные затраты, а также совместить отбор проб и концентрирование нужных компонентов. Этот способ концентрирования можно легко автоматизировать, его можно совмещать с последующим хроматографическим определением сконцентрированных веществ в режиме on-line.

Концентрирование методом *твердофазной микроэкстракции* основано на распределении веществ между газообразной или жидкой фазой и слоем сорбента, нанесенного на кварцевый или стальной стержень. Сорбентом служит микроволокну на основе кремнийсодержащего субстрата, покрытого полимером. Наиболее часто в качестве покрытия применяют полидиметилсилоксан и полиакрилат. По существу, устройством для твердофазной микроэкстракции представляют собой модифицированные микрошприцы для газовой хроматографии, к плунжеру (поршню) которых прикреплен кварцевый или стальной стержень, покрытый снаружи слоем полимерного материала. В исходном состоянии стержень располагается внутри толстой (диаметром около 0,7 мм) иглы шприца. Укороченная с увеличенным диаметром игла микрошприца облегчает проведение десорбции.

Процедура твердофазной микроэкстракции включает несколько стадий. При анализе жидких проб иглой шприца с втянутым в нее стержнем прокалывают

пробку (прокладку) сосуда или колбы, в которой находится анализируемая проба, нажатием плунжера выдвигают стержень из иглы и погружают его в анализируемую жидкость на 2—15 мин, в течение которых определяемые компоненты сорбируются на стержне при легком встряхивании колбы. Затем при помощи плунжера стержень втягивают в иглу и шприц вынимают из колбы. Затем иглой шприца прокалывают прокладку испарителя хроматографа, нажатием плунжера выдвигают стержень и осуществляют термодесорбцию сконцентрированных соединений. После термодесорбции сконцентрированные вещества разделяют на капиллярной колонке и определяют при помощи различных детекторов, в качестве которых в последнее время все чаще применяют масс-спектрометр. Основное отличие твердофазной микроэкстракции от других видов сорбционного концентрирования — низкие степени извлечения (порядка нескольких процентов). Высокие коэффициенты концентрирования в этом методе достигаются за счет ввода всего сконцентрированного вещества в газовый хроматограф, а не небольшой его части, как это бывает обычно.

Твердофазная микроэкстракция пригодна для выделения и определения в объектах окружающей среды самых разнообразных загрязняющих веществ на уровне предельно допустимых концентраций и ниже. Помимо рутинных экологических анализов данный метод используют для выделения и определения веществ, придающих аромат пищевым продуктам, для идентификации органических соединений на месте пожара или взрыва, в токсикологических анализах.

6.4.2. Сорбенты

В настоящее время выпускают тысячи сорбентов, различающихся по материалу матрицы, функциональным группировкам, способам их закрепления, емкости, удельной поверхности, механическим свойствам, зернению и другим характеристикам. Для концентрирования, извлечения заданных компонентов и отделения их от сопутствующих аналитик должен выбрать «оптимальный» сорбент. Сложность этого выбора обусловлена необходимостью учета разных, но часто взаимосвязанных факторов.

Выбор сорбента в немалой степени определяется природой микрокомпонента — формой (формами) существования этого компонента в растворе, размером и зарядом иона или молекулы, способностью этой формы вступать в реакции с функциональными группами, в общем случае — к взаимодействию с поверхностью сорбента. Очевидно, что для извлечения катионов нужно использовать катионообменники, для извлечения анионов — анионообменники, а гидрофобные соединения могут сорбироваться на гидрофобных поверхностях. Однако такой выбор неоднозначен, для решения тех же задач часто более эффективны, например, комплексообразующие сорбенты. При выборе сорбента учитывают способ (процедуру) проведения концентрирования. Так, после сорбционного извлечения в статических условиях сорбент-концентрат должен легко отделяться от маточного раствора; при использовании в динамическом режиме сорбент не должен создавать высокого противодавления — нежелательно использовать сильно набухающие сорбенты, а также слишком мелкие фракции сорбентов. При проведении концентрирования вне лаборатории необходимо учитывать возможность консервации и транспортировки концентратов; в этом случае, например, вместо порошкообразных сорбентов удобнее применять фильтры,

таблетки и др. С точки зрения последующего определения важна селективность сорбента при извлечении компонента или группы компонентов. При выборе сорбентов учитывают и экономические соображения, стараются применять относительно недорогие сорбенты, особенно в тех случаях, когда сорбент используют однократно.

Активированные угли и другие углеродсодержащие сорбенты. Чаще всего для выделения и концентрирования органических соединений и ионов металлов используют активированные угли и другие углеродсодержащие материалы, химически модифицированные кремнеземы, различные пористые полимерные сорбенты. Основным способом получения этих сорбентов является карбонизация и активация (обработка парами воды и диоксидом углерода) древесных углей, торфа, древесины или термическое разложение синтетических полимеров. В аналитической практике используют активированные (активные) угли различных марок. За рубежом в основном применяют активированный уголь из скорлупы кокосовых орехов или уголь из нефти. В нашей стране распространены активированные угли марок СКТ и БАУ.

В зависимости от исходного материала и последующего способа активации получают сорбенты с различным соотношением микро-, мезо- и макропор. Адсорбционная способность активированных углей зависит от длины, структуры и размеров пор. Удельная поверхность лучших сортов углей равна 800—1000 м²/г, причем 70—75 % поверхности составляют поры диаметром менее 2 нм. Макропоры выполняют главным образом транспортную функцию, а сорбция в основном осуществляется в микро- и мезопорах.

Однако у активированных углей есть два серьезных недостатка. Во-первых, они хорошо сорбируют влагу, вследствие чего их сорбционная емкость снижается; во-вторых, сильное взаимодействие сорбент—сорбат затрудняет десорбцию и особенно термодесорбцию многих веществ.

От этих недостатков свободны другие углеродсодержащие сорбенты — графитированные сажи (карбопаки и карботрапы) и углеродные молекулярные сита (карбоксивы и карбоксены). Графитированные сажи получают прокаливанием саж различного происхождения при температуре около 3000 °С. По физическим свойствам графитированные сажи подобны углям, но имеют гораздо меньшую удельную поверхность, что значительно облегчает десорбцию. Углеродные молекулярные сита получают разложением полимеров. Они имеют большую удельную поверхность и поры размером 1,5—4,0 нм.

Химически модифицированные кремнеземы. Эти сорбенты представляют собой матрицу диоксида кремния, к поверхности которой присоединены те или иные неорганические, органические или металлоорганические соединения. Широкое применение химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) в качестве сорбентов обусловлено, с одной стороны, их развитой поверхностью, с другой — разнообразием привитых групп, варьируя природу которых можно изменять характер взаимодействия сорбент—сорбат. Поэтому ХМК пригодны для концентрирования различных органических соединений и ионов металлов. На основе ХМК можно подобрать сорбенты, обладающие избирательностью к определенному классу соединений и даже к отдельному веществу. Среди других достоинств ХМК можно отметить высокую скорость установления сорбционного равновесия (что объясняется жесткостью каркаса и малой толщиной привитого слоя), механическую прочность и ненабухаемость частиц, легкость и полноту десорбции сорбированных компонентов небольшими объемами растворителей.

Химически модифицированные кремнеземы получают путем прививки различных соединений на поверхности кремнезёмов. Сам кремнезем, из которого получают ХМК, является механически прочным, ненабухаемым, термически и гидролитически (рН 1—8) стойким носителем с развитой поверхностью, обусловленной наличием пор большего или меньшего размера. Наиболее часто в качестве модификаторов поверхности кремнезёмов используют кремнийорганические соединения, позволяющие получать ХМК с привитыми группами различной природы. Химически модифицированные кремнеземы различают по структуре привитого слоя и типу привитого радикала, а также количеству оставшихся незамещёнными силанольных групп. По структуре привитого слоя различают ХМК щеточного типа и объёмно-модифицированные ХМК.

Химически модифицированные кремнеземы щеточного типа чаще всего имеют следующее строение:



где $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ — исходный кремнезем; Я — якорная группа, при помощи которой прививаемая молекула закрепляется на поверхности кремнезёма; С — спейсер, или «ножка», представляющий собой, как правило, углеводородную цепь; Ф — функциональная группа.

Механизм сорбции на кремнезёмах с привитыми алкильными группами сложен. Известны три вида взаимодействия: адсорбция сорбирующихся молекул на внешней поверхности привитого слоя, абсорбция молекул привитым слоем и взаимодействие сорбированных молекул с остаточными силанольными группами поверхности. Взаимодействие ионов с поверхностью ХМК, содержащих ионогенные и комплексообразующие группы, осуществляется главным образом по механизму ионного обмена и комплексообразования.

Области использования ХМК многообразны. Уже в 1971 г. кремнезем с привитыми октадецильными группами был применен для отбора паров органических веществ из воздуха. С помощью ХМК проводят очистку воздуха от промышленных органических загрязнений, концентрирование микропримесей органических веществ с целью последующего анализа загрязнений воздушного бассейна.

Полимерные ионообменники. Большинство современных синтетических полимерных ионообменников получают путем полимераналогичных превращений хлорметилированных сополимеров стирола с дивинилбензолом. Требуемые ионогенные группы прививают к стиrolдивинилбензольной матрице, проводя соответствующие химические реакции. По характеру ионообменных групп ионообменники подразделяют на катиониты, аниониты и амфолиты, а по степени их диссоциации различают сильно-, средне- и слабокислотные катиониты или аниониты. Сильнокислотные катиониты содержат сульфогруппы — SO_3H , а слабокислотные — карбоксильные или фенольные группы. Для среднекислотных катионитов характерно наличие фосфоновых групп, например — $\text{PO}(\text{OH})_2$. Для сильноосновных анионитов характерно наличие в качестве функциональных групп четвертичных аммониевых оснований, для среднеосновных — третичных аминогрупп, а для слабоосновных — амино-, имино- или пиридиниевых групп.

Фирмы-изготовители поставляют на мировой рынок несколько десятков типов ионообменников, которые имеют сотни торговых марок. В настоящее время синтезировано множество ионообменников с различными механическими и химическими свойствами. Ионообменники выпускают в виде сферических зерен

различного размера или частиц неправильной формы гелевой или пористой структуры. Большое распространение получили ионообменники марок Amberlite, Dowex, Wofatit и некоторые другие, из отечественных — анионообменник АВ-17 и катионообменник КУ-2. Известны также различные композиционные материалы на основе ионообменников, среди которых можно выделить наполненные волокнистые материалы. Такие материалы, например на основе полиакрилового волокна (ПАН-волокно), получают путем формования волокон из суспензии, состоящей из раствора полиакрилонитрила в диметилформамиде и тонкодисперсных ионообменников. При продавливании этой суспензии через специальные фильтры образуются тонкие пористые волокна, внутри которых находятся частицы ионообменника-наполнителя. Благодаря волокнистой структуре и высокой дисперсности наполнителя материалы обеспечивают требуемые кинетические параметры процесса.

Полимерные ионообменники нашли широкое применение не только для выделения, разделения и концентрирования микроэлементов, но и для решения ряда сложных технологических задач, важнейшими из которых являются глубокая очистка воды, очистка и получение многих реактивов, очистка промышленных сточных вод. В настоящее время основная область применения полимерных ионообменников в химическом анализе — ионообменная и ионная хроматография (см. гл. 8).

Комплексообразующие полимерные сорбенты. К таким сорбентам относятся сшитые полимеры трехмерной структуры, обладающие комплексообразующими или одновременно ионообменными и комплексообразующими свойствами, обусловленными наличием функционально-аналитических групп, входящих в состав полимера. Закрепление тем или иным способом на полимерной матрице группы атомов или молекул органических реагентов, свойства которых хорошо известны, позволило получить сорбенты, обладающие повышенной селективностью.

В качестве полимерных матриц для синтеза сорбентов используют различные соединения: синтетические полимеры линейного и пространственного строения, природные органические полимеры, например целлюлозу, и синтетические волокна.

Селективность комплексообразующих сорбентов определяется главным образом природой функциональных групп и условиями сорбции, а их сорбционная емкость — количеством функциональных групп. Свойства комплексообразующих сорбентов зависят от дентатности функциональных групп и стерической доступности электронодонорных атомов, входящих в их состав, а также от пористости полимера. В фазе комплексообразующих сорбентов протекают следующие процессы: ионный обмен, образование комплексных соединений с функциональными группами сорбента, образование осадков и комплексов с противоионами функциональных групп сорбента, молекулярная сорбция по механизму межмолекулярного взаимодействия.

Основным достоинством комплексообразующих сорбентов, синтезированных путем прививки органических реагентов, является их химическая и механическая устойчивость. К недостаткам можно отнести сложность и трудоемкость синтеза, невысокую обратимость процесса сорбции-десорбции и не очень хорошие кинетические характеристики.

Комплексообразующие органические реагенты не обязательно закреплять на сорбентах химическим путем; их можно закрепить на поверхности ионообменника в виде второго слоя противоионов или механически спрессовать комплек-

сообразующий реагент с инертной матрицей. Известно множество способов приготовления сорбентов, модифицированных комплексообразующими реагентами. Модифицированные сорбенты получены также на основе пенополиуретанов.

Пористые полимерные сорбенты. Эти сорбенты обладают большой удельной поверхностью ($100 - 1\,000 \text{ м}^2/\text{г}$) и значительной пористостью. Выраженная селективность пористых полимерных сорбентов к некоторым классам органических соединений, их гидрофобность, высокая физическая и химическая устойчивость, легкость и полнота термической десорбции сконцентрированных примесей обусловили широкое использование этих сорбентов как для пробоотбора и концентрирования различных веществ из воздуха, так и для концентрирования органических соединений из вод. Их можно применять для сорбции и в статических, и в динамических условиях, регенерировать и использовать многократно, что весьма важно в аналитической практике. Кроме того, пористые полимерные сорбенты обычно характеризуются высокой емкостью по отношению к различным классам органических соединений. Это связано с развитой пространственной структурой многих полимеров и обусловленной этим большой удельной поверхностью.

Наиболее распространены сорбенты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, однако известны и другие, например полиметилметакрилатные. Пористую структуру полимера обычно формируют перед полимеризацией введением в смесь реагентов инертного растворителя, растворяющего исходные мономеры, но не растворяющего образующийся полимерный продукт. После синтеза растворитель принудительно удаляют из фазы полимера. Состав и структуру пористых полимерных сорбентов варьируют за счет изменения степени сшивки, которая может изменяться от 25 до 100 %.

За рубежом наиболее популярны пористые полимерные сорбенты — амберлиты (XAD-1, -2, -4, -7, -8), порапаки, хромосорбы и тенаксы (это торговые марки). В нашей стране кроме перечисленных выше сорбентов применяют отечественные аналоги — полисорбы и стиросорбы — сверхсшитые полистиролы. Стиросорбы характеризуются высокой (более $1\,000 \text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью и развитой микропористой структурой. Микропоры сверхсшитых полистиролов размером 1 нм обуславливают высокую эффективность взаимодействия со многими органическими веществами. Малый размер пор определяет также некоторую селективность извлечения веществ, особенно в присутствии микро- и макрокомпонентов с молекулами большого размера, например гуминовых кислот.

6.4.3. Сорбция органических соединений

При выборе условий сорбционного концентрирования органических соединений большое внимание уделяют выбору сорбента, оптимизации условий сорбции, а также выбору элюента и оптимизации условий десорбции. Большое значение имеет правильный выбор способа осуществления сорбционного концентрирования, а также метода последующего определения выделенного компонента.

При выборе сорбентов для концентрирования органических соединений учитывают природу как сорбента, так и сорбируемого вещества. Взаимодействие органических веществ с неполярным сорбентом осуществляется в основном за счет дисперсионных сил. Этот вид взаимодействий называют также неполярным,

гидрофобным или обращенно-фазовым. Однако часто имеют место и специфические взаимодействия, такие как образование водородной связи или ионный обмен. Обычно малополярные соединения извлекают на малополярных или неполярных сорбентах (так называемых обращенно-фазовых), полярные — на более полярных, а органические ионы — на ионообменниках. Чаще всего для концентрирования органических соединений используют пористые полимерные сорбенты, химически модифицированные кремнеземы с привитыми октадецильными, гексадецильными, октильными, этильными, циклогексильными и фенильными группами и активированные угли.

Сорбция органических соединений зависит от многих факторов: удельной поверхности и пористости структуры сорбента, гидрофобности соединения и его растворимости в воде, а также способности сорбата к специфическим взаимодействиям. В общем случае сорбенты с более развитой поверхностью характеризуются наличием пор меньшего диаметра. Для извлечения органических молекул из водного раствора нужны сорбенты с порами, диаметр которых отвечает интервалу 0,5 — 10,0 нм, сопоставимому с ван-дер-ваальсовым размером большинства органических молекул (например, ван-дер-ваальсовый размер молекул фенола и анилина равен 0,63 нм). Как правило, увеличение площади поверхности сорбента приводит к повышению эффективности извлечения веществ.

Так, эффективность извлечения органических соединений на пористых полимерных сорбентах возрастает с увеличением удельной поверхности в ряду: тенакс GC \approx XAD-1 < XAD-2 < XAD-7 < XAD-4. Поэтому для сорбционного концентрирования органических соединений из вод часто используют полистирольный сорбент XAD-4, характеризующийся большой площадью поверхности и развитой пористой структурой. С использованием этого сорбента разработаны способы концентрирования фенолов, хлорфенолов, фосфор- и хлорсодержащих органических соединений. С помощью сорбента XAD-2 концентрируют ароматические углеводороды, фталаты, хлорорганические соединения. Тенакс GC является лучшим сорбентом для концентрирования хлор- и фосфорсодержащих пестицидов, уретанов и других соединений. При равной площади поверхности для извлечения гидрофильных веществ наиболее эффективен сорбент, обеспечивающий более сильные специфические взаимодействия. Например, фенол лучше сорбируется на полиметакрилатном полимере XAD-8 (удельная площадь поверхности 140 м²/г; диаметр пор 25 нм), чем на полистирольном XAD-2 (330 м²/г; 9 нм), что объясняется наличием в структуре XAD-8 полярных сложноэфирных группировок.

Важными параметрами, определяющими эффективность извлечения органических веществ на ХМК с углеводородным покрытием, являются длина модифицирующего радикала, а также соотношение между количеством введенных группировок и остаточных силанольных групп. Отмечено, что чем длиннее углеводородный радикал, тем выше гидрофобность сорбента и тем эффективнее извлечение неполярных органических соединений. Например, извлечение длинноцепочечных алкиламинов на сорбенте с октадецильными группами эффективнее, чем на кремнеземе с гексадецильными группами. Для извлечения полярных органических соединений применяют ХМК, при синтезе которых сохраняют часть силанольных групп. Среди таких специально созданных кремнезёмов можно выделить полярный октадецильный ХМК. На этом сорбенте существенно возрастает сорбция полярных соединений, таких, например, как карбаматные пестициды.

Кремнеземы с привитыми алкильными группами используют для концентрирования органических соединений из морской и пресной воды. Несмачиваемость

таких кремнеземов и, следовательно, их плавучесть определяют применение этих сорбентов для дифференцированного отбора проб из поверхностной пленки водоемов. Так, с помощью сорбента, называемого силохром С-80, модифицированного гексадецилтрихлорсиланом, изучен состав пленок нефтепродуктов в Японском море. Проведенные эксперименты свидетельствуют о том, что ХМК с привитыми алкильными группами могут быть с успехом применены для концентрирования пленок органических веществ с поверхности моря, а работа с ХМК гораздо менее трудоемка, чем работа методом экстракции.

Кремнеземы с привитыми алкильными группами оказались весьма эффективными и для извлечения биологически активных веществ из сыворотки и плазмы крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов. Их используют также для концентрирования стероидов, пептидов, некоторых витаминов, нуклеотидов, простагландинов, сахаров, ряда метаболитов и лекарственных препаратов.

Активированные угли и графитированные сажи, обладающие развитой пористой структурой и высокой площадью поверхности, до сих пор остаются одними из наиболее эффективных сорбентов для выделения и концентрирования многих органических соединений. Эти сорбенты количественно извлекают из воздуха и вод полициклические ароматические углеводороды и другие неполярные органические соединения с температурой кипения 200—260 °С. Активированные угли оказались весьма эффективными для извлечения биологически активных веществ разнообразных классов из сыворотки и плазмы крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов. Графитированные сажи часто применяют для концентрирования полярных пестицидов из различных природных вод.

Растворимость многих органических веществ в водных растворах часто снижается при высокой концентрации неорганических компонентов, что, как правило, приводит к увеличению сорбции за счет высаливающего эффекта.

В присутствии сульфата натрия коэффициент распределения фенола при сорбции из водных растворов полимерным сорбентом ХАД-4 возрастает в два раза. Аналогичный прием использован при извлечении фенолов на полистирольных сорбентах, в этом случае концентрация неорганической соли составляет 150—250 г/л. Высаливающий эффект наблюдали при сорбции из морских вод пестицидов на ХМК с октадецильными группами.

Природа анализируемого объекта определяет технику концентрирования и аппаратуру для его проведения. Так, при анализе природных и сточных вод объем анализируемой пробы изменяется от 100 мл до 1 л. В этом случае концентрирование микрокомпонентов проводят в динамическом режиме при высоких скоростях для сокращения времени анализа. В настоящее время для этих целей все чаще используют твердофазную экстракцию, позволяющую не только количественно выделять определяемые вещества, но и автоматизировать процесс концентрирования в проточных сорбционно-жидкостно-хроматографических методах анализа.

Большинство методов определения органических веществ после сорбционно-го концентрирования включают стадию десорбции. Это обусловлено групповым характером концентрирования, предполагающим дальнейшее разделение веществ с целью их определения, а также особенностями методов определения органических веществ, чаще всего хроматографических.

Для извлечения веществ используют жидкостную десорбцию различными органическими растворителями либо термодесорбцию. Термодесорбцию часто сочетают с газовой хроматографией. Применение термодесорбции ограничива-

ется возможностью разложения сконцентрированных компонентов, а также термостойкостью сорбента или наличием в нем летучих примесей.

Жидкостная десорбция веществ с поверхности сорбентов представляет собой гетерогенный процесс, обратный сорбции, и заключается в вытеснении сорбированных компонентов молекулами растворителя в жидкую фазу. Для уменьшения объема концентрата и повышения эффективности десорбции ее осуществляют в противотоке. При выборе растворителя-элюента учитывают, прежде всего, возможность растворения в нем органического соединения. Для десорбции веществ с поверхности химически модифицированных кремнезёмов используют органические растворители, смешивающиеся с водой: метанол, ацетонитрил и этилацетат. Десорбцию веществ с углеродсодержащих сорбентов осуществляют сероуглеродом, гексаном, дихлорметаном и другими неполярными растворителями. В ряде случаев для повышения эффективности десорбции веществ используют смешанные растворители.

6.4.4. Сорбция ионов металлов

Из сорбентов, используемых для разделения и концентрирования ионов металлов, наиболее широкое применение получили активированные угли, а также ионообменные и комплексобразующие сорбенты.

При использовании *активированных углей* в качестве сорбентов для извлечения ионов металлов из растворов особое значение имеет наличие на поверхности сорбента кислородсодержащих групп кислотного или основного характера, вследствие чего адсорбция может сопровождаться как катионо-, так и анионообменными процессами. Часто для увеличения количества кислородсодержащих групп, изменения их форм и, соответственно, функций активированные угли модифицируют. Самый распространенный способ модификации — окисление с использованием различных окисляющих агентов. Получаемые при этом угли называют окисленными, они приобретают свойства катионообменников.

Активированные угли используют в качестве эффективных сорбентов для извлечения ионов кальция, бария и стронция из концентрированных растворов щелочей, солей и других соединений, ионов хрома(VI), молибдена(VI) и ванадия(V) из воды и рассолов ртутного электролиза. Как правило, определение элементов заканчивается непосредственно в концентрате: прямым сжиганием концентрата в канале спектрального угольного электрода либо облучением концентрата потоком нейтронов, либо определением элементов в концентрате рентгенофлуоресцентным методом. Окончание анализа может быть другим: после разложения сорбента, содержащего сорбированные компоненты, под действием азотной кислоты компоненты в полученном растворе определяют атомно-абсорбционным, спектрофотометрическим и другими методами. В последнее время исследуют возможность использования в качестве сорбентов фуллеренов. Мини-колонки, заполненные фуллеренами C_{60} , были использованы для концентрирования ионов кадмия(II), никеля(II) и свинца(II) в минеральных, питьевых и морских водах, а также ионов кадмия(II) и свинца(II) в биологических материалах.

Эффективность разделения и концентрирования с использованием активированных углей может быть улучшена добавлением в исследуемый раствор комплексобразующих веществ. Некоторые примеры концентрирования микроэлементов приведены в табл. 6.4.

Концентрирование микроэлементов в виде комплексов на активированном угле

Микроэлементы	Объект анализа	Реагент	Особенности концентрирования	Метод определения
Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Вольфрам	Диэтилдитиокарбамина натрия	Десорбция азотной кислотой	Атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный анализ
Ag, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Соли хрома(III)	Гексаметилендитиокарбамина гексаметиленамония	Сорбционный фильтр, десорбция HNO ₃	Атомно-абсорбционный анализ
Cd, Co, Cu, Pb	Водные растворы солей (NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂)	Дитизон, дифенилкарбазид, 8-гидроксихиолин, антралиловая кислота	Сорбционный фильтр, десорбция HNO ₃	Атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный анализ
Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Hf, Mn, Ni, Pb, Re, Zn, редкоземельные элементы	Природные воды	8-Гидроксихиолин	Коэффициент концентрирования $1 \cdot 10^4$	Фотометрия, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный и гамма-активационный анализ

Выбор *ионитов* для неорганического анализа в большинстве случаев ограничивается сильнокислотными или сильноосновными ионообменниками. Сорбция ионов металлов на таких ионообменниках обусловлена прежде всего реакциями ионного обмена. Чаще всего сильнокислотные катионообменники применяют для разделения смесей катионов металлов. При контакте ионообменников в H^+ -форме с растворами нейтральных солей ионы H^+ переходят в раствор, а ионообменники превращаются в соответствующие солевые формы. Обменная емкость сорбентов практически не зависит от рН раствора, ионообменники можно использовать в кислотных, нейтральных и щелочных растворах. Устойчивость сорбатов повышается с увеличением плотности заряда гидратированных ионов. Так, при сорбции ионов на катионообменниках из 0,1 М растворов хлоридов устойчивость сорбатов уменьшается в ряду: $Fe^{3+} > Al^{3+} \gg Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} \approx Cu^{2+} > Zn^{2+} \approx Mg^{2+} > Mn^{2+} > Ag^+ > Cs^+ > Be^{2+} > Rb^+ > Cd^{2+} > K^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$.

Как упоминалось выше, *комплексобразующие сорбенты* получают прививкой различных комплексобразующих групп к полимерной (целлюлоза, синтетические полимеры и волокна) или неорганической (кремнезем) матрице. Основное достоинство таких сорбентов — их поистине неисчерпаемое многообразие. Для концентрирования элементов из растворов комплексобразующие сорбенты применяют в виде порошков, волокон и фильтров или гранул. Свойства таких сорбентов зависят от многих факторов, в том числе и от конформационной подвижности привитой комплексобразующей группы на поверхности матрицы.

Синтезированы фильтры и волокнистые сорбенты на основе целлюлозы, содержащие конформационно подвижные аминные (ДЭТА-фильтры), аминокарбоксильные (ДЭТАТА-фильтры), аминотилфосфоновые и дитиокарбаминатные группировки (ДТК-фильтры). Благодаря конформационной подвижности привитых групп извлекаемые ионы металлов образуют на поверхности таких сорбентов комплексы, аналогичные по составу и структуре комплексам этих ионов с соответствующими мономерными реагентами в растворе. Характеристики фильтров приведены в табл. 6.5.

Наиболее эффективными оказались ДЭТАТА-фильтры. Круг элементов, эффективно извлекаемых ДЭТАТА-фильтрами в динамических условиях, достаточно широк — порядка 33 элементов. Основные солевые компоненты (ионы щелочных и щелочноземельных металлов) вод удаляются при таком концентрировании на 99 % и почти не влияют на сорбцию микрокомпонентов. Ионы $Cd(II)$, $Co(II)$, $Cr(III)$, $Cu(II)$, $Fe(III)$, $Mn(II)$, $Ni(II)$, $Pb(II)$, $V(IV)$, $Zn(II)$ количественно извлекаются при рН 3—8 из 0,1 — 1,0 л при скорости пропускания раствора 10 — 14 мл/мин. Для концентрирования элементов из образца воды объемом 500 мл на ДЭТАТА-

Таблица 6.5

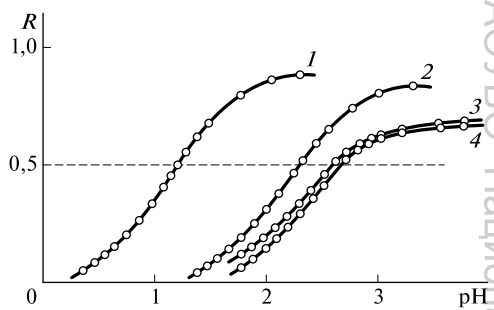
Характеристики сорбционных фильтров на основе целлюлозы с конформационно подвижными группировками

Фильтр	Емкость, ммоль/г	Концентрируемые элементы
ДЭТА	0,1—0,2	As(V), Cr(VI), Mo(VI), Se(VI), V(V), W(VI)
ДЭТАТА	0,3—0,7	Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), V(V), Zn(II), редкоземельные элементы
ДТК	0,1—0,2	As(III), Cd(II), Cu(II), Hg(II), Pb(II), Se(IV), Te(IV)

Концентрирование микроэлементов на комплексобразующих сорбентах на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом

Микроэлементы	Объект анализа	Название (или марка) сорбента	Метод определения
Ba, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb	Морские воды	Келекс-100	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
Fe	Природные воды	Келекс-100	Атомно-абсорбционная спектроскопия
Co	Биологические объекты	Амберлит ХАД-2 с группами нитрозо-R-соли	То же
Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Zn	Питьевые и речные воды	Амберлит ХАД-2 с группами тиосалициловой кислоты	»
Cu	Пищевые продукты	Амберлит ХАД-2 с группами 3,4-дигидроксibenзойной кислоты	»
Pb	Биологические объекты	Амберлит ХАД-2 с группами <i>n</i> -крезола	»
Ag, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Zn	Природные воды	Амберлит ХАД-2 с группами 2-аминоацетилтиофенола	Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
U	Донные отложения и почвы	Амберлит ХАД-4 с группами 8-гидроксихинолина	Спектрофотометрия
Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	Природные воды	Амберлит ХАД-16 с группами 1,3-диметиламинопропанола	Атомно-абсорбционная спектроскопия

Рис. 6.9. Степень извлечения ионов Cu^{2+} (1), Ni^{2+} (2), Zn^{2+} (3), Co^{2+} (4) сорбентом с иминодиацетатными группами в зависимости от pH



фильтре диаметром 22 мм требуется не более 30 мин, при этом коэффициент концентрирования достигает $1,2 \cdot 10^4$.

Комплексообразующие сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом обычно представляют собой гранулы сферической формы. Наибольшее применение для практических целей нашли сорбенты с привитыми группами иминодиуксусной (келекс-100) и этилендиаминтриуксусной кислот, а также сорбенты с привитыми моно- и полиаминными группами и такими органическими реагентами, как диэтилдитиокарбаминат, 8-гидроксихинолин, 1,10-фенантролин и др. Примеры использования комплексообразующих сорбентов на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом для концентрирования микроэлементов и последующего определения методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционной спектроскопии и спектрофотометрии приведены в табл. 6.6.

Для извлечения ионов металлов из растворов активно используют ХМК с комплексообразующими группами. Эффективны сорбенты с привитыми группами иминодиуксусной, этилендиаминтриуксусной и гидроксамовых кислот, а также сорбенты с привитыми моно- и полиаминными группами и разными органическими реагентами: неocupроином, 1,10-фенантролином, диэтилдитиокарбаминатом, формазанами и др. Ионы платиновых металлов Pd(II) , Pt(IV) , Ru(IV) , Ir(III) , Au(III) с высокой эффективностью сорбируются из разбавленных солянокислых растворов с помощью ХМК, содержащих моно- и полиаминные группы. Кремнеземы с привитыми комплексообразующими группами применяют для извлечения ионов металлов из морской воды. Например, этилендиаминовым и иминодиацетатным сорбентами осуществлено селективное извлечение урана из морской воды и групповое извлечение ионов Cu(II) , Zn(II) , Ni(II) , Co(II) .

Рисунок 6.9 иллюстрирует возможность разделения ионов Cu(II) и Ni(II) , Cu(II) и Zn(II) , Cu(II) и Co(II) на иминодиацетатном сорбенте подбором pH.

6.5. Методы осаждения и соосаждения

Методы осаждения и соосаждения основаны на образовании осадков в растворах. Осаждение применяют для разделения неорганических веществ либо для селективного осаждения макрокомпонента, реже — для выделения микрокомпонентов. Существенно чаще для концентрирования микрокомпонентов применяют соосаждение. Осаждение микрокомпонентов органическими реагентами и особенно их соосаждение обеспечивают высокие коэффициенты концентрирования. Эти методы используют в комбинации с такими методами определения,

которые рассчитаны на получение аналитического сигнала от твердых образцов, например атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным.

Осаждение. Разделение путем осаждения основано на различной растворимости соединений, преимущественно в водных растворах. Почти все селективные неорганические и органические реагенты для осаждения неорганических ионов пригодны для разделения. При правильно подобранных условиях осаждением можно добиться хорошего разделения нескольких компонентов или отделения матричных элементов от микроэлементов. Важно получить осадок, свободный от микропримеси, для этого лучше использовать органические осадители. Концентрирование микрокомпонентов осаждением используют редко: содержание их столь мало, что твердая фаза не образуется. Для этих целей целесообразнее применять метод соосаждения микрокомпонентов.

Можно выделить несколько групп малорастворимых соединений.

1. Кислоты и гидроксиды металлов (кремниевая, оловянная, вольфрамовая кислоты, гидроксиды железа(III), алюминия и т.д.).
2. Малорастворимые соли (сульфаты, хлориды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, оксалаты).
3. Соединения, образованные органическими реагентами; сюда относятся малорастворимые хелаты и ионные ассоциаты.
4. Вещества, выделяемые в элементном состоянии (ртуть, теллур, селен, золото).

Например, в сильнокислотной (HNO_3) среде можно отделить кремниевую, танталовую, ниобиевую и вольфрамовую кислоты практически от всех элементов. Применение разбавленных растворов серной кислоты (иногда в смеси с этанолом) позволяет отделить в виде сульфатов ионы бария, стронция, кальция и свинца от ионов всех элементов.

С помощью фениларсоновой кислоты в кислых растворах можно отделить цирконий(IV) от ионов многих элементов. Широко используют методы осаждения с маскированием. Например, ионы Fe(III) , Al(III) , Ga(III) , Ti(IV) , Zr(IV) , Th(IV) под действием аммиака осаждаются в виде гидроксидов, тогда как ионы Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , образующие с аммиаком комплексы, остаются в растворе.

Соосаждение. Это распределение микрокомпонента между раствором (жидкой фазой) и осадком (твердой фазой), причем микрокомпонент не образует в данных условиях собственной твердой фазы (теоретические аспекты соосаждения даны в подразд. 7.3). При соосаждении имеют место адсорбция, ионный обмен, окклюзия, изоморфное соосаждение, образование химических соединений и другие виды взаимодействия микрокомпонентов с компонентами осадка. На соосаждение микрокомпонентов оказывают влияние состояние микрокомпонента в растворе, кристаллохимические свойства (структура, поверхность и др.) осадка, процесс старения осадка, кислотность раствора, порядок добавления реагентов, температура, время и другие факторы.

Чаще всего для соосаждения микрокомпонентов применяют коллекторы. *Коллекторы (носители)* — это малорастворимые неорганические или органические соединения, которые должны полностью захватывать нужные и не захватывать мешающие микрокомпоненты и компоненты матрицы. В качестве неорганических коллекторов используют гидроксиды, сульфиды, фосфаты, т.е. преимущественно соединения, образующие аморфные осадки с большой активной поверхностью (табл. 6.7).

Примеры соосаждения микрокомпонентов с неорганическими коллекторами

Микрокомпоненты	Коллектор	Объект анализа	Метод определения	Предел обнаружения
Zr	Гидроксид алюминия или железа(III)	Силикатные породы	Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой	0,32 мкг/г
Редкоземельные элементы	Гидроксид железа(III)	Горные породы, минералы, метеориты, лунный грунт	Нейтронно-активационный анализ	$10^{-7} - 10^{-5} \%$
As, Bi, Ga, In, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti	Оксид марганца(IV)	Кадмий высокой чистоты	Атомно-эмиссионный анализ	$10^{-6} - 10^{-5} \%$
As	Сульфид молибдена(IV)	Почвы, воды	Рентгенофлуоресцентный анализ	$3 \cdot 10^{-5} \%$
SO_4^{2-} , Cl^-	Хромат бария и цианид серебра	Водопроводная вода	То же	$10^{-5} - 10^{-4}$ моль/л
Se	Элементный мышьяк	Сурьма и галлий	Переменнотоковая полярография	$10^{-6} - 10^{-5} \%$

Примеры соосаждения микрокомпонентов с органическими коллекторами

Микрокомпоненты	Комплексообразующий реагент	Индифферентный соосадитель	Метод определения	Особенности анализа
Hf, Zr	8-Гидроксихинолин	Фенолфталеин, 2-нафтол, дифениламин	Атомно-эмиссионный анализ	Концентрат смешивают с графитовым порошком
Ir, Pd, Pt, Rh	Тиобензамид	Дифениламин	То же	Анализируют руды и горные породы
Fe, Ni, Sn	Гексаметилендитиокарбаминат	Гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония	Рентгенофлуоресцентный анализ	Анализируют сплав циркония
Cd, Co, Cr, Cu, Mn, U, Zn	1-Нитрозо-2-нафтол	1-Нитрозо-2-нафтол	Нейтронно-активационный анализ	Анализируют воды, в том числе морские
Zn	Тиоцианат	Тиоцианат антипиринового красителя	Атомно-эмиссионный анализ	—
Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Zn	Тиоцианат (или иодид) и кристаллический фиолетовый	2,4-Нитроанилин	Нейтронно-активационный анализ	Анализируют красный фосфор, концентрат минерализуют

Среди органических коллекторов различают в основном три вида:

- 1) малорастворимые ассоциаты, состоящие из объемного органического катиона и аниона (например, катион кристаллического фиолетового или метиленового синего и тиоцианат-анион или иодид-анион);
- 2) хелаты (дитиокарбаминаты, дитизонаты, β -дикетонаты и т. п.);
- 3) индифферентные органические соединения, которые не содержат комплексообразующих группировок.

Для коллекторов первого вида соосаждаемый элемент, как правило, входит в состав комплексного аниона, например $M(SCN)_n^{m-}$ или MI_n^{m-} . При использовании индифферентных коллекторов в раствор вводят органический реагент, в молекуле которого содержится характерная функционально-аналитическая группировка на определенный микрокомпонент или группу микрокомпонентов, при этом образуется соединение, которое захватывается коллектором. В основном микроэлементы соосаждаются в виде хелатов и ионных ассоциатов (табл. 6.8).

Механизм соосаждения на неорганических и органических коллекторах различен. В случае неорганического коллектора распределение обусловлено прежде всего его ионной природой и неравномерным распределением зарядов по поверхности из-за наличия поверхностных дефектов. Органические коллекторы образуют молекулярную решетку, на которой ионы практически не сорбируются. Эти различия между коллекторами объясняют высокую избирательность органических коллекторов. Например, гидроклоридом индουλлина из хлоридных растворов, содержащих ионы галлия и алюминия в соотношении $1 : 8 \cdot 10^9$, можно выделить $\sim 90\%$ галлия; при этом ионы алюминия практически не захватываются.

Эффективность органических коллекторов настолько высока, что селективное выделение микрокомпонента в некоторых случаях осуществляется, когда его отношение к макрокомпоненту может составлять $1 : 10^{15}$. Преимущество органических коллекторов состоит также в простоте обработки: из концентрата можно легко выжечь органическое вещество, концентрат удобно растворить в органическом растворителе.

Соосаждение микрокомпонентов с коллектором выполняют одним из следующих способов:

- введением макрокомпонента и подходящего для него реагента-осадителя (как неорганического, так и органического);
- частичным осаждением матрицы (макрокомпонент присутствует в пробе);
- введением органического соединения в органическом растворителе, смешиваемом с водой (после разбавления водой соосадитель выпадает в осадок, увлекаемая за собой комплексы микроэлементов).

6.6. Методы испарения

Методы испарения основаны на разной летучести матрицы и микрокомпонентов. Эти методы применяют при анализе различных объектов; главные их достоинства — простота и доступность. Различают простую отгонку (выпаривание), ректификацию, молекулярную дистилляцию (дистилляцию в вакууме). Важное место занимает отгонка в результате химических превращений — метод, основанный на переводе нелетучих форм микро- или макроколичеств элементов или органических соединений в легколетучие производные в результате химических реакций и последующей их отгонке.

Простая отгонка (выпаривание). Это один из самых простых, доступных и безреактивных методов абсолютного концентрирования. При выпаривании удаляются вещества, которые находятся в форме готовых летучих соединений. Это могут быть макрокомпоненты (отгонка матрицы) и микрокомпоненты; отгонку последних применяют реже. Отгонку матрицы — растворителя используют при определении микроколичеств элементов и органических соединений в различных типах вод, высококислотных кислотах, органических растворителях. Выпаривание матрицы используют при анализе летучих галогенидов (AsCl_3 , PCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 и др.). Выпаривание часто комбинируют с другими методами концентрирования, например с экстракцией или сорбцией.

Выпаривание можно проводить разными способами, например нагреванием снизу (с помощью водяной бани) или сверху (под инфракрасной лампой). Выпаривание матрицы может сопровождаться потерями определяемых микрокомпонентов из-за их летучести, механического уноса пробы с газовой фазой и сорбции стенками посуды. Необходимо соблюдать определенные меры предосторожности. Для уменьшения потерь микрокомпонентов, а также облегчения последующего растворения или сбора концентрата к раствору пробы добавляют небольшое количество растворителя с более высокой температурой кипения или графитовый коллектор. При выпаривании под инфракрасной лампой потери обычно меньше.

Необходимость выпаривания раствора с целью уменьшения его объема и увеличения эффективности концентрирования часто возникает при определении органических соединений. В этом случае кроме перечисленных выше потерь определяемых микрокомпонентов возможны потери вследствие разложения веществ или превращения в другие соединения. Если микрокомпоненты при нагревании разлагаются, прибегают к вакуум-отгонке. Для устранения потерь вследствие окисления отгонку проводят в токе инертного газа.

Разновидность испарения — сушка под вакуумом в замороженном состоянии (*лиофильная сушка*). Этот метод имеет определенные преимущества, он позволяет снижать потери легколетучих веществ при анализе, например, вод.

Как уже сказано, распространена отгонка с предварительным химическим превращением, т. е. после перевода макро- или микрокомпонента в легколетучее соединение в результате химической реакции. Один из таких методов — сжигание органических и биологических проб (*сухая и мокрая минерализация*). Этот метод широко используют в элементном органическом анализе. Например, при подводе воздуха или кислорода проба окисляется, и образуются летучие соединения (CO , CO_2 , N_2 , SO_2 , SO_3 , H_2O). Сжигание осуществляют в трубчатых печах различной конструкции. Летучие компоненты улавливают при помощи адсорбционных систем и определяют.

Методы сухой минерализации имеют много недостатков: возможна потеря легколетучих компонентов, а нелетучие могут уноситься газовой фазой в виде аэрозолей. Для предотвращения потерь минерализацию проводят в автоклавах в атмосфере кислорода. Для сухой минерализации можно использовать низкотемпературную кислородную плазму.

При мокрой минерализации потери легколетучих компонентов обычно меньше. Для перевода веществ в раствор применяют концентрированные кислоты и их смеси, различные окислители (H_2O_2 , KClO_3 , KMnO_4) в кислотной и щелочной средах. Для полного и быстрого растворения труднорастворимых веществ используют автоклавы при повышенных значениях температуры и давления.

Отделение элементов испарением

Испаряемая форма элемента	Испаряемые элементы
Гидриды	As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, S, Cl, Br, I
Фториды	B, Si, Ti, Nb, Ta, V, Mo, W
Хлориды и оксихлориды	Al, As, Cr, Ge, Ga, Hg, Sb, Sn, Ta, Ti, V, Mo, Zr, Cd, Zn
Бромиды	As, Hg, Bi, Sb, Se, Sn
Иодиды	As, Sb, Sn, Te
Оксиды	As, Os, Ru, Re, Se, Te, S, C, H
Метилборат	B

Для перевода макро- и микрокомпонентов в летучие соединения применяют газообразные, жидкие и твердые вещества: F_2 , Cl_2 , Br_2 , HCl , HF , CCl_4 , BBr_3 , $AlCl_3$.

В табл. 6.9 приведены летучие соединения, пригодные для отделения и концентрирования. Отгонку часто проводят в специальных приборах. Например, для отгонки макрокомпонентов (B, Sb, Si) в парах минеральных кислот, в частности в виде галогенидов, используют графитовую камеру (рис. 6.10).

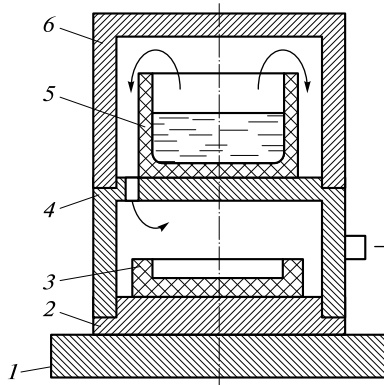
Более эффективны автоматизированные системы, включающие получение легколетучих соединений и их определение. Известны автоматические методы группового определения гидридообразующих элементов с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Газовая экстракция. Это самый популярный метод концентрирования летучих органических веществ в водах. Его используют для извлечения из питьевых и природных вод нескольких сотен летучих органических веществ, в частности галогеноуглеводородов и ароматических углеводородов, присутствующих в очень низких концентрациях, для последующего их определения газохроматографическим методом. Кроме того, газовую экстракцию можно использовать для выделения из вод, в том числе и морских, следов токсичных соединений ртути(II) и олова(II).

Под газовой экстракцией (продувкой с последующим улавливанием) подразумевают выделение летучих органических веществ с помощью газа-носителя (гелия, азота, воздуха). Продуваемый через пробу воды газ захватывает летучие органические соединения, которые затем улавливают в сорбционной трубке, жидкостном поглотителе или конденсируют в криогенной ловушке. Далее сконцентрированные примеси экстрагируют сероуглеродом или десорбируют в термодесорбционной камере, снабженной мощ-

Рис. 6.10. Прибор для отгонки матрицы в парах кислот:

1 — электронагреватель; 2 — подставка; 3 — чашка с пробой; 4 — реакционная камера; 5 — чашка с кислотой; 6 — крышка камеры



ным нагревательным устройством. Как отмечено выше, газовую экстракцию чаще всего сочетают с последующим газохроматографическим определением выделенных микрокомпонентов. В этом случае схема процесса включает извлечение летучих органических веществ инертным газом, улавливание их на сорбенте, термическую десорбцию и газохроматографическое определение.

К сорбентам, которые используют в сорбционных трубках, предъявляют ряд требований, среди которых основным является высокая термическая устойчивость. Помимо активированного угля используют такие сорбенты, как тенакс GC, карбопак В и С, карбоксен 1000 и 1001, хромосорб WAW, полимерные смолы XAD. В ряде стран налажено промышленное производство многослойных термодесорбционных трубок, содержащих несколько слоев сорбентов и позволяющих улавливать летучие органические вещества различной природы. Каждый слой сорбента дополняет предыдущий, увеличивая эффективность поглощения летучих органических веществ. В стандартных методиках Агентства по охране окружающей среды США, основанных на концентрировании летучих органических соединений при помощи газовой экстракции, используют многослойную трубку Vocarb 3000 (фирма «Supelco»), содержащую следующие углеродсодержащие сорбенты: карбопак В (длина слоя сорбента 10 см), карбоксен 1000 (6 см), карбоксен 1001 (1 см). В российских методиках в трубках для улавливания летучих органических веществ после газовой экстракции обычно используют тенакс GC, полимерные смолы XAD, химически модифицированные кремнеземы, активированный уголь.

Различают газовую экстракцию в открытых и закрытых системах. Экстракцию в открытых системах выполняют из проб объемом 5—25 мл, пропуская 0,5—1,0 л инертного газа. Степень извлечения летучих органических веществ зависит от температуры пробы, скорости потока газа, времени пропускания газа, размера частиц сорбента и условий десорбции.

Газовую экстракцию в закрытых системах осуществляют, пропуская многократно через 0,5—2,0 л анализируемого раствора и сорбционную трубку 0,5 л инертного газа. Газ в системе циркулирует в течение 90 мин через пробу воды, нагретую до 60 °С. Сорбированные вещества элюируют 5—15 мкл сероуглерода или дихлорметана и определяют методом газовой хроматографии.

Следует учесть, что в процессе проведения газовой экстракции поток инертного газа выдувает из образца не только нужные компоненты, но и воду, которая накапливается в ловушке с сорбентом и оказывает отрицательное влияние при последующем хроматографическом определении. Для удаления воды на выходе из сосуда с водой устанавливают патроны-осушители, заполненные хлоридом кальция, карбонатом калия или цеолитом 3А, которые хорошо задерживают воду и практически не поглощают летучие органические соединения.

Газовую экстракцию применяют также для выделения летучих органических веществ из почв. В этом случае инертный газ пропускают через образец почвы, помещенный в стальной или стеклянный контейнер и нагретый до 150—300 °С. Примеси улавливают в сорбционной трубке, после нагрева которой выделенные компоненты вместе с током газа-носителя поступают в хроматографическую колонку.

6.7. Другие методы разделения и концентрирования

Электролитическое выделение и цементация. Наиболее распространен метод электролитического выделения, при котором отделяемое или концентрируе-

мое вещество выделяют на твердых электродах в элементарном состоянии или в виде какого-либо соединения. Электролитическое выделение (электролиз) основано на осаждении вещества электрическим током при контролируемом потенциале. Наиболее распространен вариант катодного осаждения металлов; анодное осаждение, например в форме оксида PbO_2 , используют редко. Материалом электродов могут служить углерод (графит, стеклоуглерод), платина, серебро, медь, вольфрам, сплавы платины с иридием. Часто выделение проводят на ртутном микрокатоде.

Состав выделяемого соединения зависит от условий электровыделения, свойств компонентов и материала электрода. Например, на графитовом электроде при потенциалах 5—40 мВ некоторые элементы (Ag, Bi, Cd, Cu, Pb) выделяются в элементарном состоянии, часть в виде оксидов (Co, Cr, Fe, Mn), гидроксидов или сплавов элементов (Ba, Ca, Mg, Mo, Ti, V). Если платина — катод, то выделяют металлы Ni, Ag, Bi, Cd, Co, Pb, Tl, если анод — оксиды Co, Pb, Tl, Ni.

Электролитическое выделение в большинстве случаев составляет неотъемлемую стадию инверсионных методов электроаналитической химии, из которых наиболее распространена инверсионная вольтамперометрия (см. гл. 9). В случае инверсионных электроаналитических методов анализа стадию предварительного электролитического выделения сочетают с последующими электрохимическими превращениями концентрата, выделенного на ртутных или твердых электродах. Определение заключается в электролитическом растворении ранее выделенного на поверхности электрода вещества. Поскольку концентрация определяемого вещества на стационарном электроде во много раз выше, чем в первоначальном растворе, ток, протекающий при растворении, значительно выше максимального тока до концентрирования. Этим методом определяют концентрации веществ в интервале 10^{-8} — 10^{-7} моль/л.

Метод *цементации* (называемый также внутренним электролизом) заключается в восстановлении компонентов (обычно малых количеств) на металлах с достаточно отрицательными потенциалами (алюминий, цинк, магний) или на амальгамах электроотрицательных металлов без наложения тока. При цементации происходят одновременно два процесса: катодный (выделение компонента) и анодный (растворение цементирующего металла). В качестве примера можно привести выделение микроэлементов из вод на металлах-цементаторах (Al, Mg, Zn), обладающих простыми эмиссионными спектрами, поэтому последующее атомно-эмиссионное определение микроэлементов непосредственно в концентрате легко осуществляется.

Электрофорез. Данный метод основан на различиях в скоростях движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле. Скорость движения частицы v зависит от ее заряда z , напряженности поля H , радиуса частицы r и вязкости среды η :

$$v = zH/(6\pi r\eta).$$

При расчете движения в растворах следует использовать эффективный радиус частицы a_i , равный $r + l$ (l — толщина гидратной оболочки), и эффективный заряд частицы z' , который меньше заряда иона вследствие наличия ионной атмосферы. Скорость движения частицы характеризуется *подвижностью* — расстоянием, проходимым за 1 с под действием электрического поля напряженностью 1 В/см.

Различают два варианта электрофореза: фронтальный (простой) и зонный (на носителе). В первом случае небольшой объем раствора, содержащего разделяемые

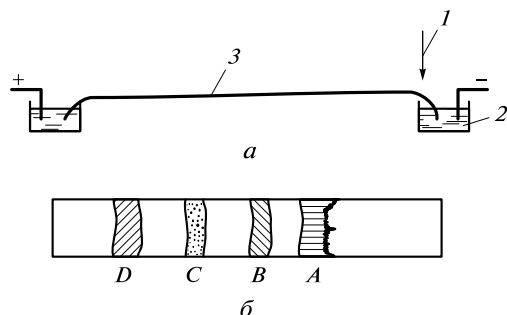


Рис. 6.11. Электрофоретическое разделение на бумаге:

a — установка для электрофореза (*1* — старт; *2* — буферный раствор; *3* — полоска бумаги); *б* — полоска носителя (*A, B, C, D* — зоны разделяемых веществ)

компоненты, помещают в трубку с раствором электролита. Во втором случае передвижение происходит в стабилизирующей среде, которая удерживает частицы на местах после отключения электрического поля (рис. 6.11).

На скорость движения частиц сильно влияет состав раствора, в частности pH, что используют для повышения селективности. Главная область применения электрофореза — биохимический анализ (разделение белков, нуклеиновых кислот, ферментов, алкалоидов).

Современный вариант метода — капиллярный электрофорез интенсивно развивается с начала 1980-х гг. (см. подразд. 8.11).

Диффузионные методы. Эти методы используют для разделения веществ в газообразном и жидком состояниях. Молекулы веществ в газообразном и жидком состояниях непрерывно и беспорядочно двигаются. Средняя кинетическая энергия частиц газа связана с их средней скоростью v и молекулярной массой M :

$$E = \frac{1}{2} Mv^2 = \frac{3}{2} kT,$$

где k — константа Больцмана; T — температура.

Следовательно, для двух разных газов при одной и той же температуре средние кинетические энергии всех частиц равны:

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}. \quad (6.9)$$

Поэтому при протекании смеси газов через пористые тела под действием градиента давления или концентрации происходит разделение частиц с разными молекулярными массами (метод *трансфузии* и *диффузии* соответственно).

Возможно разделение и на основе градиента температуры (*термодиффузия*). Количество движения молекул Mv больше в случае тяжелых молекул. С ростом температуры разность значений Mv тяжелых и легких молекул увеличивается. Поэтому тяжелые молекулы, перемещаясь в направлении более низкой температуры, дольше сохраняют направление и скорость движения. Эта закономерность справедлива и для молекул жидкостей. Методом термодиффузии можно разделить частицы не только разной массы, но и разной формы, поэтому его используют главным образом для разделения изомеров органических соединений и изотопов.

Фильтрация. Твердые частицы, взвешенные в жидкостях или газах, передвигаясь через пористую среду, задерживаются. При этом удается, подбирая материал фильтра, выделять очень мелкие частицы из аэрозолей и коллоидных растворов, а при использовании гель-фильтрации можно даже разделять молекулы по их размерам.

Материалы фильтров разнообразны. Это бумага, графит, пористое стекло, кварц, стекловолокно, синтетические материалы. Существуют материалы, на которых проходят химические реакции. Например, при определении ртути в воздухе помещений ее концентрируют на фильтрах из стекловолоконистой бумаги, пропитанной иодом. После того как определяемые компоненты сконцентрированы на фильтре, используют разные приемы для их определения. Например, если материалом служит бумага, ее можно озолить и далее определить элементы методами атомно-эмиссионной спектроскопии.

Седиментация и ультрацентрифугирование. Седиментация основана на осаждении грубодисперсных частиц под действием силы тяжести. Для осаждения более подвижных частиц небольшого размера нужно более высокое ускорение. Это осуществляется ультрацентрифугированием. Ускорение b , необходимое в этом случае для седиментации, описывается уравнением

$$b = 1,117n^2rg,$$

где n — число оборотов ультрацентрифуги; r — радиус частицы; g — ускорение свободного падения.

Методы седиментации используют для разделения веществ в коллоидном состоянии и в виде суспензии.

Диализ. Этот метод основан на различии скоростей проникновения разных частиц через мембрану. Если разделяемые вещества — ионы, то можно использовать разновидность метода — электродиализ (диализ с наложением напряжения). Скорости диализа двух веществ с разными молекулярными массами подчиняются уравнению, аналогичному (6.9), которое справедливо для частиц одинаковой формы и строго выполняется для сферически симметричных частиц. Сравнивая скорости диализа исследуемого вещества и вещества с известной молекулярной массой, можно рассчитать молекулярную массу неизвестного вещества.

Одна из наиболее важных областей применения метода диализа — удаление солей и низкомолекулярных примесей из белков.

Управляемая кристаллизация. При охлаждении раствора, расплава или газа происходит образование зародышей твердой фазы — кристаллизация, которая может быть неуправляемой (объемной) и управляемой. При неуправляемой кристаллизации кристаллы возникают самопроизвольно во всем объеме. При управляемой кристаллизации процесс задается внешними условиями (температурой, направлением движения фаз и т. п.).

Различают два вида управляемой кристаллизации: *направленная кристаллизация* (в заданном направлении) и *зонная плавка* (перемещение зоны жидкости в твердом теле в определенном направлении).

При направленной кристаллизации возникает одна граница раздела между твердым телом и жидкостью — фронт кристаллизации. В зонной плавке две границы: фронт кристаллизации и фронт плавления (рис. 6.12).

При направленной кристаллизации возможно движение фронта сверху вниз, снизу вверх и в горизонтальном направлении. Передвигаясь в определенном направлении, компоненты смеси перераспределяются между жидкой и твердой

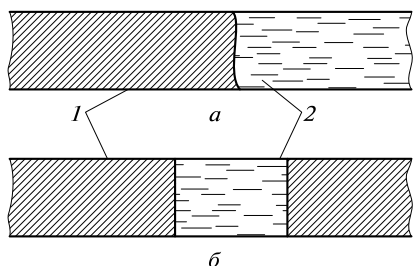


Рис. 6.12. Направленная кристаллизация (а) и зонная плавка (б):

1 — твердое тело; 2 — расплав (жидкость)

фазами. Процесс осуществляется многократно и подчиняется законам распределения.

В обоих видах управляемой кристаллизации происходит обогащение жидкой фазы микрокомпонентами. Так, зонная плавка в сочетании с атомно-эмиссионным методом позволяет определять серебро, алюминий, бор, кобальт и еще 13 микропримесей в металлическом висмуте с пределом обнаружения 10^{-5} — 10^{-4} %. Коэффициенты концентрирования микрокомпонентов составляют при этом 20—30.

Метод направленной кристаллизации успешно применяют при анализе галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые плавятся ниже 900 — 1000 °С. Например, с использованием вертикальной направленной кристаллизации сверху вниз, при которой распределение микрокомпонентов близко к равновесному вследствие естественного конвективного перемешивания расплава (применяя пламенный атомно-эмиссионный метод определения микропримесей в иодиде натрия), достигнуты следующие пределы обнаружения (%): Li — $1 \cdot 10^{-5}$; K — $3 \cdot 10^{-6}$; Rb — $2 \cdot 10^{-6}$; Cs — $2 \cdot 10^{-6}$.

Пирометаллургические методы. Хотя эти методы пришли в аналитическую химию из пирометаллургических производств, некоторые из них давно и успешно используют в аналитической химии. Один из старых, не потерявших значения методов — *пробирная плавка*.

В пробирной плавке используют свойство расплавленных свинца или другого коллектора (Ag, Cu, Ni, Sn и др.) растворять благородные металлы с получением легкоплавких сплавов и быстро окисляться кислородом воздуха. Пробу смешивают с коллектором (соединения свинца(II)), восстановителем (бумага, уголь, мука и др.), флюсом (кварц, измельченное стекло, соли $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 и др.) и сплавляют. Полученный сплав купелируют (сжигают в окислительной атмосфере) в сосуде из пористого материала. Расплавленный свинец проходит через поры, в сосуде остается «королек» золота.

Пробирная плавка — основной метод концентрирования благородных металлов. В сочетании с гравиметрическим, атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным, нейтронно-активационным методами пробирную плавку широко применяют для анализа разнообразных объектов. Например, метод применяют для определения золота в минералах, продуктах цветной металлургии, для анализа кварцевых руд, шлаков, медных, пиритных и цинковых концентратов, мышьяковистых продуктов и т. д.

Контрольные задания

1. Назовите основные виды концентрирования.
2. Дайте определения понятий «коэффициент распределения», «степень извлечения», «коэффициент разделения».

3. При каких значениях коэффициентов разделения и коэффициентов распределения достигается количественное разделение веществ?
4. Может ли быть достигнуто количественное разделение веществ А и В, если их коэффициенты распределения равны $D_A = 10^3$, $D_B = 10^{-1}$?
5. Чем отличаются гибридные методы анализа от комбинированных?
6. Дайте определения следующих понятий: «экстракция», «экстрагент», «разбавитель», «экстракт».
7. Какие условия необходимо создать для перехода вещества из водной фазы в органическую?
8. Укажите различия между константой распределения и коэффициентом распределения.
9. Для какого типа частиц константа распределения и коэффициент распределения обычно равны?
10. От каких факторов зависит степень извлечения вещества экстракционным методом? Каким образом степень извлечения связана с коэффициентом распределения?
11. Каким должен быть минимальный коэффициент распределения, обеспечивающий извлечение 95 % растворенного вещества из 100,0 мл водного раствора экстракцией:
1) двумя порциями по 25,0 мл; 2) пятью порциями по 10,0 мл?
12. Перечислите основные способы осуществления экстракции.
13. Какие экстрагенты используют для экстракции органических соединений?
14. В чем заключается высаливающий эффект?
15. Какие физико-химические характеристики органических соединений влияют на их экстракцию?
16. Почему экстракция ионизированных органических соединений зависит от значения рН?
17. Назовите основные типы экстрагентов, используемых для извлечения ионов металлов, и группы экстрагируемых соединений.
18. Какие из перечисленных органических растворителей: бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, метилизобутилкетон — следует использовать для экстракции комплексных кислот типа H_nMX_{m+n} ?
19. Охарактеризуйте понятие «сверхкритический флюид». Какие сверхкритические флюиды чаще всего используют в методе сверхкритической флюидной экстракции?
20. Как осуществляют сверхкритическую флюидную экстракцию?
21. Дайте определение следующих понятий: «сорбция», «сорбент», «элюент».
22. Какие виды взаимодействия существуют между веществом и сорбентом?
23. В каких координатах строят изотермы сорбции?
24. Перечислите основные способы осуществления сорбции.
25. Сформулируйте критерии, по которым выбирают сорбенты для сорбционного концентрирования органических соединений. Приведите примеры таких сорбентов.
26. Сформулируйте критерии, по которым выбирают сорбенты для сорбционного концентрирования ионов металлов. Приведите примеры таких сорбентов.
27. Обоснуйте преимущества комплексообразующих сорбентов перед ионообменными при сорбционном извлечении ионов металлов.
28. Объясните преимущества аморфного осадка перед кристаллическим при соосаждении микрокомпонентов.
29. Какие преимущества имеют органические коллекторы при соосаждении микрокомпонентов?
30. Укажите различия между выпариванием и отгонкой с предварительным химическим превращением.
31. Как осуществляют сухую и мокрую минерализацию?
32. В чем разница между газовой экстракцией в открытых и закрытых системах?
33. Укажите различия между направленной кристаллизацией и зонной плавкой.
34. Охарактеризуйте пробирную плавку как метод концентрирования.

Список литературы

- Золотов Ю. А.* Экстракция в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов. — М. : Изд-во МГУ, 1988.
- Кузьмин Н. М.* Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов — М. : Наука, 1988.
- Мицуике А.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. — М. : Химия, 1986.
- Москвин Л. Н.* Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. — Л. : Химия, 1991.
- Мясоедова Г. В.* Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. — М. : Наука, 1984.
- Петерс Д.* Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии : в 2 кн. / Д. Петерс, Дж. Хайес, Г. Хифтэ. — М. : Химия, 1978.

Глава 7

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

7.1. Общая характеристика

В основе химических методов обнаружения и определения лежат химические реакции трех типов: кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразования. Иногда они сопровождаются изменением агрегатного состояния компонентов. Наибольшее значение среди химических методов имеют гравиметрический и титриметрический. Эти аналитические методы называют классическими. Критериями пригодности химической реакции как основы аналитического метода в большинстве случаев являются полнота протекания и высокая скорость.

Классические методы отличаются высокой точностью: относительная погрешность определения редко превышает 0,1–0,2 %. Однако их вытесняют инструментальные методы, тогда как погрешность последних составляет 2–5 %. Основная область применения гравиметрии и титриметрии — прецизионное определение больших и средних количеств веществ.

К химическим методам можно отнести также кинетические и биохимические методы, основанные на проведении соответствующих химических реакций (чаще всего окислительно-восстановительных) и биохимических процессов, протекающих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и др.). Аналитическим сигналом при этом чаще всего служит скорость реакции, измеряемая каким-либо инструментальным методом.

7.2. Титриметрические методы

7.2.1. Основы титриметрии

Согласно закону химических эквивалентов вещества А и В вступают в реакцию $A + B \rightarrow P$ в эквивалентных количествах: $n_1 = n_2$ (n_1, n_2 — количество вещества компонента А и В соответственно). Поскольку количество вещества $n = CV$ (C — молярная концентрация эквивалента вещества, V — объем раствора, в котором растворено вещество), для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

где C_1, C_2 — молярная концентрация эквивалента вещества А и В соответственно; V_1, V_2 — объем раствора вещества А и В соответственно.

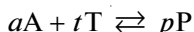
Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (например, концентрацию C_2), если известны объем его раствора V_2 , а также объем V_1 и концентрация C_1 прореагировавшего с ним вещества.

Зная молекулярную массу эквивалента M_2 , находят массу m_2 вещества В:

$$m_2 = C_2 M_2 V_0 \cdot 10^{-3}, \quad (7.1)$$

где V_0 — объем раствора.

Чтобы зафиксировать момент окончания реакции, который называют *точкой эквивалентности* (или *точкой стехиометричности*), раствор с известной концентрацией вещества (его называют *титрантом Т*) постепенно, небольшими порциями добавляют к раствору определяемого вещества А. Этот процесс называют *титрованием*. После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие реакции титрования:



Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

- 1) быть строго стехиометричной;
- 2) протекать быстро;
- 3) протекать количественно, т. е. константа равновесия должна быть высокой;
- 4) должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Экспериментально момент окончания титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора. Эта точка, называемая *конечной точкой титрования*, в общем случае не совпадает с теоретически рассчитанной точкой эквивалентности.

В титриметрии используют реакции всех типов — с переносом протона, электрона, электронной пары, а также процессы осаждения (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Классификация титриметрических методов

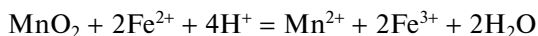
Метод титрования, тип реакции	Вариант метода титрования	Вещества, применяемые в качестве титрантов
Кислотно-основное титрование $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$	Ацидиметрия (H_3O^+) Алкалиметрия (OH^-)	HCl NaOH, Na_2CO_3
Окислительно-восстановительное титрование $aOx_1 + bRed_2 = aRed_1 + bOx_2$	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Цериметрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия Аскорбинометрия	$KMnO_4$ I_2 $K_2Cr_2O_7$ $KBrO_3$ KIO_3 $Ce(SO_4)_2$ NH_4VO_3 $TiCl_3$ $CrCl_2$ 
Комплексометрическое титрование $M + L = ML$	Меркуриметрия Комплексонометрия	$Hg(NO_3)_2$ ЭДТА
Осадительное титрование $M + X = MX(тв.)$	Аргентометрия Меркурометрия	$AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$

По способу выполнения различают прямое титрование, обратное титрование и заместительное титрование.

При *прямом титровании* титрант добавляют непосредственно к раствору определяемого вещества. Такой способ применим только при выполнении всех требований, перечисленных выше.

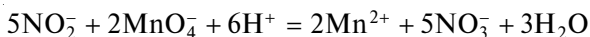
Если скорость реакции мала, или не удастся подобрать индикатор, или наблюдаются побочные эффекты, например потери определяемого вещества вследствие летучести, можно использовать прием *обратного титрования*: добавить к раствору определяемого вещества заведомо избыток титранта T_1 концентрацией C_{T_1} , довести реакцию до конца, а затем найти количество непрореагировавшего титранта T_1 титрованием его раствором другого реагента T_2 концентрацией C_{T_2} . Очевидно, что на определяемое вещество затрачивается количество титранта T_1 , равное $C_{T_1}V_{T_1} - C_{T_2}V_{T_2}$.

Например, прямое титрование диоксида марганца сульфатом железа(II) невозможно из-за малой скорости реакции

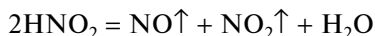


Поэтому навеску MnO_2 обрабатывают стандартным раствором FeSO_4 , взятым заведомо в избытке, и нагревают до полного завершения реакции. Непрореагировавшие ионы Fe^{2+} оттитровывают стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Стехиометрическая реакция



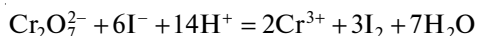
осложняется разложением азотистой кислоты, образующейся в кислотной среде:



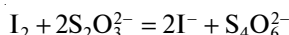
Из-за летучести оксидов азота теряется определяемое вещество. Поэтому к нитриту добавляют избыток стандартного раствора KMnO_4 , подкисляют и после окончания реакции оттитровывают оставшиеся перманганат-ионы.

Если реакция нестехиометрична или протекает медленно, можно использовать *заместительное титрование*. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом, а получающийся в эквивалентном количестве продукт оттитровывают подходящим титрантом.

Например, взаимодействие дихромат- и тиосульфат-ионов протекает нестехиометрично. Поэтому к раствору, содержащему ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, добавляют раствор иодида калия, реагирующего с ними стехиометрично:



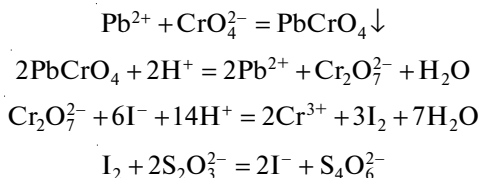
Выделившийся в эквивалентном дихромату калия количестве иод оттитровывают раствором тиосульфата натрия по реакции



Концентрацию раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ можно рассчитать по формуле

$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{C(\frac{1}{6}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}$$

Иногда возможно проведение нескольких последовательных реакций замещения. Например, для определения ионов свинца(II) проводят серию стехиометрических реакций:



Как видно, количество вещества тиосульфат-ионов эквивалентно количеству вещества ионов свинца(II).

Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможны два варианта: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

Метод пипетирования заключается в титровании равных порций раствора (аликвот V_x), отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема V_0 , в котором растворена навеска анализируемого вещества. Массу определяемого вещества m_A вычисляют по уравнению (7.1), подставляя в него среднее арифметическое \bar{V}_T из результатов параллельных титрований. При этом учитывают молекулярную массу эквивалента определяемого вещества M_A и вводят коэффициент 10^{-3} , поскольку все объемы выражают в миллилитрах, а концентрацию титранта C_T выражают в молях эквивалентов в 1 л раствора:

- для *прямого титрования*

$$m_A = \frac{C_T \bar{V}_T V_0 M_A}{V_x} 10^{-3},$$

- для *обратного титрования*

$$m_A = \frac{(C_{T_1} V_{T_1} - C_{T_2} V_{T_2}) V_0 M_A}{V_x} 10^{-3}.$$

Для нахождения процентного содержания компонента А (w_A) следует учесть массу навески m :

$$w_A = \frac{m_A}{m} 100 \%$$

Метод отдельных навесок заключается в том, что n навесок вещества массой m_1, m_2, \dots , отмеренных на аналитических весах, растворяют в небольших объемах растворителя (знать их нет необходимости) и проводят титрование каждого раствора. В этом случае количество вещества в каждой навеске равно $C_T V_T$ (в миллимолях) и расчет проводят по формуле

$$w_A = \frac{1}{n} \left(\frac{C_T V_{T_1}}{m_1} + \frac{C_T V_{T_2}}{m_2} + \dots \right) M_A \cdot 10^{-3}.$$

Метод пипетирования более экспрессен и менее трудоемок, но и менее точен, чем метод отдельных навесок.

7.2.2. Стандартные растворы

Для титриметрического определения необходимо знать концентрацию титранта. Титрант известной концентрации называют *стандартным раствором*. По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением образца чистого химического вещества, масса которого точно измерена и известен стехиометрический состав, в определенном объеме растворителя. *Вторичный стандартный раствор* получают следующим образом: готовят раствор приблизительной концентрации, близкой к желаемой, и определяют его концентрацию (стандартизируют) по подходящему первичному стандартному раствору.

Вещества, используемые для приготовления первичных стандартных растворов (первичные стандартные вещества), должны отвечать ряду требований.

1. Состав стандартного вещества должен строго соответствовать химической формуле. Это соединение либо выпускается промышленно в высокочистом состоянии, либо легко подвергается очистке простыми методами, например перекристаллизацией. Содержание примесей не должно превышать 0,05 %, что примерно соответствует относительному стандартному отклонению при измерении массы навески.

2. Вещество должно быть устойчивым при комнатной температуре. Вещества гигроскопичные или вещества, легко окисляемые атмосферным кислородом либо поглощающие диоксид углерода, непригодны. Вещество не должно претерпевать изменения при высушивании. Поэтому первичное стандартное вещество должно быть по возможности безводным и нелетучим. Можно использовать и кристаллогидрат, если довести его до определенной степени гидратации путем длительного выдерживания в атмосфере с постоянной относительной влажностью и затем сохранить эту степень гидратации во время взвешивания.

3. Вещество должно обладать по возможности большой молекулярной массой, чтобы уменьшить влияние неизбежной погрешности взвешивания.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться фиксанами. *Фиксанал* представляет собой ампулу, в которую запаено точно известное количество стандартного вещества или раствора. Для приготовления раствора известной концентрации нужно разбить ампулу пробойником над специальной воронкой, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить водой до метки. Однако чтобы застраховаться от случайных погрешностей, следует стандартизировать даже приготовленный таким образом раствор и периодически повторять стандартизацию (за исключением тех случаев, когда известно, что раствор совершенно устойчив).

Обычно концентрацию стандартных растворов выражают в молях эквивалентов вещества в 1 л раствора (*молярная концентрация эквивалента**). Иногда для характеристики концентрации стандартных растворов используют также *тип по исходному веществу*: это число граммов стандартного вещества в 1 мл раствора. При проведении однотипных титриметрических определений удобен *тип по*

* Хотя понятие молярной концентрации как количества молей эквивалентов вещества в одном литре раствора введено IUPAC еще в 1969 г., практики-аналитики по-прежнему чаще всего, говоря о молярной концентрации, имеют в виду число молей вещества в 1 л раствора без учета типа реакции. Традиции обычно сильнее законов!

определяемому веществу — это число граммов определяемого вещества, реагирующего с 1 мл стандартного раствора.

Например, запись $T(\text{HCl}/\text{CaCO}_3) = 0,008$ г/мл означает, что 1 мл раствора HCl данной концентрации реагирует с 0,008 г CaCO_3 .

7.2.3. Кривые титрования

В процессе титрования изменяются равновесные концентрации определяемого вещества, титранта и продуктов реакции. При этом пропорционально концентрациям этих веществ изменяются свойства раствора (в частности, значение pH, потенциала E). График зависимости параметра системы, связанного с концентрацией определяемого вещества, титранта или продукта, от состава раствора в процессе титрования называют *кривой титрования*.

Кривые титрования помогают выбрать индикатор, оценить погрешность, наглядно проследить за ходом титрования. При построении кривых по осям координат можно откладывать разные величины. Если по оси ординат откладывают концентрацию или физико-химический параметр, пропорциональный концентрации, получают *линейные кривые титрования*. Если по оси ординат откладывают логарифм концентрации (или логарифм отношения концентраций) или величину, пропорциональную этому логарифму, получают *логарифмические кривые титрования*. По оси абсцисс обычно откладывают объем добавленного титранта V_T или *степень оттитрованности* f — отношение количества оттитрованного в данный момент вещества n_T к исходному количеству вещества n_0 . Поскольку $C_T V_T = n_T$, $n_0 = C_0 V_0 = C_T V_{т.э}$, получаем

$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{C_T V_T}{C_0 V_0} = \frac{C_T V_T}{C_T V_{т.э}} = \frac{V_T}{V_{т.э}}. \quad (7.2)$$

При $C_0 = C_T$ имеем

$$f = \frac{V_T}{V_0}. \quad (7.3)$$

Здесь V_T — объем титранта, добавленного к данному моменту титрования; V_0 — исходный объем раствора определяемого вещества; $V_{т.э}$ — объем титранта, добавленного к моменту эквивалентности; C_0 , C_T — молярная концентрация эквивалента (или нормальная концентрация) определяемого вещества и титранта соответственно.

Степень оттитрованности иногда выражают в процентах. Очевидно, что до точки эквивалентности $f < 1$ ($f < 100\%$), после точки эквивалентности $f > 1$ ($f > 100\%$), в точке эквивалентности $f = 1$ ($f = 100\%$).

В некоторых случаях продукты реакции титрования практически не влияют на равновесные концентрации определяемого вещества [A] или титранта [T]. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием, при осадительном и комплексонометрическом титровании продукты (молекулы воды, малорастворимые соединения или комплексы) практически выводятся из реакции. В этих случаях при построении кривых титрования по оси ординат можно отложить логарифм концентрации [A] (или [T]). Такие кривые называют *монологарифмическими* (рис. 7.1).

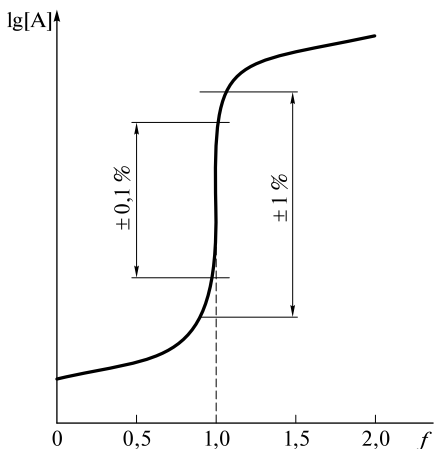


Рис. 7.1. Монологарифмическая кривая титрования

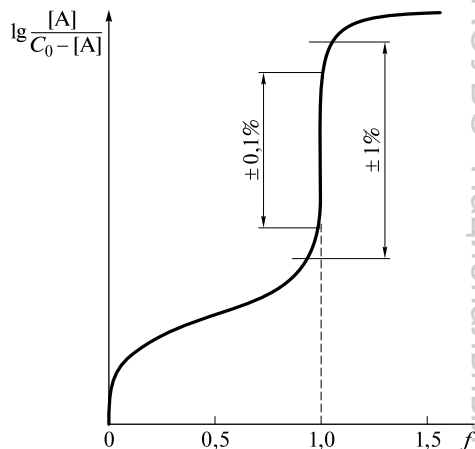


Рис. 7.2. Билогарифмическая кривая титрования

Если продукты реакции каким-либо образом влияют на равновесную концентрацию [A] или [T], то при расчете [A] следует учитывать равновесные концентрации продуктов. Например, при титровании слабых кислот (или оснований) и окислительно-восстановительном титровании образуются сопряженные пары веществ: при титровании слабой кислоты — сопряженное основание, при титровании окислителя — его восстановленная форма. Переменный параметр (рН или E) будет определяться отношением концентраций веществ сопряженной пары. Кривые, по оси ординат которых отложен логарифм отношения концентраций (или пропорциональная ему величина), часто называют *билогарифмическими* (рис. 7.2).

Монологарифмические кривые титрования. В любой момент титрования *до точки эквивалентности* равновесную концентрацию определяемого вещества можно представить так:

$$[A] = \frac{C_0 V_0 - C_T V_T}{V_0 + V_T} = C_0 (1 - f) \frac{V_0}{V_0 + V_T}. \quad (7.4)$$

Концентрация титранта в растворе до точки эквивалентности ничтожно мала, поскольку при высоком значении константы равновесия реакции (а это одно из условий титрования) титрант практически весь тратится на взаимодействие с определяемым веществом.

После точки эквивалентности равновесная концентрация вещества А ничтожно мала, поэтому за ходом титрования следят по изменению равновесной концентрации титранта:

$$[T] = \frac{V_T C_T - V_{T(\tau.э)} C_T}{V_0 + V_T} = C_T (f - 1) \frac{V_{T(\tau.э)}}{V_0 + V_T}. \quad (7.5)$$

Формулы (7.4) и (7.5) можно упростить.

1. Если концентрация титранта значительно выше концентрации определяемого вещества, то множитель $V_0/(V_0 + V_T)$ мало отличается от единицы и выражения (7.4), (7.5) упрощают:

$$[A] = C_0(1 - f), \quad (7.6)$$

$$[T] = C_T(f - 1), \quad (7.7)$$

или в логарифмической форме:

$$\lg[A] = \lg C_0 + \lg(1 - f), \quad (7.8)$$

$$\lg[T] = \lg C_T + \lg(f - 1). \quad (7.9)$$

2. Если $C_0 \approx C_T$, то

$$[A] = C_0 \frac{V_0 - V_T}{V_0 + V_T},$$

$$[T] = C_0 \frac{V_T - V_0}{V_T + V_0}.$$

3. Если $C_0 \approx C_T$ и при этом пренебрегают изменением объема при титровании, то получают формулы (7.6), (7.7).

В области титрования после точки эквивалентности можно выразить концентрацию $[A]$ через $[T]$, воспользовавшись для этого константой равновесия реакции титрования K_T .

Для кислотно-основных реакций титрования константа равновесия описывается уравнением

$$K_T = [H_3O^+][OH^-] = K_w,$$

$$pH = pK_w + \lg C_T + \lg(f - 1) + \lg \frac{V_{T(р.э)}}{V_0 + V_T}; \quad (7.10)$$

для реакций осаждения

$$K_T = [A][B] = K_s,$$

$$pA = pK_s + \lg C_T + \lg(f - 1) + \lg \frac{V_{T(р.э)}}{V_0 + V_T}; \quad (7.11)$$

для реакции комплексообразования

$$K_T = \frac{[ML]}{[M][L]} = \beta,$$

$$pM = \lg \beta + \lg(f - 1) - \lg C_0 + \lg C_T, \quad (7.12)$$

поскольку в области после точки эквивалентности $[ML] \approx C_0$.

В точке эквивалентности рассчитываемый параметр определяется только константой реакции титрования, например для кислотно-основных реакций имеем

$$pH = 1/2 pK_w, \quad (7.13)$$

для реакций осаждения

$$pA = 1/2 pK_s, \quad (7.14)$$

для реакций комплексообразования

$$pM = 1/2 \lg \beta - 1/2 \lg C_0. \quad (7.15)$$

Билогарифмические кривые титрования. Выражая отношение равновесных концентраций компонентов сопряженной пары через известные величины, до точки эквивалентности получаем

$$\frac{[A]}{[P]} = \frac{V_0 C_0 - V_T C_T}{V_T C_T} = \frac{1-f}{f}. \quad (7.16)$$

Для определения параметра, меняющегося при титровании, пользуются константой равновесия соответствующей реакции. Например, при кислотно-основном титровании это константа кислотности K_a или константа основности K_b :

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{1-f}{f}, \quad (7.17)$$

$$pH = pK_a + \lg \frac{f}{1-f}. \quad (7.18)$$

После точки эквивалентности ветви кривых представляют собой монологарифмические кривые. При рассмотрении конкретных методов титрования мы остановимся на вычислении соответствующих параметров после точки эквивалентности и в точке эквивалентности.

Характеристики кривых титрования. Логарифмические кривые имеют S-образную форму (см. рис. 7.1, 7.2). На кривых имеются области плавного (до точки эквивалентности и после нее) и резкого (вблизи точки эквивалентности) изменения рассчитываемого (или измеряемого) параметра. Область резкого изменения параметра называют *скачком титрования*. Границы скачка устанавливаются в зависимости от заданной точности титрования. Чем выше требования к точности определения, тем уже область скачка титрования. На скачок титрования оказывает влияние ряд факторов: константа равновесия реакции, концентрация веществ, температура, ионная сила и др.

При визуальном обнаружении точки эквивалентности пользуются *индикаторами* — веществами, окраска которых изменяется при определенном значении изучаемого параметра. Индикатор выбирают так, чтобы его окраска изменялась в пределах установленного скачка титрования (не обязательно в точке эквивалентности). При этом точка изменения окраски индикатора (*конечная точка титрования*) не совпадает с точкой эквивалентности, что вызывает погрешность титрования (положительную, если титрование заканчивается после достижения точки эквивалентности, и отрицательную, если — до нее). Очевидно, что для правильного выбора индикатора и оценки погрешности титрования необходимо построить кривую титрования.

Кривую титрования можно охарактеризовать *индексом крутизны* η , который является мерой чувствительности и точности титрования (рис. 7.3):

$$\eta = \frac{d \lg [A]}{dV} = \frac{\Delta \lg [A]}{\Delta f V_{T,э}}, \quad (7.19)$$

где dV — объем титранта, при добавлении которого произошло изменение $d \lg [A]$.

Максимальное значение η наблюдается вблизи точки эквивалентности. Оценивая значение η в каком-либо интервале f , можно сравнить чувствительность и точность методов. Очевидно, что чем больше значение η , тем чувствительнее метод. Как следует из рис. 7.3, индекс крутизны кривой 1 больше, чем кривой 2.

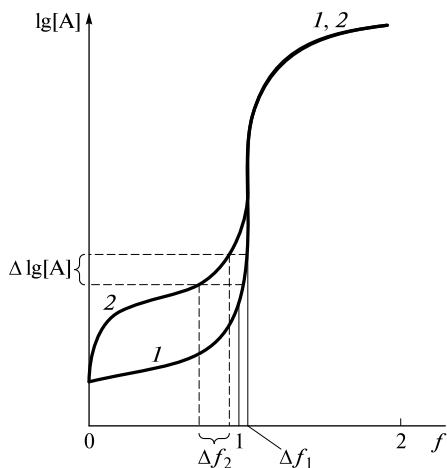


Рис. 7.3. Оценка индекса крутизны кривых титрования 1, 2

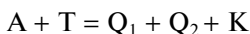
В принципе, для выбора индикатора нет необходимости строить всю кривую: достаточно рассчитать значение параметра на границах заданного скачка исходя из требуемой точности определения. Однако кривые дают наглядную картину процесса.

Если переменный параметр измеряют, а не рассчитывают (например, значения pH с помощью pH-метра при кислотно-основном титровании или потенциал при окислительно-восстановительном титровании), то получают экспериментальные кривые.

Линейные кривые титрования. Откла-

дывая по оси ординат свойство системы, прямо пропорциональное концентрации определяемого вещества, титранта, продукта реакции или их комбинации, получают линейные кривые титрования. Таким свойством может быть электродный потенциал, светопоглощение, электрическая проводимость и т. д.

Для реакции титрования



свойство (обозначим его y) определяется всеми составляющими:

$$y = k_A[A] + k_T[T] + k_{Q_1}[Q_1] + k_{Q_2}[Q_2] + \dots,$$

где $k_A, k_T, k_{Q_1}, k_{Q_2}, \dots$ — коэффициенты пропорциональности.

Если коэффициенты k_T, k_{Q_1}, k_{Q_2} равны нулю, то свойство y зависит только от концентрации $[A]$:

$$y = k_A[A] = k_A C_0(1 - f).$$

На рис. 7.4 приведены линейные кривые титрования разных типов. Как видно, кривые титрования образованы двумя прямолинейными отрезками, пересекающимися в точке эквивалентности. Резкий перегиб в точке эквивалентности наблюдается, если константа равновесия реакции достаточно велика ($K \gg 10^3$). В противном случае вблизи точки эквивалентности происходит искривление прямолиней-

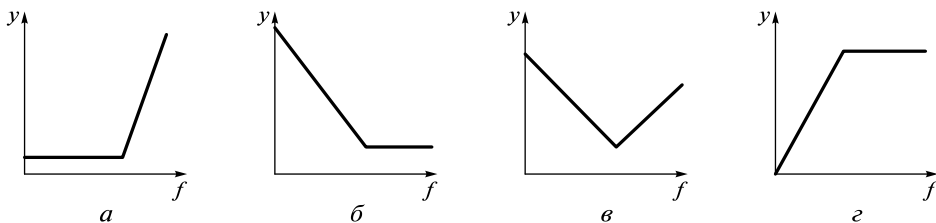


Рис. 7.4. Линейные кривые титрования разных типов:

a — сигнал обусловлен титрантом; $б$ — титруемым веществом; $в$ — титруемым веществом и титрантом; $г$ — продуктом взаимодействия титранта и титруемого вещества

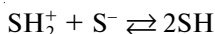
ных участков. В этом случае точку эквивалентности находят экстраполяцией (графической или расчетной) линейных участков, достаточно удаленных от точки эквивалентности, когда реакция практически смещена влево или вправо. Достоинством линейных кривых является простота построения: в благоприятных случаях кривую можно построить по четырем результатам измерения (двум — при $f < 1$ и двум — при $f > 1$).

Линейные кривые обычно получают экспериментально при фотометрическом (гл. 10), амперометрическом и кондуктометрическом (гл. 9), термометрическом (гл. 13) и радиометрическом (гл. 10) титровании.

7.2.4. Кислотно-основное титрование

7.2.4.1. Кривые кислотно-основного титрования

В основе метода кислотно-основного титрования лежит протолитическая реакция



в частности в водных растворах:



В процессе титрования изменяется pH раствора, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах $\text{pH} - f$ (логарифмическая кривая) или $[\text{H}^+] - f$ (линейная кривая). На практике кривые кислотно-основного титрования второго типа не используют, поскольку равновесная концентрация ионов H^+ меняется в очень широких пределах.

Титрование сильной кислоты сильным основанием. До точки эквивалентности значение pH определяется только ионами гидроксония неоттитрованной сильной кислоты, поскольку другими источниками (автопротолизом воды, углекислым газом, поглощенным из воздуха) можно пренебречь. Для расчета значений pH можно пользоваться формулой:

$$\text{pH} = -\lg C_0 - \lg(1 - f).$$

После точки эквивалентности значение pH определяется избытком добавленного титранта — сильного основания и может быть рассчитано по формуле (7.10):

$$\text{pH} = \text{p}K_w + \lg C_T + \lg(f - 1).$$

В точке эквивалентности значение pH определяется ионами гидроксония, поступающими за счет автопротолиза воды (если считать, что углекислый газ из воздуха не поглощается), по формуле (7.13).

Кривая титрования 0,10 М раствора HCl раствором NaOH (0,10 М) приведена на рис. 7.5.

Сопоставим значения pH, рассчитанные без учета (см. рис. 7.5) изменения объема при титровании и с учетом его (формулы (7.4), (7.5)):

f	0	0,90	0,99	0,999	1,0	1,001	1,01	1,10
pH.....	1,0	2,3	3,3	4,3	7,0	9,7	10,7	11,7

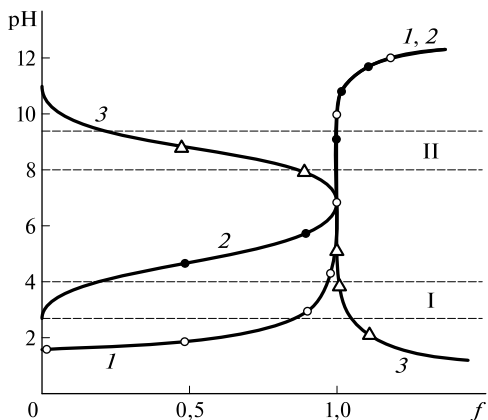


Рис. 7.5. Кривые титрования:
 1 — 0,1 М раствора HCl 0,1 М раствором NaOH;
 2 — 0,1 М раствора CH₃COOH 0,1 М раствором NaOH;
 3 — 0,1 М раствора NH₃ 0,1 М раствором HCl; I, II — области, отвечающие интервалам перехода метилового оранжевого и фенолфталеина соответственно

Как видно из приведенных выше данных и рис. 7.5, разница в значениях pH, найденных с учетом и без учета изменения объема при титровании, достигает 0,3 единицы pH. При большом скачке титрования ($\Delta pH = 6 - 8$) такая разница мало влияет на выбор индикатора. Поэтому при расчете кривой титрования изменением объема вполне можно пренебречь.

Индекс крутизны кривой вблизи точки эквивалентности велик. Для степени оттитрованности $f = 0,999 - 1,001$ (формула (7.19)) имеем

$$\eta = \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{6,0}{(1,001 - 0,999) \cdot 10} = 300,$$

для $f = 0,99 - 1,00$ находим

$$\eta = \frac{7,0}{(1,00 - 0,99) \cdot 10} = 70.$$

Кривая титрования симметрична относительно точки эквивалентности; последняя совпадает с точкой нейтральности (pH 7).

Титрование слабой кислоты сильным основанием. В начале титрования в растворе находится только слабая кислота (другими источниками ионов гидроксония можно пренебречь). Равновесная концентрация ионов гидроксония в растворе кислоты при степени ее диссоциации менее 5 % может быть рассчитана следующим образом:

$$[H^+] = \sqrt{K_a C_0}, \quad pH = \frac{1}{2}(pK_a + pC_0). \quad (7.20)$$

До точки эквивалентности при титровании получается сопряженное основание, и раствор представляет собой буферную смесь, поэтому pH вычисляют по формуле (7.18).

В точке эквивалентности вся кислота оттитрована, и pH раствора определяется наличием сопряженного основания В (другими источниками ионов OH⁻ можно пренебречь). Равновесные концентрации ионов в растворе слабого основания могут быть описаны уравнениями

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_B}, \quad [H^+] = K_w / \sqrt{K_b C_B}, \quad pH = 14 - \frac{1}{2}(pK_b - pC_B). \quad (7.21)$$

Поскольку при титровании количество вещества образовавшегося основания равно исходному количеству вещества кислоты, пренебрегая изменением объема раствора, можно считать $C_B = C_0$; с учетом разбавления имеем

$$C_B = C_0 = \frac{V_{T(т.э)}}{V_0 - V_T}.$$

После точки эквивалентности основным источником ионов OH^- будет добавленное сильное основание, и рН вычисляют по формуле (7.16).

Вблизи точки эквивалентности ($f = 0,999$) вычисление рН по формуле (7.18) не дает правильного результата, поскольку концентрация сопряженной кислоты здесь очень мала и допущения, сделанные при выводе формулы для расчета рН буферной смеси, неправомерны. То же относится к расчетам вблизи начала кривой титрования. Резкое изменение рН в начале кривой титрования объясняется малой буферной емкостью смеси при малой концентрации сопряженного основания (см. рис. 7.5).

Индекс крутизны кривой титрования меньше, чем в предыдущем случае:

$$\eta = \frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = \frac{1,9}{(1,00 - 0,99) \cdot 10} = 19.$$

Обратите внимание на точку, в которой $f = 0,5$, здесь $\text{pH} = \text{p}K_a$. Это точка с максимальной буферной емкостью ($C_{\text{HA}}/C_{\text{A}^-} = 1$). Анализируя кривую титрования, мы видим, что она несимметрична относительно точки эквивалентности; рН в этой точке определяется силой сопряженного основания.

Титрование слабого основания сильной кислотой. До точки эквивалентности значение рН рассчитывают по формуле:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{f}{1-f},$$

где K_a — константа кислотности кислоты, сопряженной с титруемым основанием.

В точке эквивалентности источником ионов H^+ является сопряженная кислота (формула (7.20)).

После точки эквивалентности значение рН определяется только добавленной сильной кислотой (формула (7.9)).

Так же как и кривая титрования слабой кислоты, эта кривая несимметрична, а точка эквивалентности не совпадает с точкой нейтральности (см. рис. 7.5).

Титрование многоосновных кислот и оснований, смесей кислот и оснований. В растворах многоосновных кислот (оснований), так же как и в смеси кислот (оснований), диссоциация более слабых электролитов подавлена более сильными. Поэтому при добавлении сильного основания к смеси кислот оттитровывается прежде всего сильная кислота, и только когда оставшегося ее количества не хватает для подавления диссоциации более слабой кислоты, начинается титрование последней. При этом если последовательные константы кислотности отличаются более чем в 10^4 раз, то на кривых титрования наблюдаются скачки титрования (рис. 7.6); в противном случае скачки сливаются.

Степень оттитрованности для рассматриваемой ситуации описывается следующим образом:

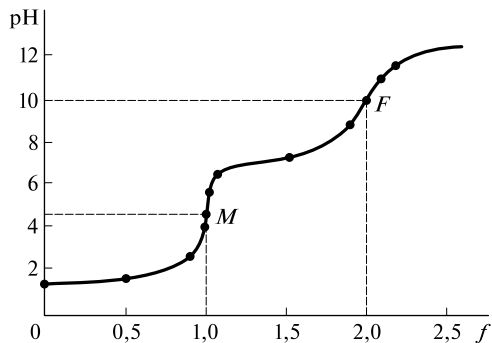


Рис. 7.6. Кривая титрования 0,1 М раствора H_2SO_3 0,1 М раствором NaOH с индикаторами фенолфталеином и метиловым оранжевым (M — конечная точка титрования с индикатором метиловым оранжевым, F — с фенолфталеином)

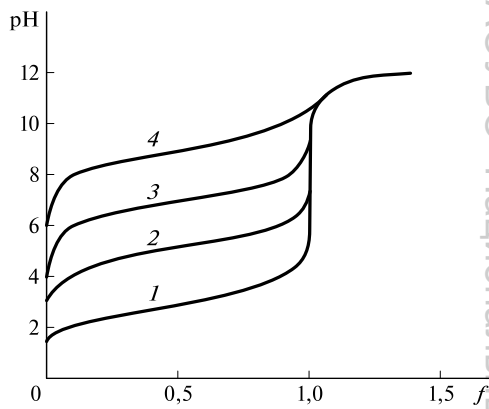


Рис. 7.7. Влияние силы кислоты на величину скачка титрования:

$1 - K_a = 10^{-3}$; $2 - 10^{-5}$; $3 - 10^{-7}$; $4 - 10^{-9}$

- для первого скачка

$$f = \frac{V_{\text{T},1}}{V_{\text{т.э},1}}$$

- для второго скачка

$$f = 1 + \frac{V_{\text{T},2}}{V_{\text{т.э},2}}$$

- для третьего скачка

$$f = 2 + \frac{V_{\text{T},3}}{V_{\text{т.э},3}}$$

Рассуждая аналогично, можно построить кривую титрования многоосновного основания.

Факторы, влияющие на скачок титрования. На скачок титрования оказывают влияние все факторы, от которых зависит значение pH: константа диссоциации определяемого вещества, концентрации определяемого вещества и титранта, температура, ионная сила.

Чем слабее кислота, тем выше pH в начале титрования и в области буферного действия. Следовательно, ветвь кривой титрования до точки эквивалентности смещается в щелочную область. В точке эквивалентности образуется основание тем более сильное, чем слабее исходная кислота; следовательно, pH смещается также в щелочную область. В то же время ветвь после точки эквивалентности остается неизменной. В целом скачок уменьшается (рис. 7.7).

Аналогично для оснований: чем слабее титруемое основание, тем скачок меньше и тем более он смещен в кислую область. Для кислот и оснований, константы равновесия процессов диссоциации которых меньше $5 \cdot 10^{-8}$, точка эквивалент-

ности сливается с началом правой ветви кривой, т.е. скачок отсутствует. Например, нельзя оттитровать в водных растворах такие вещества, как H_3BO_3 ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$), NH_4^+ ($K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$), $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($K_b = 1,7 \cdot 10^{-10}$), $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ($K_b = 1,5 \cdot 10^{-9}$) и т.п.

Чем меньше концентрация определяемого вещества и титранта, тем меньше скачок. Практически невозможно оттитровать сильные протолиты при концентрации $C < 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$, слабые протолиты при $C < 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$.

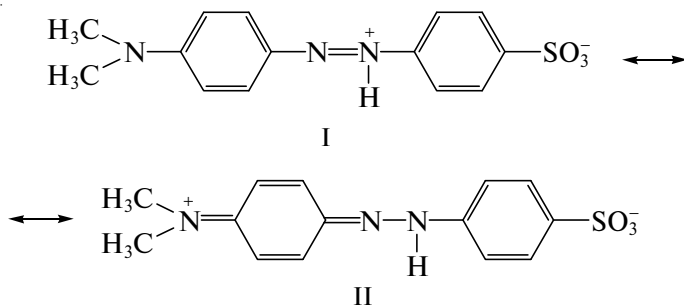
В зависимости от температуры сильно изменяется константа автопротолиза воды, входящая во многие формулы для расчета pH. В результате при увеличении температуры скачок уменьшается и смещается в более кислотную область. Ионная сила раствора существенного влияния на скачок титрования не оказывает.

7.2.4.2. Индикаторы в кислотно-основном титровании

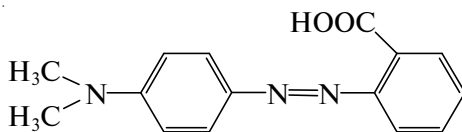
Для фиксирования конца титрования используют визуальные (титрование с индикатором цветным или флуоресцентным) и инструментальные (потенциометрическое, амперометрическое, фотометрическое титрование) методы. Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании — это слабые органические кислоты и основания, протонированные и непротонированные формы которых различаются по строению и окраске. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (например, метиловый оранжевый) индикаторы.

Изменение окраски индикатора связано с таутомерией органических молекул, содержащих хромофорную группу. Такие соединения обладают подвижными p -электронами и в зависимости от распределения электронной плотности молекуле можно приписать несколько структур; предельные структуры называют таутомерами. Распределение электронной плотности определяется наличием ауксохромных групп (например, NH_2 , OH^- и т.п.). Ауксохромные группы связаны с ненасыщенным углеродным скелетом молекулы хромофора так, что положение двойных связей изменяется. Разность энергий основного и возбужденного (под действием света) состояний таких веществ мала, поэтому молекула поглощает свет в видимой части спектра, и вещество имеет определенную окраску.

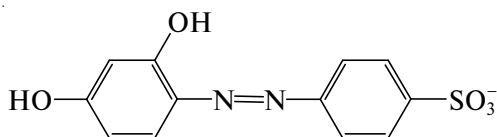
Например, метиловый оранжевый в щелочной среде окрашен в желтый цвет (хромофорная группа $-\text{N}=\text{N}-$). В кислотной среде атом азота, содержащий неподеленную пару электронов, протонируется, при этом образуется сопряженная система таутомеров:



Цепь сопряжения в таутомере II, а следовательно, и подвижность *p*-электронов увеличиваются, в результате энергия возбуждения молекулы уменьшается, и свет поглощается в красной области спектра. Метиловый оранжевый — двухцветный индикатор. К двухцветным азоиндикаторам относится также метиловый красный



и тропеолин О



Однако существуют соединения, не содержащие хромофоров; под влиянием среды их структура изменяется так, что появляются хромофорные группы; так — фталеины. Например, фенолфталеин в кислотной среде бесцветен. В щелочной среде в результате перераспределения электронной плотности в его молекуле образуется хиноидная структура (хромофорная группа), находящаяся в равновесии со своей таутомерной формой. Вещество приобретает красную окраску.

Группу индикаторов, подобных фталеинам, составляют сульфопталеины: бромкрезоловый зеленый, феноловый красный, тимоловый синий и другие соединения. Например, в растворе фенолового красного в равновесии находятся красная и желтая формы.

Таблица 7.2

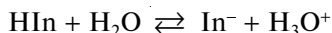
Кислотно-основные индикаторы

Индикатор	Интервал pH перехода окраски	$pK_a (I = 0)$	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	7,30	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	9,60	Бесцветная — синяя
Ализариновый желтый	9,7 — 10,8	—	Желтая — красная

Отдельную группу составляют трифенилметановые красители: кристаллический фиолетовый, метиловый фиолетовый, малахитовый зеленый и др.

Известно большое число разных кислотно-основных индикаторов; некоторые из них приведены в табл. 7.2.

Схематически (опуская промежуточные формы) равновесие в растворе индикатора HIn можно представить как кислотно-основную реакцию



Из выражения для константы кислотности индикатора, пренебрегая влиянием ионной силы и побочными взаимодействиями, получаем

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]},$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg[\text{HIn}]/[\text{In}^-].$$

Человеческий глаз воспринимает окраску одной из форм при определенной концентрации ее в растворе. Для двухцветного индикатора присутствие одной из форм заметно, если концентрация ее в несколько раз превышает концентрацию другой формы. Пусть глаз замечает форму In^- при $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10 : 1$ и форму HIn при $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 1 : 10$. Тогда в интервале pH от $(\text{p}K_a - \lg(10 : 1))$ до $(\text{p}K_a + \lg(10 : 1))$ глаз будет видеть смешанную окраску обеих форм, а за пределами этого интервала — чистую окраску одной из форм. Этот интервал pH называют *интервалом перехода окраски индикатора*:

$$\Delta\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1. \tag{7.22}$$

Очевидно, что если глаз улавливает окраску одной из форм на фоне другой при большем или меньшем их соотношении, ΔpH будет другим. Индикатор тем ценнее, чем меньше интервал pH.

Для одноцветных индикаторов при изменении pH нарастает или уменьшается концентрация их окрашенной формы. При определенной концентрации глаз замечает появление или исчезновение окраски. Пусть окрашенной является форма In^- , тогда pH, при котором появляется окраска, можно описать уравнением

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{In}^-]_{\min}}{C_{\text{HIn}} - [\text{In}^-]_{\min}}.$$

Как видно, pH появления окраски зависит от концентрации индикатора в растворе.

К индикаторам предъявляют ряд требований.

1. Индикатор должен обладать высоким светопоглощением, чтобы окраска даже небольшого его количества была заметна для глаза. Большая концентрация индикатора может привести к расходу на него титранта.

2. Переход окраски должен быть контрастным.

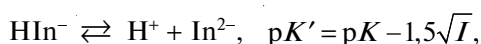
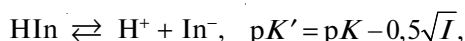
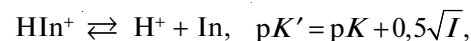
3. Область перехода окраски должна быть как можно уже.

Середина области перехода окраски индикатора (при этом $\text{pH} = \text{p}K_a$) называется *показателем индикатора* (pT) и фактически отождествляется с конечной точкой титрования. Выбирают индикатор для титрования так, чтобы область перехода входила в скачок титрования (см. рис. 7.5, 7.6). Границы скачка титрования определяются заданной точностью (см. рис. 7.2). Чем жестче требования к точности титрования, тем уже скачок, тем более ограничен выбор индикатора.

Для сужения области перехода окраски и увеличения контрастности применяют *смешанные индикаторы*, которые составляют из индикатора и красителя. При определенном значении рН цвет красителя является дополнительным к цвету индикатора; в результате в этой точке окраска будет серой, а переход от окрашенного раствора к серому — контрастным.

На область перехода (положение и интервал) окраски индикатора влияют все факторы (ионная сила, температура, посторонние вещества, растворитель), от которых зависит константа равновесия, а также концентрация индикатора.

Ионная сила I по-разному влияет на индикаторы различных групп в зависимости от того, заряженной или незаряженной является кислотная или щелочная форма:



где

$$pK' = pK + \lg \frac{\gamma_{\text{In}}}{\gamma_{\text{HIn}}}; \quad \gamma_{\text{H}^+} = 1.$$

Для сульфопфталеинов эта погрешность велика, для азоиндикаторов — мала. При небольших значениях ионной силы цвиттер-ионы, которые образует молекула (например, метилового оранжевого), в кислой среде ведут себя как нейтральные молекулы.

Интервал перехода окраски индикатора смещается при нагревании: незначительно у сульфопфталеинов и фталеинов (индикаторов-кислот), существенно у азоиндикаторов и других индикаторов-оснований. Это связано с увеличением значения K_w . Область перехода окраски метилового оранжевого, тропеолина и некоторых других индикаторов смещается в кислую область: например для метилового оранжевого от 3,1 — 4,4 при температуре 20 °С до 2,5 — 3,7 при 100 °С.

Отметим влияние углекислого газа и веществ, образующих коллоидные системы. За счет углекислого газа рН водного раствора уменьшается, поэтому все индикаторы с $pT > 4$ чувствительны к CO_2 . На свойства индикаторов сильно влияет присутствие веществ, состоящих из макромолекул, например белков, образующих коллоидные системы. Во-первых, наблюдается взаимодействие кислотных и основных групп белков и индикаторов; во-вторых, индикаторы адсорбируются на поверхности коллоидных частиц (индикаторы-основания — на отрицательно заряженных, индикаторы-кислоты — на положительно заряженных). Погрешность, обусловленную присутствием коллоидных систем, называют *белковой погрешностью титрования*.

7.2.4.3. Погрешности кислотно-основного титрования

При титровании возможны случайные и систематические погрешности. Случайные погрешности титрования связаны с измерением объема и массы навески, систематические — с несовпадением точки эквивалентности и конца титрования.

Случайные погрешности титрования ($\Pi_{\text{случ}}$) обрабатывают по законам математической статистики (см. гл. 2). Они тем меньше, чем больше индекс крутизны кривой титрования, поскольку стандартное отклонение объема титранта связано с индексом крутизны η соотношением

$$s(V) = \frac{s(\text{pH})}{\eta},$$

где $s(V)$ — стандартное отклонение объема в конечной точке титрования; $s(\text{pH})$ — стандартное отклонение pH.

Индекс крутизны при титровании слабых электролитов меньше, чем при титровании сильных, поэтому случайные погрешности в последнем случае имеют меньшие значения.

Систематические погрешности титрования ($\Pi_{\text{сист}}$) могут быть положительными (перетитрование) и отрицательными (недотитрование).

Для оценки систематической погрешности можно воспользоваться графическим и расчетным способами. *Графический способ* является ориентировочным. Опустим перпендикуляр из точки с ординатой pT на ось абсцисс. Отрезок между полученным значением f и значением f в точке эквивалентности и есть погрешность титрования.

При *расчетном способе* систематическую погрешность, равную $\Pi_{\text{сист}} = f - 1$, вычисляют, используя формулы (7.4) — (7.18), связывающие значения pH и f .

1. При *недотитровании сильных кислот* (присутствует избыток ионов водорода):

$$[\text{H}^+] = C_0(1 - f),$$

где C_0 — исходная концентрация титруемого раствора.

Систематическая погрешность титрования вычисляется по формуле

$$\Pi_{\text{сист}} = -\frac{[\text{H}^+]}{C_0} = -\frac{10^{-pT}}{C_0}, \quad (7.23)$$

с учетом изменения объема:

$$\Pi_{\text{сист}} = -\frac{10^{-pT}(V_0 + V_T)}{C_0 V_0}.$$

2. При *недотитровании сильных оснований* в растворе присутствует избыток гидроксид-ионов

$$[\text{OH}^-] = C_0(1 - f),$$

тогда

$$\Pi_{\text{сист}} = -\frac{10^{-(14-pT)}}{C_0}, \quad (7.24)$$

с учетом изменения объема

$$\Pi_{\text{сист}} = -\frac{10^{-(14-pT)}(V_0 + V_T)}{C_0 V_0}.$$

3. При *перетитровании сильных кислот* в растворе присутствует избыток сильного основания, и систематическую погрешность рассчитывают по формуле

$$P_{\text{сист}} = f - 1 = \frac{10^{-(14-pT)}(V_0 + V_T)}{C_0V_0}. \quad (7.25)$$

4. При *перетитровании сильного основания* в растворе присутствует избыток сильной кислоты, и систематическую погрешность рассчитывают по формуле

$$P_{\text{сист}} = \frac{10^{-pT}(V_0 + V_T)}{C_0V_0}. \quad (7.26)$$

5. При *недотитровании слабых кислот*:

$$[H^+] = 10^{-pT} = \frac{K_a(1-f)}{f},$$

$$P_{\text{сист}} = f - 1 = -\frac{[HA]}{[HA]+[A]} = -\frac{10^{-pT}}{K_a + 10^{-pT}}. \quad (7.27)$$

6. При *недотитровании слабых оснований*:

$$P_{\text{сист}} = f - 1 = -\frac{[B]}{[B]+[HB^+]} = -\frac{10^{-(14-pT)}}{K_b + 10^{-(14-pT)}}. \quad (7.28)$$

7. При *перетитровании слабых кислот* или *слабых оснований* в растворе присутствует сильное основание или сильная кислота соответственно, и для расчета систематической погрешности пригодны формулы (7.23), (7.24).

Стандартные вещества в

Вещество	Реакции
Карбонат натрия Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$ $Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$
Декагидрат тетрабората натрия (бура) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	$Na_2B_4O_7 + 7H_2O = 2NaB(OH)_4 + 2B(OH)_3$ $NaB(OH)_4 + HCl = B(OH)_3 + NaCl + H_2O$
Оксалат натрия $Na_2C_2O_4$	$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO$ (титруют образовавшийся Na_2CO_3)
Бензойная кислота C_6H_5COOH	$C_6H_5COOH + NaOH = C_6H_5COONa + H_2O$
Гидрофталат калия $KHC_8H_4O_4$	$KHC_8H_4O_4 + NaOH = KNaC_8H_4O_4 + H_2O$
Щавелевая кислота $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

Для снижения систематической погрешности рекомендуется использовать *контрольный раствор* (называемый также «холостым», или «свидетелем»). Человеческий глаз лучше сравнивает окраски, чем оценивает их. Поэтому можно заранее приготовить раствор с такой же окраской, как в конечной точке титрования, и титровать исследуемый раствор до этой окраски. Для этого берут воду в объеме, который ожидается в конце титрования, добавляют индикатор и каплю титранта.

7.2.4.4. Проведение кислотно-основного титрования

Стандартные растворы. Вторичными стандартными растворами обычно служат растворы соляной кислоты HCl и гидроксида натрия NaOH. Раствор HCl довольно устойчив. Гидроксид натрия поглощает углекислый газ из атмосферы, поэтому раствор NaOH предохраняют с помощью трубочки, заполненной оксидом кальция или натронной известью. Для приготовления раствора, не содержащего карбонат-ионов, рекомендуют несколько приемов:

- добавление небольшого количества хлорида бария;
- разбавление прокипяченной водой концентрированного раствора NaOH, в котором карбонат натрия Na_2CO_3 плохо растворим;
- растворение металлического натрия в этаноле и др.

Концентрацию кислот устанавливают по первичным стандартным веществам — основаниям, щелочей — по первичным стандартным веществам — кислотам (табл. 7.3).

Стандартный раствор NaOH можно приготовить также ионообменным методом, пропуская через анионообменник раствор NaCl точной концентрации.

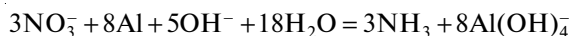
Таблица 7.3

кислотно-основном титровании

Индикатор	Эквивалент	Молярная масса эквивалента, г · моль ⁻¹	Условия подготовки
Фенолфталеин	Na_2CO_3	106,00	Прокаливание при 260 °С
Метилловый оранжевый	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3$	53,00	
То же	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	190,7	Высушивание на воздухе
»	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	134,00	Прокаливание до Na_2CO_3
	$\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	67,00	
Фенолфталеин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,12	Спиртовой раствор
»	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	204,23	—
»	$\frac{1}{2} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	63,03	Высушивание на воздухе

Имея стандартные растворы HCl и NaOH , можно определять с точностью до 0,1 % массу веществ, прямо или косвенно участвующих в протолитических реакциях. Приведем несколько примеров, ставших классическими.

Определение азота. Предварительно проводят обработку образца, в результате которой азот восстанавливается до степени окисления -3 . Нитраты и нитриты восстанавливают металлами (например, цинком в кислой среде) или сплавом Дебарда (сплав меди, алюминия и цинка) в щелочной среде:



Для определения азота в органических соединениях чаще всего применяют *метод Кьельдаля*. Он пригоден для определения разнообразных азотсодержащих соединений, например белкового азота в зерне, мясе и других биологических материалах. Метод Кьельдаля заключается в разложении образца кипячением с концентрированной серной кислотой, в результате образуется сульфат аммония. Для повышения температуры кипения обычно добавляют сульфат калия, а для ускорения разложения органических веществ — катализатор (ртуть, медь и селен, как в связанном, так и в элементарном состоянии). Условия процесса зависят от вида органической молекулы: амины и амиды разлагаются легко, другие соединения требуют длительного нагревания в запаянных ампулах из тугоплавких материалов.

После разложения образца (органического или неорганического) к нему добавляют щелочь и отгоняют аммиак, поглощая его стандартным раствором HCl или H_3BO_3 (рис. 7.8). В первом случае в приемнике 5 собирается смесь NH_4^+ и непрореагировавшей HCl . Задача сводится к титрованию сильной кислоты в присутствии очень слабой. Переход окраски индикатора должен происходить в слабокислотной среде, обусловленной присутствием в точке эквивалентности кислоты NH_4^+ (может быть использован индикатор метиловый оранжевый). При поглощении аммиака борной кислотой в колбе образуется смесь

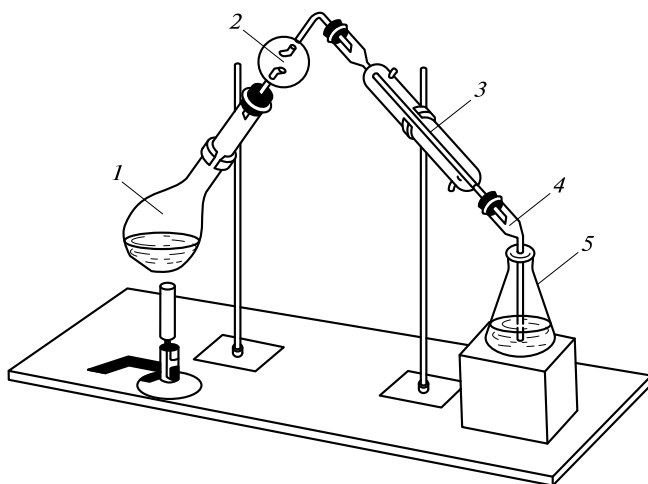
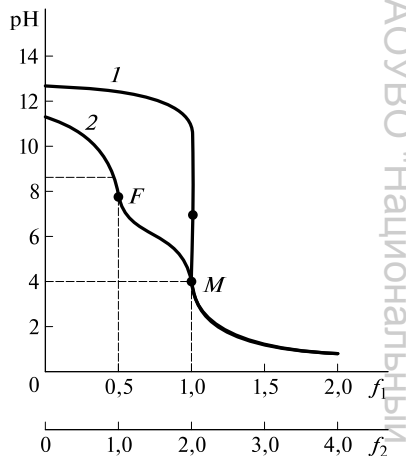


Рис. 7.8. Прибор для отгонки аммиака:

1 — колба Кьельдаля; 2 — ловушка; 3 — холодильник; 4 — аллонж; 5 — приемник

Рис. 7.9. Кривые титрования растворов NaOH (1) и Na₂CO₃ (2) раствором HCl (f_1 — степень оттитрованности раствора NaOH, f_2 — раствора Na₂CO₃; M — конечная точка титрования с индикатором метиловым оранжевым, F — с фенолфталеином)



NH₄⁺, В(ОН)₄⁻ и Н₃ВO₃. Борат-ион оттитровывают раствором HCl с индикатором, изменяющим окраску в кислой среде, поскольку в точке эквивалентности присутствуют слабые кислоты. Таким образом, в первом случае используют метод обратного титрования, во втором — заместительного, и содержание азота рассчитывают, как описано в подразд. 7.2.1.

Для определения азота в солях аммония можно также использовать косвенный (формальдегидный) метод, основанный на реакции



Сильную кислоту, образовавшуюся в количестве, эквивалентном количеству азота, оттитровывают раствором NaOH с фенолфталеином.

Определение карбонат-, гидрокарбонат- и гидроксид-ионов в смеси. Одновременно в растворе могут находиться ионы CO₃²⁻ и OH⁻ или CO₃²⁻ и HCO₃⁻. Доля того или иного иона зависит от pH раствора (см. гл. 4). Задача сводится к титрованию двух оснований разной силы.

При титровании смеси ионов CO₃²⁻ и HCO₃⁻ на кривой титрования имеются два скачка, поскольку $K_{b,\text{CO}_3^{2-}} / K_{b,\text{HCO}_3^-} = 2 \cdot 10^{-4} : 2,2 \cdot 10^{-8} \approx 10^4$ (рис. 7.9). Если титровать смесь объемом $V_{\text{см}}$ раствором HCl концентрацией C_{HCl} в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания последнего (V_1), то ионы CO₃²⁻ будут оттитрованы до HCO₃⁻ ($f_{\text{эkv}}(\text{CO}_3^{2-}) = 1$):

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\text{HCl}} V_1}{V_{\text{см}}}$$

Если титровать смесь в присутствии метилового оранжевого, то будут оттитрованы все ионы CO₃²⁻ и HCO₃⁻ до H₂CO₃. В таком случае на титрование ионов CO₃²⁻ пойдет объем HCl в два раза больший, чем на титрование с фенолфталеином; следовательно, на титрование ионов HCO₃⁻ пойдет ($V_2 - 2V_1$) и получим

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{HCl}} (V_2 - 2V_1)}{V_{\text{см}}}$$

Можно титровать отдельные аликвоты или, оттитровав смесь с фенолфталеином, добавить метиловый оранжевый и продолжить титрование (V_3), тогда

$$C_{\text{HCO}_3^-} = \frac{C_{\text{HCl}} (V_3 - V_1)}{V_{\text{см}}}$$

При титровании смеси ионов OH^- и CO_3^{2-} в присутствии фенолфталеина оттитровываются оба иона: OH^- до H_2O и CO_3^{2-} до HCO_3^- , а в присутствии метилового оранжевого: OH^- до H_2O и CO_3^{2-} до H_2CO_3 . Следовательно, разность объемов HCl при титровании с двумя индикаторами соответствует дотитрованию HCO_3^- до H_2CO_3 . Поэтому сначала смесь титруют с фенолфталеином до обесцвечивания (V_1), затем добавляют метиловый оранжевый и продолжают титрование (V_2), тогда

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{C_{\text{HCl}} 2V_2}{V_{\text{см}}},$$

$$C_{\text{OH}^-} = \frac{C_{\text{HCl}} (V_1 - V_2)}{V_{\text{см}}}.$$

Титрование смесей ионов с использованием двух индикаторов называют *методом Уордера*.

Другой прием (*метод Винклера*) основан на осаждении в аликвоте карбонат-ионов в виде карбоната бария и титровании оставшихся ионов OH^- с фенолфталеином. В другой аликвоте оттитровывают оба иона с метиловым оранжевым.

Определение бора. Борная кислота H_3BO_3 слишком слабая ($K_a = 5,6 \cdot 10^{-10}$) для того, чтобы ее можно было титровать раствором NaOH . Однако в присутствии высокомолекулярного спирта, например маннита, глицерина, образуется комплексное соединение, являющееся значительно более сильной кислотой (например, для маннитборной кислоты $K_a = 5 \cdot 10^{-6}$). Таким образом, в присутствии полиоксидных соединений борную кислоту можно титровать раствором NaOH с индикаторами, окраска которых изменяется в щелочной области, например с фенолфталеином.

7.2.4.5. Кислотно-основное титрование в неводных средах

Нами уже описан ряд приемов определения очень слабых кислот и оснований ($K < 10^{-8}$) и смесей электролитов с близкими константами равновесия ($K_n/K_{n+1} < 10^4$). Это — метод обратного титрования, метод замещения, усиление кислотных свойств вследствие комплексообразования и др. Используют также метод, основанный на усилении или ослаблении донорно-акцепторной способности кислот или оснований в неводных или смешанных водно-органических средах. Напомним, что кислотные свойства усиливаются в протофильных растворителях и подавляются в протогенных. Аналогично, основные свойства усиливаются в протогенных и ослабляются в протофильных растворителях. Таким образом, принцип выбора растворителя, казалось бы, понятен. Действительно, константу равновесия реакции титрования (например, кислоты основанием): $\text{HA} + \text{S}^- \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{HS}$ можно выразить следующим образом:

$$K = \frac{K_{a,\text{HS}}}{K_{\text{HS}}},$$

где $K_{a,\text{HS}}$ — константа кислотности HA в растворителе HS ; K_{HS} — константа автопротолиза.

Как видно, константа равновесия реакции при титровании прямо зависит от $K_{a,HS}$. Однако она зависит также от константы автопротолиза растворителя, поэтому эффект усиления донорной способности кислоты может быть сведен к минимуму в растворителях с большой константой автопротолиза. Нельзя забывать также о влиянии диэлектрической проницаемости, особенно при титровании незаряженных протолитов. Поэтому выбор растворителя для титрования в каждом конкретном случае решают с учетом всех перечисленных факторов, а также дополнительных обстоятельств, таких как растворимость реагентов и продуктов в данном растворителе, возможность фиксирования точки эквивалентности, токсичность и др.

Для титрования слабых кислот рекомендуют основные растворители: этилендиамин, бутиламин, пиридин, диметилформаид, смесь метанола с бензолом, третичный бутанол (другие спирты обладают довольно сильными кислотными свойствами). Титрантом должно служить основание, достаточно сильное в данном растворителе. Самым сильным основанием в растворителе является ион литата, следовательно в качестве титранта следует брать раствор соли литата, например метилат натрия в метаноле. На практике это не всегда удается. Например, натриевая соль этилендиамина плохо растворима в этилендиамене. Наиболее часто используют гидроксид тетрабутиламмония $(C_4H_9)_4NOH$, хорошо диссоциирующий и растворимый во многих растворителях.

Для титрования слабых оснований можно воспользоваться растворителями с кислотными свойствами. Наиболее часто используемым растворителем является ледяная (безводная) уксусная кислота. Титрантом служит хлорная кислота в уксусной кислоте или диоксане (часто с добавкой уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ для связывания примеси H_2O). В ледяной CH_3COOH титруют не только основания, но и амфотерные соединения, например аминокислоты, так как диссоциация по кислотному типу у них подавляется.

И кислоты, и основания можно успешно титровать в универсальных инертных растворителях, таких как метилизобутилкетон и метилэтилкетон. Такие растворители не способны к автопротолизу и не участвуют в переносе протона. В инертных растворителях проявляется дифференцирующий эффект, что позволяет различно титровать вещества с близкими константами. Титрантами служат гидроксид тетрабутиламмония, метилат натрия и т. п.

Таблица 7.4

Цветные индикаторы для неводных сред

Титруемое вещество	Растворитель	Индикаторы	Изменение окраски
Основание	Уксусная кислота (безводная), ацетонитрил, диметилформаид	Метилловый фиолетовый	Фиолетовый — сине-зеленый
		Метилловый красный	Фиолетовый — сине-зеленый
Кислота	Бензол, трихлорметан, спирты	Фенолфталеин, тимолфталеин, тимоловый синий	Желтый — синий
	Этилендиамин, диметилформаид	<i>o</i> -Нитроанилин	Желтый — оранжевый

Область рН перехода окраски индикаторов в неводных средах

Индикатор	Растворитель	Область рН перехода окраски
Метиловый оранжевый	Вода	3,1—4,4
	Ацетон	1,0—2,7
Метиловый красный	Вода	4,4—6,2
	Ацетон	1,7—3,7
Бромкрезоловый зеленый	Вода	3,8—5,4
	Ацетон	8,3—9,8
Бромтимоловый синий	Вода	6,0—7,6
	Ацетон	11,4—12,8

Для фиксирования точки эквивалентности применяют визуальные методы (табл. 7.4), но главным образом потенциометрические. Интервалы перехода окраски цветных индикаторов сильно изменяются в неводных средах (табл. 7.5), и хотя, в принципе, многие индикаторы можно применять для обнаружения точки эквивалентности, обычно предпочитают потенциометрический метод со стеклянным (или сурьмяным) электродом, теория которого хорошо разработана.

Для отдельного определения веществ в смеси рекомендуют также титрование в смешанных средах: вода — ацетон, вода — этанол. Диэлектрическая проницаемость смеси меньше, чем воды, вследствие чего сила электролитов уменьшается и возможно титрование электролита, сильного в воде и все еще сильного в смешанном растворителе в присутствии более слабого, например соляной кислоты в присутствии уксусной.

7.2.5. Комплексометрическое титрование

7.2.5.1. Основные понятия

Комплексометрия основана на реакциях образования комплексов. Среди реакций с участием неорганических лигандов в титриметрии применяют реакции образования галогенидов ртути(II), фторидов алюминия, циркония, тория и цианидов некоторых тяжелых металлов (никеля, кобальта, цинка). На образовании этих комплексов основаны методы меркуриметрии, фторидометрии и цианидометрии.

Известно много монодентатных неорганических и органических лигандов, однако их применению в комплексометрии препятствует то, что ступенчатые константы устойчивости соответствующих комплексов мало различаются. Поэтому при увеличении количества добавленного лиганда концентрация ионов металла изменяется постепенно и кривая титрования не имеет скачка.

Многие полидентатные лиганды реагируют с ионами металлов чаще всего в стехиометрическом соотношении 1 : 1. На рис. 7.10 приведены кривые титрования ионов металла М тетрадентатным, бидентатным и монодентатным лигандами L, каждый из которых образует комплексы с общей константой устойчивости 10^{20} . Из рисунка видно, что максимальное изменение рМ вблизи точки эквивалентности на кривой титрования наблюдается в случае тетрадентатного лиганда, когда

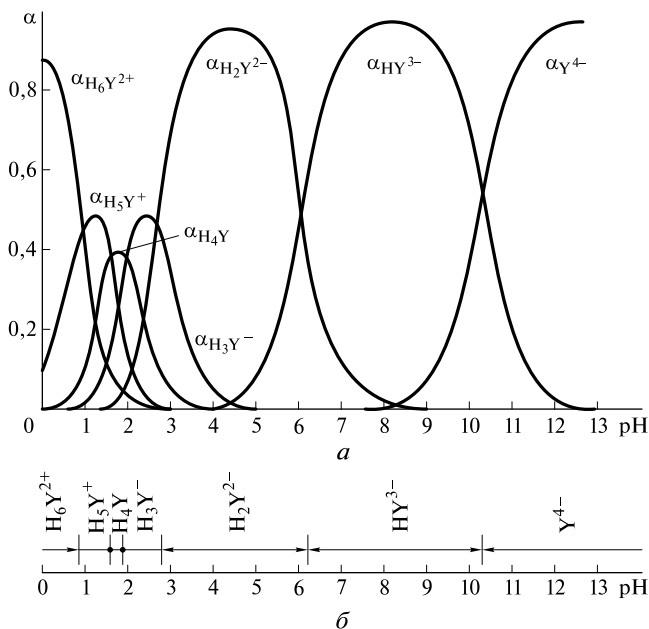


Рис. 7.11. Состояние этилендиаминтетрауксусной кислоты в водных растворах: *a* — зависимость мольных долей α отдельных форм ЭДТК от pH раствора; *б* — диаграмма областей преобладания отдельных форм ЭДТК

всего 28,3 мг в 100 мл воды. Растворимость H_4Y минимальна при pH 1,6—1,8. При повышении и понижении концентрации ионов водорода растворимость растёт. Высокая растворимость H_4Y в минеральных кислотах объясняется образованием протонированных форм H_5Y^+ и H_6Y^{2+} . Протонирование аниона Y^{4-} и распределение различных протонированных форм в зависимости от pH удобно представить в виде диаграммы распределения (рис. 7.11, *a*).

Константы кислотной диссоциации иона H_6Y^{2+} равны: $pK_{a,1} = 0,9$, $pK_{a,2} = 1,6$, $pK_{a,3} = 2,0$, $pK_{a,4} = 2,67$, $pK_{a,5} = 6,16$, $pK_{a,6} = 10,26$.

Формы H_2Y^{2-} и H_4Y имеют бетаиновое (цвиттер-ионное) строение, для которого характерно образование хелатных циклов с участием протонов. Протоны, локализованные на атомах азота, образуют внутримолекулярные водородные связи с атомами кислорода ацетатных фрагментов. Формирование циклов происходит и в монопротонированном анионе HY^{3-} , при этом водородные связи с обоими атомами азота выравниваются.

На рис. 7.11, *б* показаны области преобладания каждой формы ЭДТК. Для форм H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} области pH их доминирования наиболее широкие.

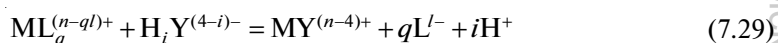
Дигидрат $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ относительно хорошо растворим в воде: 108 г/л при температуре 22 °С. При необходимости его можно получить в чистом виде и после высушивания в течение нескольких суток при температуре 80 °С и относительной влажности 50 % можно использовать в качестве первичного стандартного вещества. В большинстве случаев для приготовления рабочего раствора ЭДТА используют продажный препарат. Концентрацию раствора проверяют по стандартным растворам цинка(II) или висмута(III), приготовленным растворением солей металлов в соляной кислоте.

Высокая устойчивость комплексов с ЭДТА обусловлена наличием в молекуле ЭДТА шести функциональных групп с донорными атомами азота и кислорода, посредством которых молекула ЭДТА связана с ионом металла с образованием симметричной малонапряженной структуры, в которой реализуются несколько пятичленных циклов (рис. 7.12).

Поэтому ЭДТА в моноядерных комплексонах проявляет себя обычно как шестидентатный лиганд и образует октаэдрические комплексы преимущественно состава $MY^{(n-4)+}$. Наряду с образованием комплексов $MY^{(n-4)+}$ в исключительных случаях (Th, Ln) наблюдается образование комплексов состава $MY_2^{(n-8)+}$. Однако энергия связывания второго иона Y^{4+} всегда мала по сравнению с энергией связывания первого иона. Например, для комплекса $ThY - \lg K_1 = 23,2$, тогда как $\lg K_2 = 12$ (т.е. образование комплекса ThY_2^{4+} для комплексонометрии не имеет значения). Комплексы в сильнокислотной среде могут присоединять протоны ($MHY^{(n-3)+}$), в щелочной среде — гидроксогруппы ($M(OH)Y^{(n-5)+}$). При этом протон присоединяется к карбоксильной группе, а ион OH^- либо вытесняет из внутренней сферы иона металла карбоксильную группу, либо дополнительно присоединяется к иону металла и, таким образом, координационное число последнего повышается. Так, ионы $Al(III)$, $Fe(III)$, $Bi(III)$, $Ga(III)$, $In(III)$, $Th(IV)$ присоединяют гидроксогруппу уже в слабокислотной и нейтральной средах. В комплексах $Al(III)$ и $Ga(III)$ ионы гидроксида вытесняют из внутренней координационной сферы металла одну из ацетатных групп лиганда. В случае ионов $In(III)$, $Tl(III)$, $Th(IV)$, способных проявлять координационные числа больше 6, ионы гидроксида могут замещать молекулы внутрисферной воды.

Протонирование комплексонов обычно приводит к снижению дентатности ЭДТА, например в комплексоновате галлия $GaHY \cdot H_2O$ — лиганд пентадентатен, а в комплексоновате платины $PtH_4YCl_2 \cdot 5H_2O$ — бидентатен.

В общем виде образование комплексонов ЭДТА состава $MY^{(n-4)+}$ можно описать реакцией



где L — молекула растворителя или вспомогательный (дополнительный) лиганд.

Влияние концентрации ионов водорода и образования комплексов с вспомогательными лигандами L можно количественно оценить с помощью мольных

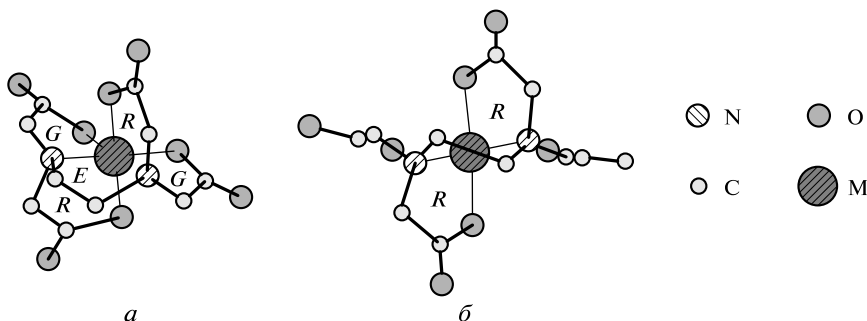


Рис. 7.12. Октаэдрический комплекс MY^{n-4} :

a — общий вид; *b* — проекция вдоль плоскости этилендиаминного цикла (показаны *E* — этилендиаминный, *R* — глицинатный и *G* — глицинатный циклы)

долей α незакомплексованных ионов Y^{4-} или M^{n+} . Мольную долю иона Y^{4-} рассчитывают по уравнению:

$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{C'_Y} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}\dots K_{a,6}}{\prod_{i=1}^6 K_{a,i} + [H^+] \prod_{i=1}^5 K_{a,i} + [H^+]^2 \prod_{i=1}^4 K_{a,i} + \dots + [H^+]^5 K_{a,1} + [H^+]^6}, \quad (7.30)$$

где C'_Y — общая концентрация незакомплексованного ЭДТА, которая равна сумме равновесных концентраций всех форм ЭДТА:

$$C'_Y = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] + [H_5Y^+] + [H_6Y^{2+}]. \quad (7.31)$$

В табл. 7.6 представлены значения $\alpha_{Y^{4-}}$ для некоторых pH, рассчитанные по уравнению (7.30). С помощью значений $\alpha_{Y^{4-}}$ вычисляют условную константу устойчивости (β'_{MY}) комплекса $MY^{(n-4)+}$ при разных значениях pH:

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{[M]\alpha_{Y^{4-}}C'_Y} = \beta'_{MY} \frac{1}{\alpha_{Y^{4-}}}, \quad \beta'_{MY} = \beta_{MY}\alpha_{Y^{4-}}. \quad (7.32)$$

Ионы определенного металла часто присутствуют в титруемом растворе не только в виде свободных ионов M^{n+} или комплекса с ЭДТА $MY^{(n-4)+}$, но и в виде комплексов с компонентами буферного раствора или гидроксид-ионами. Так, при титровании многовалентных элементов даже в кислотной среде могут образовываться гидроксокомплексы. Для предотвращения выпадения гидроксидов металлов к раствору добавляют вспомогательные комплексообразующие вещества, например раствор аммиака, растворы тартратов, цитратов и других солей. Для приготовления буферных смесей используют водный раствор аммиака, ацетаты и другие соединения, которые также способны образовывать комплексы с ионами металлов.

Комплексы $ML_q^{(n-ql)+}$ должны быть менее устойчивы, чем комплексы $MY^{(n-4)+}$, поэтому при добавлении ЭДТА в раствор с определенным значением pH, содержащий ионы металла и вспомогательный лиганд L, происходит реакция обмена лигандами. Равновесие этого сложного процесса описывается уравнением

$$\alpha_M = \frac{[M^{n+}]}{C'_M}, \quad (7.33)$$

где C'_M — общая концентрация ионов металла, не связанных с ЭДТА.

Таблица 7.6

Значения $\alpha_{Y^{4-}}$ в растворах с различными pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
1,0	$2,1 \cdot 10^{-18}$	5,0	$3,5 \cdot 10^{-7}$	9,0	$5,2 \cdot 10^{-2}$
2,0	$3,7 \cdot 10^{-14}$	6,0	$2,2 \cdot 10^{-5}$	10,0	$3,5 \cdot 10^{-1}$
3,0	$2,5 \cdot 10^{-11}$	7,0	$4,8 \cdot 10^{-4}$	11,0	$8,5 \cdot 10^{-1}$
4,0	$3,6 \cdot 10^{-9}$	8,0	$5,4 \cdot 10^{-3}$	12,0	$9,8 \cdot 10^{-1}$

В присутствии вспомогательного лиганда L выражение для C'_M записывают следующим образом:

$$C'_M = [M^{n+}] + [ML^{(n-1)+}] + [ML_2^{(n-2)l+}] + \dots + [ML_Q^{(n-Ql)+}].$$

Используя константы устойчивости комплексов $ML_q^{(n-ql)+}$, величину α_M можно найти по уравнению (см. подразд. 4.6):

$$\alpha_M = \frac{1}{1 + \sum_{q=1}^Q \beta_q [L]^q}. \quad (7.34)$$

Условную константу устойчивости с учетом влияния комплексообразования ионов металла с вспомогательным лигандом можно рассчитать, умножив α_M на константу устойчивости комплекса $MY^{(n-4)+}$:

$$\beta_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} = \frac{[MY]}{\alpha_M C'_M [Y]} = \beta'_{MY} \frac{1}{\alpha_M}, \quad \beta'_{MY} = \beta_{MY} \alpha_M. \quad (7.35)$$

Комбинируя уравнения (7.32) и (7.35), находим выражение для условной константы устойчивости, описывающей равновесие (см. уравнение (7.29)) при определенном значении pH и при определенной постоянной концентрации вспомогательного лиганда:

$$\beta'_{MY} = \alpha_{Y^{4-}} \alpha_M \beta_{MY} = \frac{[MY]}{C'_M C'_Y}. \quad (7.36)$$

На рис. 7.13 показана зависимость условных констант устойчивости комплексов некоторых металлов от pH раствора с учетом влияния pH на величину

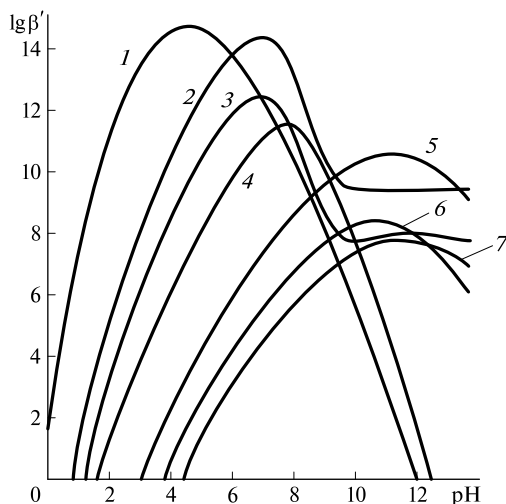


Рис. 7.13. Зависимость условных констант устойчивости комплексов от pH раствора (суммарная концентрация $[NH_3] + [NH_4^+] = 1,0$ моль/л):

1 — FeY; 2 — NiY²⁻; 3 — ZnY²⁻; 4 — FeY²⁻; 5 — CaY²⁻; 6 — MgY²⁻; 7 — BaY²⁻

$\alpha_{Y^{4-}}$ (левые ветви кривых) и образования гидроксокомплексов и комплексов с NH_3 , т.е. уменьшения α_M (правые ветви кривых).

7.2.5.2. Кривые комплексометрического титрования

Кривые комплексометрического титрования обычно представляют собой зависимости $pM = -\lg[M]$ от степени оттитрованности f . Равновесные концентрации ионов металла в любой точке кривой титрования рассчитывают с помощью величин α_M , $\alpha_{Y^{4-}}$ и соответствующей условной константы устойчивости комплекса (см. уравнение (7.36)).

1. До точки эквивалентности ($0 \leq f < 1$) равновесную концентрацию неоттитрованных ионов металла при наличии побочных реакций можно рассчитать по уравнению

$$[M] = \alpha_M C_{0,M} (1-f) \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y},$$

тогда

$$pM = -\lg C_{0,M} - \lg \alpha_M - \lg(1-f) - \lg \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}, \quad (7.37)$$

где $C_{0,M}$ — начальная суммарная концентрация титруемых ионов; $V_{0,M}$ — начальный объем титруемого раствора; V_Y — объем раствора ЭДТА.

2. В точке эквивалентности ($f = 1$) фактически все ионы металла связаны в комплекс $MY^{(n-4)+}$, и равновесная концентрация комплекса с учетом разбавления будет равна

$$[MY] = C_{0,M} \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (7.38)$$

Незначительная концентрация ионов металла C'_M , образующихся в результате диссоциации комплекса, равна сумме равновесных концентраций всех форм, содержащих ионы определяемого металла, за исключением связанных в комплекс $MY^{(n-4)+}$, и соответственно равна сумме равновесных концентраций незакомплексированных и в различной степени протонированных форм ЭДТА: $C'_M = C'_Y$. Тогда формулы для расчета $[M]$ и pM можно записать следующим образом:

$$[M] = \alpha_M \sqrt{\frac{C_{0,M} \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}}{\beta'_{MY}}},$$

$$pM = \frac{1}{2} \lg \beta'_{MY} - \frac{1}{2} \lg C_{0,M} - \lg \alpha_M - \frac{1}{2} \lg \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (7.39)$$

3. После точки эквивалентности ($f > 1$) равновесную концентрацию ионов металла $[M]$ рассчитывают из выражения для условной константы устойчивости комплекса, подставляя в него выражения для $[MY]$ согласно формуле (7.38) и для концентрации избытка ЭДТА C'_Y :

$$C'_Y = C_{0,Y}(f-1) \frac{V_{Y(\text{т.э})}}{V_{0,M} + V_Y}. \quad (7.40)$$

После преобразования формулы для расчета $[M]$ и pM имеют вид

$$[M] = \frac{C_{0,M} \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y}}{\beta'_{MY} C_{0,Y}(f-1) \frac{V_{Y(\text{т.э})}}{V_{0,M} + V_Y}} \alpha_M = \frac{C_{0,M} \alpha_M}{\beta'_{MY} C_{0,Y}(f-1)} \frac{V_{0,M}}{V_{Y(\text{т.э})}},$$

$$pM = \lg \beta'_{MY} - \lg C_{0,M} + \lg C_{0,Y} + \lg(f-1) - \lg \alpha_M - \lg \frac{V_{0,M}}{V_{Y(\text{т.э})}}. \quad (7.41)$$

Подстановка в уравнение (7.41) реальной константы устойчивости β_{MY} вместо β'_{MY} приводит к следующему выражению:

$$pM = \lg \beta_{MY} + \lg \alpha_{Y^{4-}} - \lg C_{0,M} + \lg C_{0,Y} + \lg(f-1) - \lg \frac{V_{0,M}}{V_{Y(\text{т.э})}}. \quad (7.42)$$

Если $C_{0,M} = C_{0,Y}$, то формула (7.41) может быть записана в виде

$$pM = \lg \beta'_{MY} + \lg(f-1) - \lg \alpha_M. \quad (7.43)$$

Пример. Пусть 50,0 мл ($V_{0,M}$) 0,0010 М ($C_{0,M}$) раствора соли Ni(II) титруем 0,0020 М ($C_{0,Y}$) раствором ЭДТА. Полагаем, что и раствор соли Ni(II), и раствор ЭДТА содержат 0,1000 моль/л NH_3 (C_{NH_3}) и 0,0176 моль/л NH_4Cl для создания постоянного pH 10. Пренебрегаем ионной силой раствора, поскольку ее влияние по сравнению с влиянием побочных реакций невелико. Константы устойчивости аммиачных комплексов Ni(II) равны: $\beta_1 = 6,2 \cdot 10^2$, $\beta_2 = 1,1 \cdot 10^5$, $\beta_3 = 5,7 \cdot 10^6$, $\beta_4 = 8,9 \cdot 10^7$, $\beta_5 = 5,0 \cdot 10^8$, $\beta_6 = 5,3 \cdot 10^8$. Константа устойчивости комплекса NiY^{2-} составляет $\beta_{\text{NiY}^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{18}$.

1. Рассчитаем условную константу устойчивости $\beta'_{\text{NiY}^{2-}}$. Для проведения расчетов необходимо найти $\alpha_{\text{Ni}^{2+}}$. Примем $[\text{NH}_3] = C_{\text{NH}_3}$ и подставим в уравнение (7.34) значение C_{NH_3} и общие константы устойчивости комплексов $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$:

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = \frac{1}{1 + 62 + 1,1 \cdot 10^3 + 5,7 \cdot 10^6 + 8,9 \cdot 10^7 + 5,0 \cdot 10^8 + 5,3 \cdot 10^8} = 4,7 \cdot 10^{-5}.$$

Подставляя в уравнение (7.36) значения $\beta_{\text{NiY}^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{18}$, $\alpha_{Y^{4-}} = 0,35$ (см. табл. 7.6) и $\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 4,7 \cdot 10^{-5}$, находим

$$\beta'_{\text{NiY}^{2-}} = 4,2 \cdot 10^{18} \cdot 0,35 \cdot 4,7 \cdot 10^{-5} = 6,9 \cdot 10^{13}.$$

2. Рассчитаем значение $p\text{Ni}$ после добавления 20,0 мл ЭДТА. Согласно уравнению (7.2) степень оттитрованности f равна

$$f = \frac{C_{0,Y} V_Y}{C_{0,\text{Ni}} V_{0,\text{Ni}}} = \frac{0,0020 \cdot 20,0}{0,0010 \cdot 50,0} = 0,8.$$

Подставляя в уравнение (7.37) $C_{0,\text{Ni}} = 0,0010$ моль/л, $\alpha_{\text{Ni}^{2+}} = 4,7 \cdot 10^{-5}$, $f = 0,8$ и объемы $V_{0,\text{Ni}} = 50,0$ мл, $V_Y = 20,0$ мл, вычисляем $p\text{Ni}$:

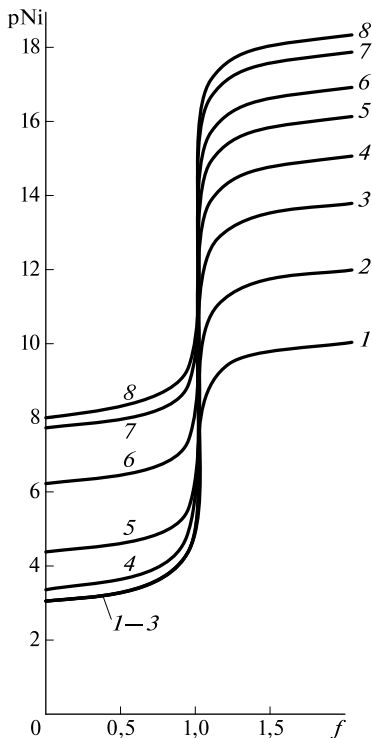


Рис. 7.14. Кривые комплексометрического титрования ионов никеля(II) ($C_{0,Ni} = 0,0010$ моль/л) в аммиачном буферном растворе при pH = 4 (1), 5 (2), 6 (3), 7 (4), 8 (5), 9 (6), 10 (7), 11 (8)

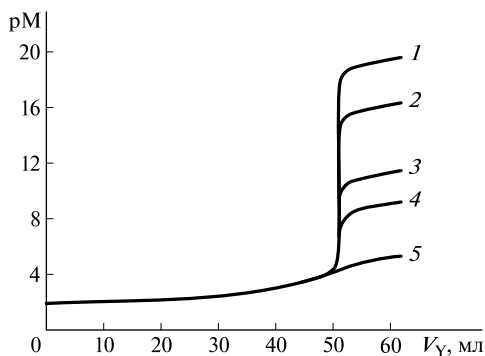


Рис. 7.15. Кривые комплексометрического титрования 50,0 мл раствора, содержащего 0,0010 моль/л катионов, 0,010 М раствором ЭДТА при pH 6,0: 1 – Fe^{3+} ($lg\beta = 25,1$, $lg\beta' = 20,4$); 2 – Hg^{2+} ($lg\beta = 21,8$, $lg\beta' = 17,1$); 3 – Zn^{2+} ($lg\beta = 16,5$, $lg\beta' = 11,8$); 4 – Fe^{2+} ($lg\beta = 14,3$, $lg\beta' = 9,6$); 5 – Ca^{2+} ($lg\beta = 10,7$, $lg\beta' = 6,0$)

$$pNi = -lg0,0010 - lg(1-0,8) - \\ -lg4,7 \cdot 10^{-5} - lg \frac{50,0}{50,0 + 20,0} = 8,2.$$

3. Рассчитаем значение pNi в точке эквивалентности. В этой точке $C'_{Ni} = C'_Y$, а концентрация комплекса NiY^{2-} согласно уравнению (7.38) равна

$$C_{NiY^{2-}} = C_{0,Ni} \frac{V_{0,M}}{V_{0,M} + V_Y} = \\ = 0,0010 \frac{50,0}{50,0 + 25,0} = 6,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Поскольку $C_{0,Y} = 2C_{0,M}$, то $V_{т.э} = 25,0$ мл. Подставляя в уравнение (7.39) значения $\beta'_{NiY^{2-}} = 6,9 \cdot 10^{13}$, $C_{0,M} = 0,0010$ моль/л, $\alpha_{Ni^{2+}} = 4,7 \cdot 10^{-5}$, $V_{0,M} / (V_{0,M} + V_Y) = 0,67$, находим

$$pNi = \frac{1}{2} lg6,9 \cdot 10^{13} - \frac{1}{2} lg0,0010 - \\ -lg4,7 \cdot 10^{-5} - \frac{1}{2} lg0,67 = 12,8.$$

4. Рассчитаем значение pNi после добавления 30,0 мл ЭДТА. В этом случае степень оттитрованности равна

$$f = \frac{0,0020 \cdot 30,0}{0,0010 \cdot 50,0} = 1,2.$$

Из уравнения (7.41) находим

$$pNi = lg6,9 \cdot 10^{13} - lg0,0010 + lg0,0020 + \\ + lg(1,2 - 1) - lg4,7 \cdot 10^{-5} - lg \frac{50,0}{25,0} = 17,5.$$

Построенная по полученным результатам кривая титрования приведена на рис. 7.14 (кривая 7).

Величину скачка на кривых титрования можно вычислить по уравнениям (7.37) и (7.41). Для упрощения расчетов пренебрегаем изменением объема и полагаем, что $C_{0,M} = C_{0,Y}$. Пусть погрешности титрования равны $\pm 0,1\%$, тогда область скачка наблюдается от $f = 0,999$ до $f = 1,001$:

$$\begin{aligned} \Delta pM &= \lg \beta'_{MY} + \lg(1,001 - 1) - \lg \alpha_M - \\ &= -[\lg C_{0,M} - \lg(1 - 0,999) - \lg \alpha_M] = \\ &= \lg \beta'_{MY} + \lg C_{0,M} - 6. \end{aligned}$$

Комплексонометрическое титрование при относительной погрешности определения 0,1 % возможно при соблюдении следующих условий: $C_{0,M} = 0,01$ моль/л, $\lg \beta'_{MY} > 8$, $C_{0,M} = 0,001$ моль/л, $\lg \beta'_{MY} > 9$.

На рис. 7.15 показано изменение скачка на кривых титрования в зависимости от условных констант устойчивости комплексов. Заметим, что в отсутствие конкурирующих лигандов при pH 6 удовлетворительно фиксировать конечную точку титрования можно для всех ионов металлов, за исключением ионов кальция.

На рис. 7.14, 7.16 и 7.17 приведены расчетные кривые титрования ионов Ni(II), Fe(III) и Ca(II) раствором ЭДТА при различных значениях pH в присутствии аммиака в качестве вспомогательного лиганда. До точки эквивалентности (см. уравнение (7.37)) значения pM зависят от степени конкурирующего комплексообразования. Чем меньше значение α_M , тем выше ординаты точек левой ветви кривой титрования. Так, ионы Ni(II) образуют устойчивые комплексы с аммиаком, поэтому начальные значения pNi на кривых титрования очень высокие (см. рис. 7.14). Увеличение значений pM левых ветвей титрования ионов железа(III) при pH 3—5 по сравнению с кривыми титрования при pH 1, 2 вызвано образованием гидроксокомплексов и, следовательно, связано с изменением значения α_M (см. рис. 7.16).

Для ионов Ca(II) не характерно образование гидроксокомплексов и аммиачных комплексов ($\alpha_M = 1$) и, как видно из рис. 7.17, величина скачка на кривых титрования зависит от pH, определяющего состояние ЭДТА, и значения $\alpha_{Y^{4-}}$.

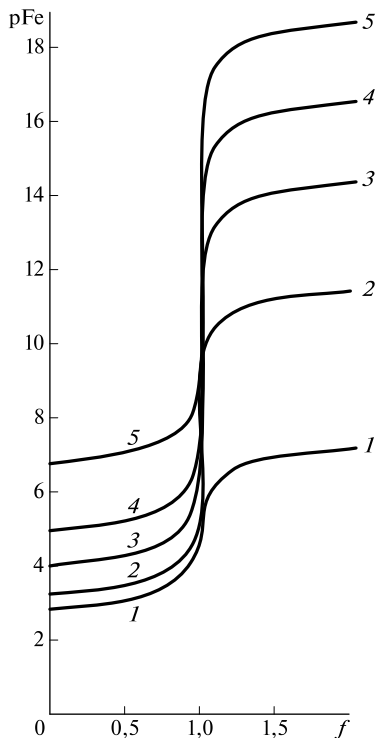


Рис. 7.16. Кривые комплексонометрического титрования ионов железа(III) при pH = 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5); $C_{0,Fe} = 0,0010$ моль/л

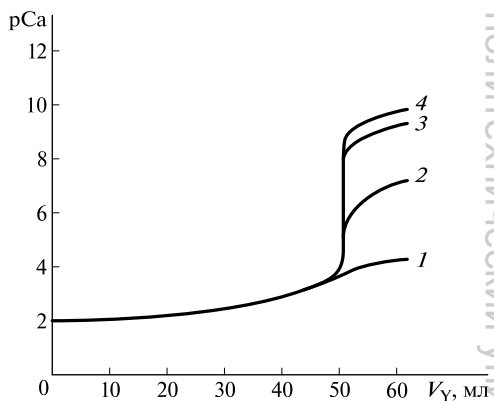


Рис. 7.17. Кривые комплексонометрического титрования ионов кальция 0,010 М раствором ЭДТА при pH = 6 (1), 8 (2), 10 (3), 12 (4); $C_{0,Ca} = 0,0100$ моль/л

На ординаты левой ветви и точки эквивалентности влияет разбавление. Чем меньше начальная концентрация, тем больше значения ординат левой ветви кривой титрования и точки эквивалентности, и тем меньше скачок на кривой титрования. Ордината точки эквивалентности (см. уравнение (7.39)) зависит прежде всего от реальных констант устойчивости комплексов $MU^{(n-4)+}$, а также от α_M и $\alpha_{Y^{4-}}$. Правые ветви кривых титрования ионов всех трех металлов с увеличением рН имеют более высокие ординаты, и их положение определяется реальными константами устойчивости β_{MY} и $\alpha_{Y^{4-}}$, что непосредственно вытекает из уравнения (7.42).

В общем случае величина скачка на кривой титрования для любого иона металла зависит от коэффициентов α_M и $\alpha_{Y^{4-}}$: чем больше значения α_M и $\alpha_{Y^{4-}}$, тем больше скачок.

7.2.5.3. Индикаторы в комплексонометрическом титровании

В комплексонометрическом титровании конечную точку титрования устанавливают как визуально, так и с использованием инструментальных методов анализа. Выбор метода зависит от ряда факторов, например таких как требуемая точность и селективность определения, титрование мутных и окрашенных растворов, титрование в агрессивных средах. Немаловажную роль играет быстрота выполнения и возможность автоматизации титрования.

При визуальном способе установления конечной точки титрования применяют металлоиндикаторы. *Металлоиндикатором* называют индикатор, изменяющий окраску в зависимости от концентрации иона металла. Металлоиндикаторы — обычно органические соединения, которые с ионами металла образуют окрашенные комплексы.

Металлоиндикаторы делят на две группы. К первой группе относят индикаторы, которые сами не имеют окраски, но образуют с ионами металлов окрашенные комплексы. Например, при комплексонометрическом титровании ионов железа(III) в качестве индикатора используют салициловую или сульфосалициловую кислоту, тайрон, гидроксамовые кислоты, при определении ионов висмута(III) — тиомочевину. Комплексы железа(III) с салициловой и гидроксамовыми кислотами (с молярным соотношением 1 : 1) окрашены в красный цвет, с тайроном — в зеленый. Тиомочевинные комплексы висмута(III) окрашены в желтый цвет. Интенсивность окраски образующихся комплексов обычно невысока. Поэтому чтобы наблюдать окраску комплекса, концентрация индикатора должна быть приблизительно в 10 раз больше концентрации определяемого металла.

Ко второй наиболее многочисленной группе металлоиндикаторов относят органические соединения, молекулы которых содержат хромофорные группы. Эти соединения окрашены и образуют с ионами металла внутрикомплексные соединения, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. Эти индикаторы называют *металлохромными*.

В качестве металлохромных индикаторов наиболее широко применяют азосоединения (например, эриохромовый черный Т, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол), трифенилметановые красители (ксиленоловый оранжевый и др.), а также мурексид, дитизон и др.

К металлоиндикаторам предъявляют ряд требований.

1. Металлоиндикаторы в выбранной области рН должны образовывать с ионами металлов достаточно устойчивые комплексы с соотношением металл : индикатор, равным 1 : 1. Условные константы устойчивости комплексов $MInd$ должны быть меньше условных констант устойчивости комплексов данных ионов металлов с ЭДТА: $10^1 < \beta'_{MY} / \beta'_{MInd} \leq 10^4$. В свою очередь достаточно большие значения констант устойчивости комплексов $MInd$ позволяют использовать небольшие соотношения концентраций индикатора и металла $C_{Ind} / C_M < 0,01$, что соответствует уменьшению погрешности титрования.

2. Комплекс иона металла с индикатором должен быть кинетически лабильным и быстро разрушаться при действии ЭДТА.

3. Изменение окраски раствора в конечной точке титрования должно быть контрастным. Согласно учению о цвете предельные цвета, т.е. исходный (окраска чистого $MInd$) и конечный (окраска чистого Ind), должны быть по возможности дополнительными — взаимно дополнять друг друга до белого цвета. Дополнительные цветами, например, являются: красный — сине-зеленый, оранжевый — синий, желтый — синий, желто-зеленый — фиолетовый и т.д. Индикатор, окраска которого изменяется от одного дополнительного цвета к другому, в промежуточной точке становится бесцветным (или серым), так как цветные тона взаимно погашают друг друга, поэтому такую точку особенно легко заметить.

Большинство применяемых металлоиндикаторов лишь в редких случаях изменяют свой цвет на дополнительный. Чтобы достичь максимального цветового эффекта, используют смешанные индикаторы, т.е. к металлоиндикатору добавляют индифферентный краситель (химически индифферентный), создающий цветовой фон, вследствие чего предельные цвета до и после конечной точки титрования становятся дополнительными.

Например, для титрования ионов кальция предложена смесь мурексида и нафтолового зеленого В: переход окраски от оливково-зеленой через красноватую к чисто синей.

Металлоиндикаторы, как правило, являются многоосновными кислотами и в зависимости от рН могут существовать в виде протонированных и непротонированных форм H_iInd , $H_{i-1}Ind$, ..., Ind . Мольную долю любой формы индикатора вычисляют по уравнению, аналогичному (7.30).

В большинстве случаев ионы металла и индикатор образуют лишь один комплекс с соотношением металл : лиганд, равным 1 : 1, и тогда условную константу устойчивости этого комплекса с учетом равновесий протонирования индикатора можно записать следующим образом:

$$\beta'_{MInd} = \frac{[MInd]}{[M]C_{Ind}}$$

Из этого выражения следует, что

$$[M] = \frac{[MInd]}{\beta'_{MInd}C_{Ind}},$$

$$pM = \lg \beta'_{MInd} + \lg \frac{C_{Ind}}{[MInd]}.$$

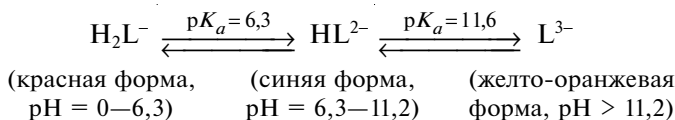
Для ориентировочной оценки интервала ΔpM изменения окраски индикатора можно принять, что человеческий глаз фиксирует изменение окраски при следующих соотношениях концентраций:

$$\frac{1}{10} < \frac{C_{\text{Ind}}}{[M\text{Ind}]} < \frac{10}{1}.$$

Тогда для границ интервала перехода окраски индикатора получаем

$$pM = \lg \beta'_{M\text{Ind}} \pm 1. \quad (7.44)$$

Таким образом, интервал изменения окраски индикатора на шкале pM определяется значением условной константы устойчивости комплекса $M\text{Ind}$. При изменении этой константы интервал перехода окраски индикатора шириной 2 единицы pM перемещается по шкале pM соответственно в ту или иную сторону. Поскольку $\beta'_{M\text{Ind}}$ зависит от pH раствора, изменения pH также вызывают смещение интервала перехода окраски. Кроме того, если формы индикатора $H_n\text{Ind}$ отличаются по цвету, то от pH раствора зависит не только положение интервала перехода на шкале pM , но и контрастность изменения окраски титруемого раствора. Например, индикатор эриохромовый черный Т с ионами металлов $Mg(II)$, $Ca(II)$, $Zn(II)$ и другими образует комплексы красного или фиолетового цвета. Можно рассмотреть распределение отдельных форм и изменение цвета индикатора в зависимости от pH раствора:

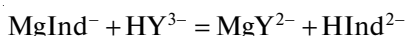


В соответствии с этой схемой при образовании комплексов $M\text{Ind}$ в области $pH < 6$ изменение окраски раствора при титровании будет едва заметным. В то же время при $pH = 7-11$ окраска будет изменяться от красной к синей, а при $pH > 12$ — от красной к оранжевой.

Пригодность данного индикатора для титрования раствором ЭДТА можно определить по изменению pM вблизи точки эквивалентности, если значение $\beta'_{M\text{Ind}}$ известно.

Следует отметить, что для титрования ионов кальция эриохромовый черный Т как индикатор непригоден. Например, при $pH 10$ значение $\lg \beta'_{Ca\text{Ind}}$ составляет 3,9 ($\lg \beta_{Ca\text{Ind}} = 5,4$); следовательно, изменение окраски индикатора будет наблюдаться в интервале $pCa = 2,9-4,9$, что не укладывается в пределы скачка на кривой титрования ($\Delta pM = 4-8$; см. рис. 7.17). Однако при титровании смеси ионов кальция и магния получаем четкую конечную точку титрования.

Условная константа устойчивости комплекса магния с ЭДТА меньше, чем комплекса кальция ($\lg \beta'_{MgY} = 8,24$, $\lg \beta'_{CaY} = 10,1$), поэтому при титровании первыми с ЭДТА реагируют ионы кальция, затем оттитровываются ионы магния и, наконец, в пределах скачка происходит реакция



вследствие чего наблюдается переход красной окраски в синюю.

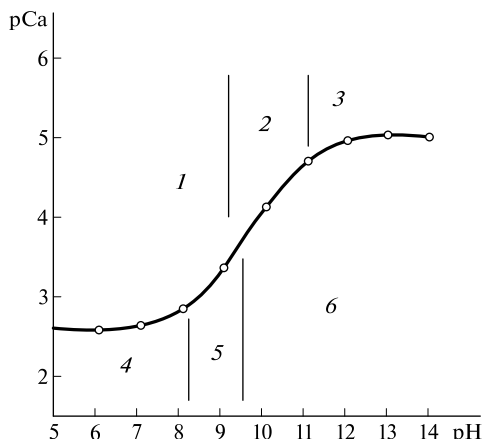


Рис. 7.18. Диаграмма распределения в растворе форм индикатора мурексида H_5L в присутствии ионов кальция:

1 — H_4Ind^- , красно-фиолетовая форма; 2 — H_3Ind^{2-} , фиолетовая; 3 — H_2Ind^{3-} , сине-фиолетовая; 4 — CaH_4Ind^+ , желто-оранжевая; 5 — CaH_3Ind , красно-оранжевая; 6 — CaH_2Ind^- , красная форма

Более сложный случай представляет взаимодействие мурексида (H_5Ind) с ионами металла. В зависимости от pH раствора мурексид с ионами металла может образовывать протонированные комплексы состава MH_iInd , где $i = 2 - 4$. Например, при титровании ионов кальция (рис. 7.18) не связанные с ионами металла формы индикатора H_4Ind^- (красно-фиолетовая, pH < 9), H_3Y^{2-} (фиолетовая, pH 9,2 — 11) и H_2Ind^{3-} (сине-фиолетовая, pH > 11) находятся в равновесии с комплексами CaH_4Ind^+ (желто-оранжевый, $lg\beta' = 2,6$), CaH_3Ind (красно-оранжевый, $lg\beta' = 3,6$) и CaH_2Ind^- (красный, $lg\beta' = 5,0$).

Согласно рис. 7.18 наиболее резкое изменение цвета раствора наблюдается при pH > 10. В этих условиях при $pCa \leq 3,5$ окраска переходит из красной в сине-фиолетовую.

7.2.5.4. Погрешности комплексометрического титрования

В общем случае погрешность титрования можно легко найти, зная общие концентрации ионов металла или ЭДТА в конечной точке титрования, степень оттитрованности f и условную константу устойчивости комплекса $MU^{(n-4)+}$. Если конечная точка титрования наступает раньше точки эквивалентности, то общая концентрация ионов металла, за исключением связанных в комплекс $MU^{(n-4)+}$, равна

$$C'_M = C_{0,M}(1 - f) + C'_Y.$$

Полагаем, что $[MU] = C_{0,M}$, следовательно:

$$C'_Y = \frac{C_{0,M}}{\beta'_{MY} C'_M}.$$

После подстановки выражения для величины C'_Y и преобразования получаем

$$1 - f = \frac{C'_M}{C_{0,M}} - \frac{1}{C'_M \beta'_{MY}} \quad (7.45)$$

Тогда погрешность титрования равна

$$\Pi = (1 - f)100 \% \quad (7.46)$$

Если конечная точка титрования находится после точки эквивалентности, то общую концентрацию незакомплексованной ЭДТА находим по формуле

$$C'_Y = C_{0,M}(f - 1) + C'_M.$$

Подставляя значение C'_Y в выражение для константы устойчивости получаем

$$\beta'_{MY} = \frac{[MY]}{C'_M C'_Y}$$

и учитывая, что $[MY] = C_{0,M}$, после преобразования имеем

$$\Pi = (f - 1)100 \% = \left[\frac{1}{C'_M \beta'_{MY}} - \frac{C'_M}{C_{0,M}} \right] 100 \% \quad (7.47)$$

Пример. Необходимо рассчитать погрешность титрования 0,0010 М раствора соли цинка(II) раствором ЭДТА в присутствии индикатора пирокатехинового фиолетового, константы кислотности которого $pK_{a,1} = 0,2$, $pK_{a,2} = 7,8$, $pK_{a,3} = 9,8$, $pK_{a,4} = 11,7$. Константы устойчивости $\lg\beta$ комплексов ZnY^{2-} и $ZnInd^{2-}$ равны 16,5 и 10,4 соответственно. Растворы соли цинка(II) и ЭДТА содержат 0,1000 моль/л NH_3 и 0,0176 моль/л NH_4^+ , при этом создается постоянное значение pH 10,0. Константы устойчивости комплексов цинка(II) с NH_3 следующие: $\lg\beta_1 = 2,28$, $\lg\beta_2 = 4,64$, $\lg\beta_3 = 7,02$, $\lg\beta_4 = 9,07$.

1. Рассчитаем значения условных констант устойчивости β'_{ZnY} и β'_{ZnInd} . Принимая, что $[NH_3] = C_{NH_3} = 0,1000$ моль/л и подставляя значения C_{NH_3} и констант устойчивости комплексов цинка(II) с NH_3 в уравнение (7.34), получаем

$$\alpha_{Zn^{2+}} = \frac{1}{1 + 1,9 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 + 4,4 \cdot 10^4 \cdot 0,1^2 + 1,04 \cdot 10^7 \cdot 0,1^3 + 1,14 \cdot 10^9 \cdot 0,1^4} = 8,0 \cdot 10^{-6}.$$

При pH 10,0 мольную долю α_{Ind} вычисляем по уравнению (7.30):

$$\begin{aligned} \alpha_{Ind} &= \frac{K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3} K_{a,4}}{K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3} K_{a,4} + K_{a,1} K_{a,2} K_{a,3} [H] + K_{a,1} K_{a,2} [H]^2 + K_{a,1} [H]^3 + [H]^4} = \\ &= \frac{3,2 \cdot 10^{-30}}{3,2 \cdot 10^{-30} + 1,6 \cdot 10^{-28} + 1,0 \cdot 10^{-28} + 0,6 \cdot 10^{-30} + 1,0 \cdot 10^{-40}} = 1,2 \cdot 10^{-2}. \end{aligned}$$

Подставляя в уравнение (7.36) значения β_{ZnY} , $\alpha_{Zn^{2+}}$ и $\alpha_{Y^{4-}} = 3,5 \cdot 10^{-1}$ (см. табл. 7.6), находим

$$\beta'_{ZnY} = 3,2 \cdot 10^{16} \cdot 8,0 \cdot 10^{-6} \cdot 3,5 \cdot 10^{-1} = 8,96 \cdot 10^{10}.$$

Аналогично определяем β'_{ZnInd} :

$$\beta'_{ZnInd} = 2,5 \cdot 10^{10} \cdot 8,0 \cdot 10^{-6} \cdot 1,2 \cdot 10^{-2} = 2,4 \cdot 10^3.$$

2. Рассчитаем значение pC'_{Zn} в точке эквивалентности. В точке эквивалентности концентрация частиц ZnY^{2-} без учета разбавления мало отличается от начальной концентрации C_{Zn} и, следовательно, равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сумма равновесных концентраций комплексов цинка, не содержащих ЭДТА, равна сумме равновесных концентраций незакомплексованных форм ЭДТА.

Из уравнения (7.36) находим

$$C'_{Zn} = \sqrt{\frac{C_{ZnY}}{\beta'_{ZnY}}} = \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-3}}{8,96 \cdot 10^{10}}} = 1,06 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}; pC'_{Zn} = 6,97.$$

3. Рассчитаем погрешности титрования. Интервал перехода окраски индикатора находим по уравнению (7.44):

$$pC'_{Zn} = \lg \beta'_{ZnInd} \pm 1 = 3,38 \pm 1.$$

Таким образом, при превращении индикатора на 9 % значение pC'_{Zn} равно 2,38; при превращении на 91 % $pC'_{Zn} = 4,38$. В точке эквивалентности $pC'_{Zn} = 6,97$, следовательно, данный индикатор можно использовать тогда, когда окраска раствора перестает изменяться. Конечная точка титрования наступает до точки эквивалентности, следовательно, погрешность титрования находим по уравнению (7.45):

$$f - 1 = \frac{1}{4,17 \cdot 10^{-5} \cdot 8,96 \cdot 10^{10}} - \frac{4,17 \cdot 10^{-5}}{10^{-3}} = -0,042 \text{ } (-4,2 \%).$$

7.2.5.5. Проведение комплексометрического титрования

Прямое титрование. Большинство (около 30) металлов можно определять прямым титрованием раствором ЭДТА в присутствии металлоиндикатора.

В табл. 7.7 приведены условия титрования некоторых ионов металлов.

При прямом титровании необходимо выполнение следующих условий:

1) комплексы ионов металла с ЭДТА и с металлохромными индикаторами должны быть лабильными;

2) значения $\lg \beta'_{MY}$ должны быть не менее 8 ($C_{0,M} = 0,1$ моль/л, погрешность титрования 0,1 %);

3) изменение окраски металлохромного индикатора в конечной точке титрования должно быть контрастным, а интервал перехода окраски индикатора должен укладываться в диапазон pM скачка на кривой титрования.

Когда логарифмы условных констант устойчивости $\Delta \lg \beta = \lg \beta'_{M_1Y} - \lg \beta'_{M_2Y}$ отличаются более чем на 4 единицы, можно последовательно определить несколько элементов в растворе. При этом необходимо использовать для каждого иона свой металлоиндикатор. На практике это условие выполнить трудно. Поэтому селективность комплексометрического титрования повышают путем разделения или маскирования мешающих компонентов. Наиболее простой способ маскирования заключается в установлении соответствующей кислотности титруемого

Прямое титрование ионов металлов раствором ЭДТА

Ион	Индикатор	pH*	Изменение окраски
Mg^{2+}	Ксиленоловый оранжевый	10	Фиолетовая — серая
	Метилтимоловый синий	11,5—12,5	Синяя — серая
	Эриохромовый черный Т	8—10	Винно-красная — синяя
Ca^{2+}	Арсеназо I	10	Фиолетовая — оранжевая
	Крезолфталексон	10—11	Пурпурная — розовая
	Мурексид	12—13	Красная — сине-фиолетовая
Cu^{2+}	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	3	Фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	5,5—6,5	Синяя — желтая
	Эриохромцианин R	10	Фиолетовая — желтая
Fe^{3+}	Ксиленоловый оранжевый	1—2	Красно-фиолетовая — желтая
	Пирокатехиновый фиолетовый	2—3	Синяя — желтая
	Сульфосалициловая кислота	1,5—3	Фиолетовая — желтая
	Тайрон	2—3	Синяя — желтая

* Приведен интервал значений pH, оптимальных для проведения титрования.

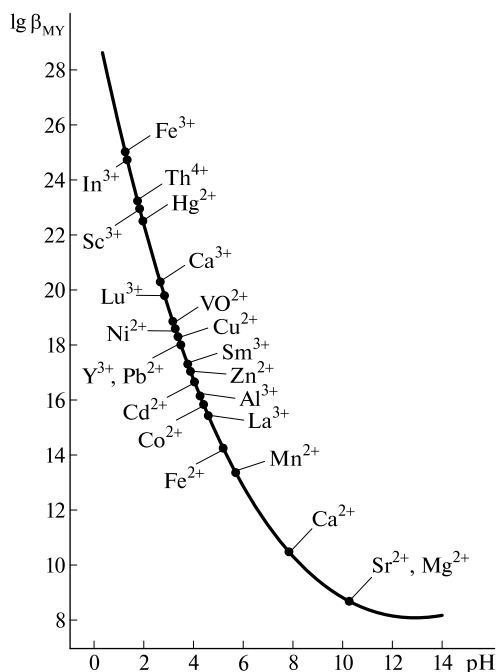


Рис. 7.19. Минимальное значение pH, необходимое для удовлетворительного комплексонометрического титрования ионов металлов

раствора. На рис. 7.19 показано, при каком минимальном значении pH можно удовлетворительно оттитровать ионы разных металлов.

Широко используют маскирование путем комплексообразования с посторонним комплексообразующим реагентом. Некоторые примеры такого маскирования приведены в табл. 7.8.

Маскировать можно также изменением степени окисления определяемого или мешающего элемента. Например, молибден(VI) и вольфрам(VI) образуют комплексы с ЭДТА, не используемые в титриметрии из-за их малой устойчивости. Высокоселективное определение вольфрама и молибдена основано на титровании суммы всех элементов с предварительным восстановлением молибдена и вольфрама до степени окисления +5 и на титровании всех элементов, кроме молибдена и вольфрама, без их восстановления. В кислой среде при pH 2—3 можно проводить титрование тория, скандия, галлия и других ионов в присутствии ионов железа(III), если железо(III) маскировать восстановлением до степени окисления +2.

Обратное титрование. Данный способ комплексонометрического титрования основан на добавлении избыточного количества ЭДТА и последующем определении избытка. Применяют его в тех случаях, когда реакции образования комплекса с ЭДТА протекают медленно или нет подходящего металлоиндикатора для определения конечной точки титрования. Например, аквакомплексы хрома(III) кинетически инертны и, следовательно, комплексы с ЭДТА образуются слишком медленно. После добавления избытка ЭДТА и нагревания для полного связывания хрома(III) в комплексонометрию можно оттитровать избыток ЭДТА при низком

Таблица 7.8

Маскирование мешающих ионов с помощью комплексообразующих реагентов при титровании некоторых ионов металлов раствором ЭДТА

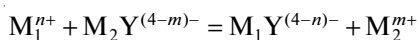
Определяемый ион	Металлоиндикатор	Маскирующее вещество	Ионы, не мешающие определению
Zn(II), Cd(II)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Фторид-ионы; pH 5—6	Ca(II), Mg(II), Mn(II), Fe(III), Sn(IV), Th(IV)
Ga(III)	То же	N-Метилглицин- дитиокарбаминат; pH 2—3	Cd(II), Al(III), In(III), Bi(III)
In(III)	»	Цианид-ионы; pH 7—8	Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Fe(III)
Pb(II)	4-(2-Пиридилазо)резорцин	Триэтаноламин, цианид-, тарtrat-ионы; pH 10	Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Fe(III), Sb(III), Bi(III), Sn(IV)
Mo(VI)	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	Тарtrat-, фторид-ионы; pH 4—5	Al(III), La(III), Ce(III), Ti(IV), Th(IV), Nb(V), Ta(V), U(VI), W(VI)

значении pH (pH 1,5 — 2,0) стандартным раствором железа(III) даже несмотря на то, что комплекс FeY^- устойчивее комплекса CrY^- на один порядок. Реакция обмена $\text{CrY}^- + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{FeY}^- + \text{Cr}^{3+}$ за время, необходимое для титрования, практически не реализуется.

Способ обратного титрования наиболее удобен при определении ионов металлов в присутствии анионов, образующих с определяемыми ионами металла малорастворимые соединения. Например, можно определить ионы свинца(II) в присутствии сульфат-ионов, магния(II) в присутствии фосфат-ионов и др. Присутствие ЭДТА препятствует образованию осадков.

Ионы таллия(III), германия(IV), сурьмы(V) образуют устойчивые комплексы с ЭДТА, но подобрать подходящий металлоиндикатор для этих элементов не удается. Эти элементы определяют обратным титрованием стандартным раствором соли подходящего металла (цинка, меди, магния и др.). При выборе ионов металла для титрования избытка ЭДТА методом обратного титрования соблюдают два условия: 1) этот ион должен образовывать окрашенное соединение с металлоиндикатором; 2) условная константа устойчивости комплекса рассматриваемого иона с ЭДТА должна быть ниже, чем комплекса ЭДТА с определяемым ионом, но не менее $\beta' = 10^8$.

Вытеснительное титрование. Этот способ основан на реакции, при которой определяемый ион металла M_1^{n+} вытесняет ион металла M_2^{m+} из его менее устойчивого комплекса с ЭДТА:



Выделяющиеся ионы металла M_2^{m+} в количестве, эквивалентном M_1 , титруют раствором ЭДТА в присутствии подходящего индикатора.

Например, ионы многих металлов можно определять путем вытеснения ионов цинка(II) в аммиачной среде из комплексов с ЭДТА, а затем определять полученные в эквивалентном определяемым ионам количестве ионы цинка в аммиачном буферном растворе с $\text{pH} \leq 10$. Вытеснительное титрование можно осуществлять, если $\lg \beta_{\text{M}_1\text{Y}} > \lg \beta_{\text{M}_2\text{Y}}$.

Косвенное титрование. Данный способ применяют для определения элементов, не образующих комплексы с ЭДТА. При определении анионов, например сульфид-, сульфат-, фосфат-ионов, их осаждают избытком стандартного раствора ионов какого-либо металла, осадок отделяют и в фильтрате титруют раствором ЭДТА избыток ионов металлов, не осадившихся определяемым ионом (анионом). Можно определять ионы по количеству другого иона, титруемого комплексометрически после растворения осадка, в состав которого в строго стехиометрических количествах входят определяемые и титруемые ионы. Так, ионы натрия определяют титрованием ионов цинка, входящих в состав цинкуранилацетата натрия $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, или фосфат-ионы определяют по количеству ионов магния после растворения осадка $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

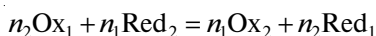
Примером сочетания двух реакций комплексообразования может служить использование стандартного раствора комплекса $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ для определения ионов Ag(I), Au(III), Pd(II), которые образуют более устойчивые комплексы с цианид-ионами и вытесняют ионы никеля(II). Ионы никеля(II), выделяющиеся в количестве, эквивалентном количеству определяемого иона, титруют раствором ЭДТА.

7.2.6. Окислительно-восстановительное титрование

7.2.6.1. Кривые окислительно-восстановительного титрования

В основе окислительно-восстановительного титрования лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм окислителя или восстановителя в процессе титрования.

Кривые окислительно-восстановительного титрования целесообразно строить в координатах окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Ox/Red}}$ — степень оттитрованности f (рис. 7.20). В окислительно-восстановительной реакции



участвуют две редокс-системы — определяемого вещества Ox_1/Red_1 и титранта Ox_2/Red_2 , каждая из которых описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^\circ + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}},$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^\circ + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}.$$

В реальных условиях, т.е. при определенных значениях ионной силы, рН и концентрации комплексообразующих веществ, следует вместо стандартного электродного потенциала E° использовать формальный электродный потенциал $E^{\circ'}$, рассчитанный или измеренный для конкретных условий. При этом, как правило, влиянием ионной силы пренебрегают, полагая $\gamma = 1$.

Титрант (или определяемое вещество) может быть как окислителем, так и восстановителем. После добавления каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие: $E_1 = E_2$. Поэтому в принципе безразлично, какую из двух систем использовать для расчета потенциала в данной точке. Однако удобнее рассчитывать потенциал до точки эквивалентности по полуреакции с участием определяемого вещества, а после точки эквивалентности — по полуреакции с участием титранта. Действительно, до точки эквивалентности весь добавленный титрант превращается в сопряженную форму, поэтому чтобы вычислить потенциал E по полуреакции титранта, нужно сначала найти его равновесную концентрацию, а для этого следует рассчитать константу равновесия реакции.

Если определяемое вещество — восстановитель, то до точки эквивалентности

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f}{1-f}, \quad (7.48)$$

после точки эквивалентности

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg (f-1). \quad (7.49)$$

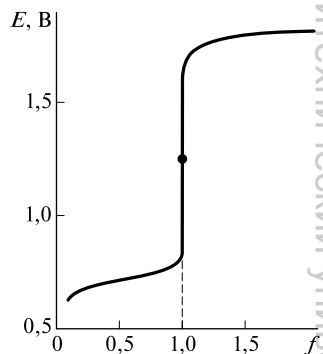


Рис. 7.20. Кривая окислительно-восстановительного титрования

Если определяемое вещество — окислитель, то до точки эквивалентности

$$E = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\circ'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{1-f}{f}, \quad (7.50)$$

после точки эквивалентности

$$E = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{f-1}. \quad (7.51)$$

В точке эквивалентности концентрации сопряженных форм определяемого вещества и титранта ничтожно малы, поэтому для расчета $E_{\text{т.э}}$ используют формальный прием. Складывают уравнения обеих полуреакций, предварительно умножив их на n_1 и n_2 для уравнивания числа электронов:

$$(n_1 + n_2)E_{\text{т.э}} = n_1 E_1^{\circ'} + n_2 E_2^{\circ'} + \frac{0,059 n_1 n_2}{n_1 n_2} \lg \frac{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}.$$

Учтем, что в точке эквивалентности реагирующие вещества находятся в стехиометрических отношениях:

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_2]} = \frac{n_2}{n_1}, \quad \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_1]} = \frac{n_1}{n_2},$$

следовательно

$$\frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = \frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]},$$

тогда

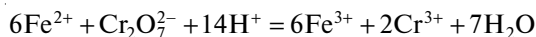
$$(n_1 + n_2)E_{\text{т.э}} = n_1 E_1^{\circ'} + n_2 E_2^{\circ'},$$

$$E_{\text{т.э}} = \frac{n_1 E_1^{\circ'} + n_2 E_2^{\circ'}}{n_1 + n_2}. \quad (7.52)$$

Для симметричных кривых $n_1 = n_2$, поэтому

$$E_{\text{т.э}} = (E_1^{\circ'} + E_2^{\circ'})/2. \quad (7.53)$$

Если $n_1 \neq n_2$ или если в реакции участвуют полиядерные частицы, то кривые несимметричны и точка эквивалентности не совпадает с точкой перегиба. Например, при титровании солей железа(II) дихромат-ионами по реакции



в точке эквивалентности имеем

$$[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}], \quad [\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].$$

Для полуреакции титранта запишем

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2} =$$

$$= E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^{\circ} + \frac{0,059 \cdot 14}{6} \lg[\text{H}^+] + \frac{0,059}{6} \lg[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] - \frac{0,059}{3} \lg[\text{Cr}^{3+}].$$

В данном уравнении сумма первых двух членов представляет собой формальный потенциал E° , постоянный при данном рН:

$$E^{\circ} = E^{\circ} + 0,138 \lg[\text{H}^+].$$

В точке эквивалентности выполняется соотношение

$$E_{\text{т.э}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^{\circ}}{6+1} - \frac{0,059}{7} \lg 2[\text{Cr}^{3+}]. \quad (7.54)$$

Кривые окислительно-восстановительного титрования являются билогарифмическими, поскольку изменение потенциала определяется отношением концентраций сопряженных форм. Вследствие этого величина скачка не зависит от разбавления, за исключением случаев титрования систем с участием полиядерных частиц (как в приведенном примере титрования ионов железа(II) дихроматом).

На кривой титрования (см. рис. 7.20) имеется область плавного изменения потенциала — область буферного действия. В начале кривой, где буферная емкость невелика, потенциал меняется резко (сравните с кривыми титрования слабых кислот и слабых оснований). Чем больше значение DE° титранта и определяемого вещества, тем больше область буферного действия и больше индекс крутизны кривой.

Полнота протекания окислительно-восстановительной реакции зависит от разности стандартных (или формальных) потенциалов систем, поскольку константа равновесия связана со стандартными или формальными потенциалами:

$$\lg K = \lg \frac{[\text{Ox}_1]^{n_2} [\text{Red}_2]^{n_1}}{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}} = \frac{(E_2^{\circ} - E_1^{\circ})n}{0,059}, \quad (7.55)$$

где n — общее число электронов в полуреакциях окисления и восстановления.

Значения потенциалов позволяют выбрать окислитель (или восстановитель), титрование которым обеспечит заданную погрешность титрования. Поскольку в точке эквивалентности $[\text{Red}_2] = (n_1/n_2)[\text{Ox}_1]$, $[\text{Ox}_2] = (n_1/n_2)[\text{Red}_1]$, то

$$\lg K = (n_1 + n_2) \lg \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]}. \quad (7.56)$$

Если задаться погрешностью 0,1 %, то получим

$$\lg K = 3(n_1 + n_2). \quad (7.57)$$

Следовательно, при $n_1 = n_2 = 1$ константа равновесия должна быть не менее 10^6 , при $n_1 = 1, n_2 = 2$ — не менее 10^9 и т. д. Подставляя значение $\lg K$ в выражение (7.58), получаем

$$E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = \frac{3 \cdot 0,059}{n_1 n_2} (n_1 + n_2). \quad (7.58)$$

Соотношением (7.58) можно пользоваться при выборе титранта для титрования с заданной погрешностью.

7.2.6.2. Способы индикации конечной точки окислительно-восстановительного титрования

Для обнаружения конечной точки титрования используют:

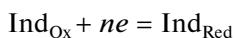
- 1) исчезновение или появление окраски титранта или определяемого вещества;
- 2) окислительно-восстановительные и специфические индикаторы;
- 3) инструментальные методы (потенциометрическое титрование и др.).

При титровании раствором перманганата калия KMnO_4 концентрацией не менее 0,02 моль/л 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 то же количество воды, кислоты и электролитов, что и в анализируемом растворе.

Специфические индикаторы — это вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы. Например, при титровании иода используют специфический индикатор — крахмал, образующий темно-синее соединение с ионами I_3^- . При титровании ионов железа(III) раствором соли титана(III) в качестве индикатора используют тиоцианат-ионы, которые образуют с железом(III) комплексы, окрашенные в интенсивно-красный цвет; конечную точку титрования определяют по исчезновению окраски.

Окислительно-восстановительные индикаторы (редокс-индикаторы) — это соединения, в основном органические, способные к окислению или восстановлению, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску. В качестве редокс-индикаторов применяют также комплексы органических лигандов с металлами, способными изменять степень окисления.

Для сопряженной редокс-пары



по уравнению Нернста (при температуре 25 °С) имеем

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ind}_{\text{Ox}}}}{a_{\text{Ind}_{\text{Red}}}}. \quad (7.59)$$

В конкретных условиях следует использовать формальный потенциал E° . Если пренебречь влиянием ионной силы, можно заменить активности равновесными концентрациями.

Приняв предельные соотношения окисленной и восстановленной форм индикатора, при которых еще заметна окраска одной из форм, равными 10 : 1 и 1 : 10, область значений потенциала, в которой изменяется окраска индикатора, описывают уравнением

$$\Delta E = E^\circ_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}} \pm 0,059/n, \quad (7.60)$$

(сравните с областью перехода окраски кислотно-основных индикаторов; см. подразд. 7.2.4.2). При участии в системе ионов водорода получим

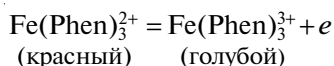
$$\Delta E = E^\circ_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}} \pm 0,059/n, \quad (7.61)$$

где

$$E_{\text{Ind}_{\text{Ox}}/\text{Ind}_{\text{Red}}}^{\circ'} = E^{\circ} - 0,059 \frac{m}{n} \text{pH}.$$

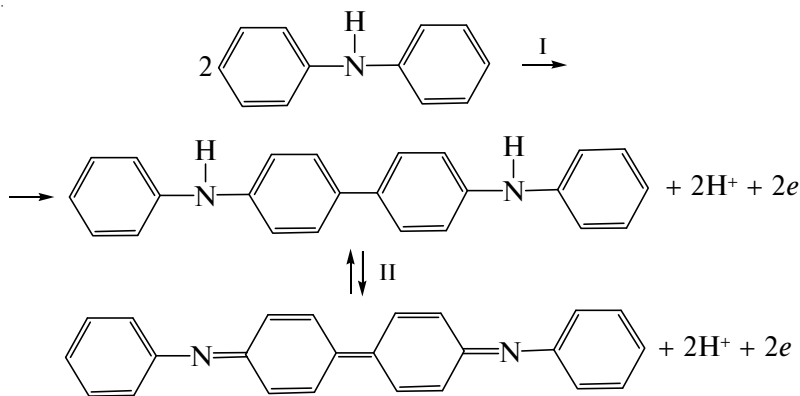
Так же как и при кислотно-основном титровании, интервал перехода окраски индикатора должен лежать внутри скачка титрования.

Окислительно-восстановительная реакция с участием индикаторов-комплексов обратима. Таким индикатором является ферроин — комплекс Fe(II) с 1,10-фенантролином (Phen), переходящий при окислении в комплекс Fe(III):



Оба комплекса очень устойчивы ($\lg \beta_3 = 21,3$ и $14,1$ соответственно). Они не разрушаются в сильноокислых средах и в присутствии фосфорной кислоты. Используют также другие производные фенантролина, например комплекс Fe(II) с 5-нитро-1,10-фенантролином ($E^{\circ'} = 1,25 \text{ В}$, $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$) применяют при титровании восстановителей стандартным раствором соли церия(IV) в среде азотной или хлорной кислоты.

Очень распространены в качестве редокс-индикаторов дифениламин и его производные. Механизм реакции окисления этих индикаторов сложен, реакция протекает в несколько стадий. Сначала происходит окисление до дифенилбензидина (бесцветного соединения) и далее до дифенилбензидина фиолетового:



Первая стадия необратима, вторая — обратима, поэтому собственно индикаторной является вторая реакция ($E^{\circ} = 0,75 \text{ В}$). Однако сам дифенилбензидин и его производные малопригодны в качестве индикатора из-за плохой растворимости.

Используют также производные дифениламина, например дифениламинсульфо кислоту, окисленная форма которой окрашена в пурпурный цвет ($E^{\circ} = 0,85 \text{ В}$). Переход окраски более резкий, чем у дифениламина.

К другой группе редокс-индикаторов относят красители, разрушающиеся необратимо при определенном потенциале. К ним относится, например, нейтральный красный, используемый при броматометрическом определении сурьмы, олова и других элементов в кислотных средах.

7.2.6.3. Погрешности окислительно-восстановительного титрования

В окислительно-восстановительном титровании, как и в других титриметрических методах, погрешность обусловлена несовпадением положения точки эквивалентности и конечной точки титрования.

Расчет индикаторной погрешности титрования достаточно прост. В конечной точке титрования потенциал системы равен $E_{к.т.т} = E_{\text{IndOx/IndRed}}^{\sigma'}$. Потенциал в точке эквивалентности $E_{т.э}$ необходимо рассчитать по формуле (7.52) и сравнить его с $E_{к.т.т}$. Это позволит определить знак погрешности. Если восстановитель титруют окислителем, то в ходе титрования потенциал системы возрастает. Следовательно, если в этом случае $E_{к.т.т} > E_{т.э}$, то раствор перетитрован (знак погрешности «+»); если $E_{к.т.т} < E_{т.э}$, то недотитрован (знак «-»). При титровании окислителя восстановителем дело обстоит наоборот: если $E_{к.т.т} > E_{т.э}$, раствор недотитрован (знак погрешности «-»); если $E_{к.т.т} < E_{т.э}$, то перетитрован (знак «+»).

Определив знак погрешности, следует рассчитать ее абсолютное значение по уравнению Нернста.

1. Если раствор недотитрован, в расчете используют уравнение Нернста для пары, образованной титруемым веществом (Ox_1/Red_1):

$$E_{к.т.т} = E_{\text{IndOx/IndRed}}^{\sigma'} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\sigma'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{C_{\text{Ox}_1(к.т.т)}}{C_{\text{Red}_1(к.т.т)}}$$

Если титруемое вещество является восстановителем, то

$$E_{к.т.т} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\sigma'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{f_{к.т.т}}{1 - f_{к.т.т}}$$

Вычислив $f_{к.т.т}$ из этого уравнения, находим погрешность титрования

$$\Pi = f_{к.т.т} - 1 = -\frac{C_{\text{Red}_1(к.т.т)}}{C_{\text{Ox}_1(к.т.т)} + C_{\text{Red}_1(к.т.т)}} = -\frac{a}{1+a},$$

где

$$a = 10^{\frac{(E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\sigma'} - E_{\text{IndOx/IndRed}}^{\sigma'})n_1}{0,059}}$$

Если титруемое вещество — окислитель, то

$$E_{к.т.т} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\sigma'} + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{1 - f_{к.т.т}}{f_{к.т.т}}$$

и погрешность титрования равна

$$\Pi = -\frac{C_{\text{Ox}_1(к.т.т)}}{C_{\text{Ox}_1(к.т.т)} + C_{\text{Red}_1(к.т.т)}} = -\frac{a}{1+a},$$

где

$$a = 10^{\frac{(E_{\text{IndOx/IndRed}}^{\sigma'} - E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^{\sigma'})n_1}{0,059}}$$

2. Если раствор перетитрован, то используют уравнение Нернста для пары, образованной титрантом (Ox_2/Red_2):

$$E_{\text{к.т.т}} = E_{\text{IndOx}/\text{IndRed}}^{\circ'} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{C_{\text{Ox}_2(\text{к.т.т})}}{C_{\text{Red}_2(\text{к.т.т})}}$$

Если титруемое вещество — восстановитель, то

$$E_{\text{к.т.т}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{f_{\text{к.т.т}} - 1}{1}$$

и погрешность составляет

$$\Pi = 10^{\frac{(E_{\text{IndOx}/\text{IndRed}}^{\circ'} - E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ'}) n_2}{0,059}}$$

Если титруемое вещество — окислитель, то

$$E_{\text{к.т.т}} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ'} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{1}{f_{\text{к.т.т}} - 1}$$

и погрешность равна

$$\Pi = 10^{\frac{(E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ'} - E_{\text{IndOx}/\text{IndRed}}^{\circ'}) n_2}{0,059}}$$

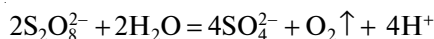
7.2.6.4. Проведение окислительно-восстановительного титрования

Стандартные вещества. В табл. 7.9 приведены первичные и вторичные стандартные вещества. Вторичные стандартные вещества, как правило, дают название методу титрования.

Предварительное окисление и восстановление. Ионы определяемых элементов могут находиться в растворе в разных состояниях окисления. До начала титрования нужно количественно перевести их в одно состояние окисления, подходящее для взаимодействия с титрантом. Для этого используют окислители или восстановители более сильные, чем определяемые вещества. При этом избыток этих вспомогательных реагентов должен быть удален из раствора полностью и быстро.

Перечислим наиболее подходящие окислители:

1) персульфат аммония, переводящий в кислотной среде в присутствии ионов серебра(I) (катализатор) ионы Mn(II), Cr(III) и V(IV) в ионы MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и VO_3^- соответственно; избыток $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ разрушается при нагревании:



2) висмутат натрия, окисляющий Mn^{2+} до MnO_4^- ; избыток его можно удалить фильтрованием;

3) пероксид водорода или пероксид натрия в кислотной или щелочной среде; избыток разрушается при нагревании



Методы окислительно-восстановительного титрования и стандартные вещества

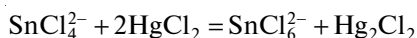
Метод (титрант)	Первичное стандартное вещество	Реакция	Эквивалент	Индикатор
Перманганатометрия (KMnO ₄)	Na ₂ C ₂ O ₄ K ₄ Fe(CN) ₆ As ₂ O ₃ (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O (соль Мора) Fe (Fe + 2HCl = FeCl ₂ + H ₂)	MnO ₄ ⁻ + 5e + 8H ⁺ = Mn ²⁺ + 4H ₂ O C ₂ O ₄ ²⁻ - 2e = 2CO ₂ Fe(CN) ₆ ⁴⁻ - e = Fe(CN) ₆ ³⁻ H ₃ AsO ₃ - 2e + H ₂ O = H ₂ AsO ₄ ⁻ + 3H ⁺ Fe ²⁺ - e = Fe ³⁺ Fe ²⁺ - e = Fe ³⁺	1/5 KMnO ₄ 1/2 Na ₂ C ₂ O ₄ K ₄ Fe(CN) ₆ 1/4 As ₂ O ₃ (NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O Fe	KMnO ₄
Иодометрия (Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O)	I ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ KIO ₃ KBrO ₃ K ₃ Fe(CN) ₆	2S ₂ O ₃ ²⁻ - 2e = S ₄ O ₆ ²⁻ I ₂ + 2e = 2I ⁻ Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 6e + 14H ⁺ = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O IO ₃ ⁻ + 5I ⁻ + 6H ⁺ = 3I ₂ + 3H ₂ O BrO ₃ ⁻ + 6e + 6H ⁺ = Br ⁻ + 3H ₂ O Fe(CN) ₆ ³⁻ + e = Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Na ₂ S ₂ O ₃ 1/2 I ₂ 1/6 K ₂ Cr ₂ O ₇ 1/6 KIO ₃ 1/6 KBrO ₃ K ₃ Fe(CN) ₆	Крахмал
Дихроматометрия (K ₂ Cr ₂ O ₇)	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 6e + 14H ⁺ = 2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	1/6 K ₂ Cr ₂ O ₇	Дифениламин и другие редокс-индикаторы
Броматометрия (KBrO ₃)	KBrO ₃	BrO ₃ ⁻ + 6e + 6H ⁺ = Br ⁻ + 3H ₂ O	1/6 KBrO ₃	Метилевый оранжевый, нейтральный красный и др.
Цериметрия (Ce(SO ₄) ₂)	Na ₂ C ₂ O ₄ As ₂ O ₃	Ce ⁺⁴ + e = Ce ⁺³ C ₂ O ₄ ²⁻ - 2e = 2CO ₂ H ₃ AsO ₃ - 2e + H ₂ O = H ₂ AsO ₄ ⁻ + 3H ⁺	Ce ⁺⁴ 1/2 Na ₂ C ₂ O ₄ 1/4 As ₂ O ₃	Комплексы Fe(II) с 1,10-фенантролином (ферроин) и производными 1,10-фенантролина

4) перманганат калия, окисляющий ионы Cr(III) до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и ионы V(IV) до VO_3^- ; избыток реагента удаляют кипячением с HCl, при этом образуется MnO_2 , который отфильтровывают.

В качестве восстановителей применяют:

1) металлы (Zn, Cd, Ag, Bi) и амальгамы металлов; их используют в виде гранул, стержней, порошка; более удобны редукторы — колонки, заполненные гранулами или порошком металлов, через которые пропускают анализируемый раствор (например, редуктор Джонса, заполненный амальгамированным цинком);

2) хлорид олова(II), используемый для восстановления железа(III); избыток реагента удаляют добавлением хлорида ртути(II):

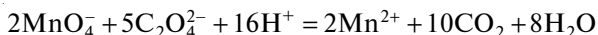


3) газообразные восстановители — диоксид серы, сероводород.

Перманганатометрия. Раствор KMnO_4 неустойчив из-за реакции с водой, катализируемой диоксидом марганца на свету:



Растворы перманганата калия следует готовить, используя чистую воду (органические примеси в воде могут реагировать с ионами MnO_4^- и давать оксид MnO_2 , ускоряющий разложение реагента), отфильтровать от диоксида марганца и хранить в темных склянках; раствор следует выдержать несколько суток для окончания протекания всех процессов. Очевидно, что раствор KMnO_4 следует стандартизировать. Для этого используют оксалат натрия и другие восстановители (см. табл. 7.9). Реакция



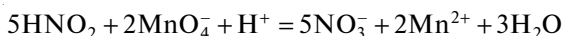
автокаталитическая; в роли катализатора выступают образующиеся ионы Mn^{2+} . Первые капли раствора перманганата калия обесцвечиваются очень медленно даже в горячем растворе. Однако с ростом концентрации Mn^{2+} скорость реакции возрастает.

Перманганатометрия — один из лучших способов определения железа в разных объектах. После растворения образца (руды минерала, сплава) железо окисляется в степени окисления +3, поэтому его предварительно переводят в состояние Fe^{2+} хлоридом олова(II) или металлами. При растворении часто используют соляную кислоту, поэтому титрование приходится осуществлять в присутствии хлорид-ионов. При этом возможно протекание индуцированной реакции окисления ионов Cl^- перманганат-ионами.

Индуктором могут служить ионы Fe^{2+} . Постадийное восстановление иона MnO_4^- сопровождается образованием промежуточных продуктов: ионов Mn(VI), Mn(IV), Mn(III). Ионы Mn(III) быстро реагируют с хлорид-ионами. Вследствие этого титрование ионов $\text{Fe}(\text{II})$ проводят в присутствии защитной смеси Рейнгардта — Циммермана. Эта смесь состоит из серной и фосфорной кислот и сульфата марганца(II). Фосфорная кислота и ионы Mn(II) обеспечивают понижение потенциала системы Mn(III)/Mn(II) и таким образом предотвращают окисление хлорид-ионов. Фосфорная кислота необходима также для связывания в бесцветный фосфатный комплекс образующихся ионов $\text{Fe}(\text{III})$, раствор которых имеет желтую окраску, затрудняющую фиксирование конечной точки титрования по окраске перманганат-ионов.

Проводя предварительное восстановление, можно определять V, Mo, W, U, Ti, Nb, Sn, Sb, которые после растворения образцов находятся в растворе в высшей степени окисления.

Перманганатометрию используют для определения нитритов по реакции



Прямое титрование невозможно, поскольку нитрит-ионы в кислотной среде неустойчивы, поэтому добавляют избыток перманганата калия и через некоторое время оттитровывают избыток стандартным раствором соли Мора.

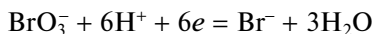
Раствор перманганата калия можно использовать для определения ионов (Ca, Mg, Zn, Ba, Pb, Ag, Sr, Co, Th), образующих малорастворимые оксалаты, которые отделяют от раствора, растворяют в кислоте и затем оттитровывают щавелевую кислоту.

Перманганатометрию используют для определения общей окисляемости воды или почвы. При этом с ионами MnO_4^- в кислотной среде реагируют все органические компоненты (в том числе гуминовые кислоты почв и природных вод). Число миллимолей эквивалентов KMnO_4 , пошедших на титрование, и является характеристикой окисляемости (по перманганату).

Дихроматометрия. Достоинством метода является то, что раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ можно приготовить по точной навеске, поскольку $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ удовлетворяет всем требованиям первичного стандартного вещества. Раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ очень устойчив. Его применяют для определения Fe(II), органических компонентов вод или почв, а также для оценки окисляемости по дихромату. Обычно используют редокс-индикаторы — дифениламин ($E^\circ = 0,76 \text{ В}$) и его производные. Если в качестве индикатора выбран дифениламин, ионы Fe(II) титруют в присутствии фосфорной кислоты, которая связывает ионы Fe(III) в комплекс, расширяя тем самым область скачка потенциалов на кривой титрования до 0,70—1,25 В (рис. 7.21). Механизм реакций с участием ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ сложен. Скорость реакции зависит от многих факторов, в том числе от концентрации Fe(II), поэтому вблизи точки эквивалентности титрование следует вести медленно.

Замедленность некоторых реакций (например, с органическими соединениями) часто заставляет прибегать к обратному титрованию: раствор определяемого вещества кипятят с избытком $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, а избыток дихромат-ионов оттитровывают раствором соли Мора (так определяют окисляемость воды).

Броматометрия. Реакция титрования броматом калия протекает до точки эквивалентности (в присутствии избытка восстановителя) с образованием бромид-ионов:



При добавлении лишней капли бромата протекает реакция

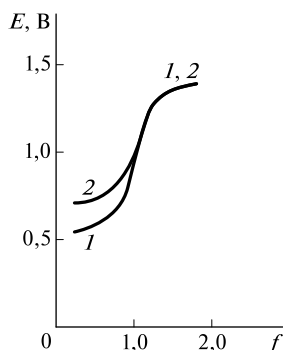
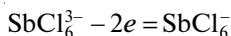


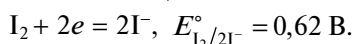
Рис. 7.21. Кривая титрования ионов железа(II) раствором дихромата калия в присутствии (1) и в отсутствие (2) фосфорной кислоты

Образующийся бром может бромировать органические соединения, например красители метиловый оранжевый и нейтральный красный (необратимые редокс-индикаторы) или хинолиновый желтый (бромруется обратимо). По исчезновению окраски красителей судят о конечной точке титрования. Реакцию проводят в кислотной (рН 1) среде. Достоинством метода является устойчивость и чистота бромата калия. Броматометрия — лучший метод определения сурьмы и олова:



Метод применяют также для определения мышьяка, железа и органических соединений. Скорость реакции с восстановителями возрастает в присутствии солей ртути(II).

Иодометрия, иодиметрия. Окислительно-восстановительная реакция с участием иода обратима:



Иод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс I_3^- , поэтому при титровании протекает реакция



Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше $E_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-}^\circ$, а многих окислителей — выше, поэтому система служит для определения и окислителей, и восстановителей.

При прямом определении восстановителей рабочим раствором служит раствор иода, который готовят растворением смеси I_2 (очищенного сублимацией) с KI в очищенной от ионов металлов воде (реакция иодида с кислородом ускоряется в их присутствии). Хранить раствор следует в темной склянке во избежание окисления иодида и улетучивания образовавшегося иода. Можно приготовить раствор по точной навеске, но тогда нужно проверить его концентрацию по первичному стандартному веществу, например As_2O_3 .

Метод титрования раствором иода иногда называют *иодиметрией*. Его используют для определения мышьяка(III) и мышьяка(V) после предварительного восстановления его до мышьяка(III). При этом к солянокислому раствору As(V) добавляют восстановитель (Zn, CuCl и др.) и отгоняют мышьяк в виде AsCl_3 . Реакция иода с As(III) протекает в щелочной среде, но не следует создавать рН среды выше 10 во избежание взаимодействия I_2 с OH^- с образованием гипоиода:



а в более щелочной среде и иодата. Обычно при титровании добавляют NaHCO_3 , который образует буферную смесь с угольной кислотой (рН ~ 8). Вместо NaHCO_3 рекомендуют использовать (если раствор сильнокислотный) тетраборат или дигидрофосфат натрия.

Прямая реакция восстановления иода идет быстро, но обратная реакция окисления иодида протекает медленнее. Поэтому использовать раствор иодида для определения окислителей путем прямого титрования невозможно. К тому же растворы, содержащие иодид-ионы (например, раствор KI), неустойчивы, поскольку иодид-ион окисляется кислородом воздуха. В этом случае используют *заместительное титрование* — добавляют к окислителю избыток иодида, а выделив-

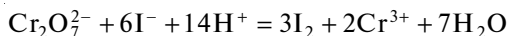
шийся иод оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Этот метод называют *иодометрией*. Индикатором, так же как и в иодиметрии, служит крахмал.

Раствор тиосульфата натрия является вторичным стандартным раствором. Его готовят из пентагидрата $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с добавлением карбоната натрия. Раствор неустойчив. В нем возможно, с одной стороны, окисление (например, кислородом воздуха) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ до SO_4^{2-} и S (при этом концентрация $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ уменьшается); с другой стороны, при pH 5 (таково значение pH воды, через которую пропустили диоксид углерода) происходит реакция

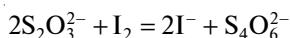


Образующиеся ионы HSO_3^- реагируют с иодом, но $f_{\text{экв}} = 1/2$ (в отличие от ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, для которых в реакции с иодом $f_{\text{экв}} = 1$), поэтому несмотря на уменьшение концентрации $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ расход иода на реакцию возрастает, что равноценно повышению концентрации раствора тиосульфата натрия. Добавление карбоната натрия и предохранение от углекислого газа с помощью хлоркальциевой трубки стабилизирует раствор. Рекомендуют также добавлять немного фенола или хлорамина для уничтожения серных бактерий, способствующих разложению реагента.

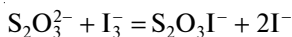
Для стандартизации раствора обычно используют дихромат калия. Процесс осуществляют в два этапа. На первом — дихромат калия добавляют к иодиду:



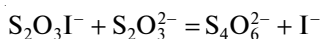
Выделившийся через несколько минут иод титруют раствором тиосульфата в присутствии крахмала до исчезновения синей окраски иодкрахмального комплекса:



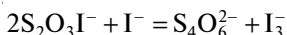
Непосредственное титрование тиосульфата раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (удобным первичным стандартным раствором) невозможно из-за нестехиометричности реакции. Реакция между ионами $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и I_2 протекает в несколько стадий:



(промежуточное
соединение)



При избытке иодид-ионов (вблизи точки эквивалентности) возможна реакция



Кроме того, избыток иодида медленно окисляется кислородом воздуха. Поэтому иногда после титрования синяя окраска иодкрахмального комплекса восстанавливается.

Иодометрическое титрование используют для определения многих окислителей. Иодометрия — лучший и самый точный метод определения сравнительно больших количеств меди (в сплавах, рудах, высокотемпературных сверхпроводниках): $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} \downarrow + \text{I}_2$.

Реакция протекает слева направо количественно, поскольку восстановленная форма системы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^\circ = 0,15 \text{ В}$) связывается в малорастворимый иодид меди(I), что приводит к образованию системы $\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$ ($E^\circ = 0,86 \text{ В}$). Титрование следует проводить при $\text{pH} \sim 2-4$; в более щелочных средах образуются ионы CuOH^+ , в кислотных средах возможно окисление иодида кислородом (особенно в присутствии оксидов азота, которые могут остаться в растворе после растворения образцов в азотной кислоте).

Из мешающих элементов отметим железо(III), также реагирующее с иодидом с выделением иода. Его влияние устраняют добавлением фторида аммония (или фосфорной кислоты).

7.2.7. Осадительное титрование

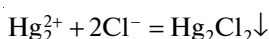
7.2.7.1. Кривые осадительного титрования

Методы осадительного титрования имеют ограниченное значение. Лишь немногие процессы осаждения отвечают всем требованиям, предъявляемым к реакциям в титриметрии. Ограничения связаны главным образом с не количественным и не стехиометрическим протеканием реакций.

Необходимым требованиям удовлетворяют с этой точки зрения реакции осаждения галогенидов и тиоцианата серебра(I) (аргентометрия), а также ряда соединений ртути(I).

Из всех методов осадительного титрования наиболее широко применяют аргентометрию. Это лучший способ определения больших количеств хлорид- и бромид-ионов, а по методу Фаянса — иодид-ионов.

Из других методов можно упомянуть меркурометрическое определение галогенид-ионов, например по реакции



В качестве индикатора рекомендуется дифенилкарбазон, образующий с избытком ионов Hg_2^{2+} комплекс фиолетового цвета.

Титрование индивидуальных ионов. В процессе титрования изменяется концентрация осаждаемого иона, например иона А, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах $\text{p}[A] - f$ (логарифмические кривые) или $[A] - f$ (линейные кривые).

В зависимости от стехиометрии осадка логарифмические кривые могут быть симметричными (если образуется осадок состава АВ) и асимметричными (если образуется осадок состава A_mB_n).

Для построения кривых титрования галогенид-ионов X^- раствором AgNO_3 используют формулы (7.8), (7.11), (7.14):

- до точки эквивалентности

$$\text{pX} = -\lg C_0 - \lg(1 - f);$$

- в точке эквивалентности

$$\text{pX} = \frac{1}{2}\text{p}K_s,$$

- после точки эквивалентности

$$\text{pX} = \text{p}K_s + \lg C_T + \lg(f - 1).$$

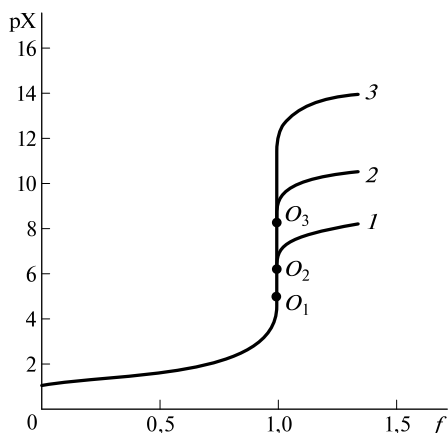


Рис. 7.22. Кривые осадительного титрования растворов галогенидов раствором нитрата серебра(I):

1 — Cl⁻; 2 — Br⁻; 3 — I⁻ (O₁—O₃ — конечные точки титрования)

Кривые титрования (рис. 7.22) симметричны относительно точки эквивалентности. Индекс крутизны, например для кривой титрования хлорид-ионов, можно найти по уравнению

$$\eta = \frac{\Delta p\text{Cl}^-}{\Delta V} = \frac{6,75 - 3,0}{(1,01 - 0,99) \cdot 10,0} = 19.$$

Чем меньше произведение растворимости осадка и больше исходная концентрация, тем больше скачок титрования (см. рис. 7.22) и индекс крутизны, а следовательно, тем меньше погрешность результатов титрования.

Титрование смесей ионов. Необходимым условием отдельного титрования ионов A₁ и A₂, образующих малорастворимые соединения с титрантом, является значительное различие их произведений растворимости. Например, кривая титрования смеси ионов Cl⁻, Br⁻, I⁻ (K_s = 1,8 · 10⁻¹⁰, 5,2 · 10⁻¹³, 8,3 · 10⁻¹⁷ соответственно) в равных концентрациях имеет три скачка. Кривая искажена из-за загрязнения одного галогенида серебра(I) другим. Загрязнение может быть следствием адсорбции (особенно сильно адсорбируются ионы I⁻ на осадке AgI) и образования твердых растворов (например, при титровании смеси ионов Cl⁻ и Br⁻, поскольку галогениды AgCl и AgBr имеют одинаковую кубическую решетку).

7.2.7.2. Способы индикации конечной точки осадительного титрования

Метод Мора. Индикатором служат хромат-ионы, которые образуют краснокирпичный хромат серебра(I) Ag₂CrO₄, более растворимый, чем галогениды серебра(I) (s_{Ag₂CrO₄} = $\sqrt[3]{K_s/4}$ = 6,5 · 10⁻⁵ моль/л, s_{AgCl} = 1,3 · 10⁻⁵ моль/л, s_{AgBr} = 7,2 · 10⁻⁷ моль/л). При титровании хромат серебра(I) не образуется, пока не будут оттитрованы галогенид-ионы. Важно правильно выбрать концентрацию хромат-ионов. Если она будет очень мала, потребуется слишком большой избыток ионов серебра(I) для образования наблюдаемого визуально осадка. При слишком большой концентрации ионов CrO₄²⁻ образование осадка начинается раньше, чем оттитруются галогенид-ионы. В пределах погрешности титрования ±0,1 % концентрацию ионов CrO₄²⁻ можно изменять от 1,1 · 10⁻⁴ до 0,35 моль/л (при C_{0,Cl⁻} = 0,1 моль/л).

При погрешности $-0,1\%$ имеем $[Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, следовательно

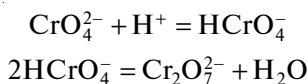
$$[Ag^+] = \frac{K_{s,AgCl}}{[Cl^-]} = 1,8 \cdot 10^{-6},$$

тогда

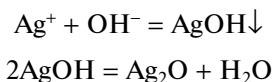
$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{s,Ag_2CrO_4}}{[Ag^+]^2} = 0,35 \text{ моль/л.}$$

При погрешности $+0,1\%$ имеем концентрацию $[Ag^+] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, следовательно $[CrO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. На практике обычно создают концентрации ионов CrO_4^{2-} , равную $0,005 - 0,01$ моль/л.

Титрование по методу Мора следует проводить в слабокислотной среде. В кислотной среде необходимо учитывать протолитическую реакцию

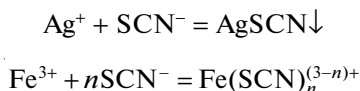


В щелочной среде следует иметь в виду возможность протекания реакций



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

Метод Фольгарда. Метод основан на титровании раствора, содержащего ионы 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^{3+} около $0,01$ моль/л. Титрование проводят в кислотной 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(I). После образования осадка оттитровывают избыток ионов Ag^+ стандартным раствором $KSCN$ в присутствии раствора хлорида железа(III). При образовании осадков менее растворимых, чем $AgSCN$, возможно непосредственное титрование избытка ионов Ag^+ над осадком, но при определении ионов Cl^- более растворимый $AgCl$ может частично перейти в $AgSCN$, поэтому его необходимо отделить фильтрованием или добавлением тяжелого органического растворителя, покрывающего осадок и предохраняющего его от контакта с раствором.

Метод Фаянса (титрование с адсорбционными индикаторами). В процессе титрования поверхность осадка приобретает некоторый заряд (см. правила адсорбции в подразд. 7.3.4). Например, при титровании галогенид-ионов раствором нитрата серебра(I) осадок $AgCl$ до точки эквивалентности заряжен отрицательно вследствие адсорбции собственных ионов Cl^- . После точки эквивалентности осадок перезаряжается и становится положительно заряженным из-за адсорб-

ции ионов Ag^+ . Если в растворе присутствуют заряженные ионы красителя, то они могут служить противоионами и придавать осадку окраску. Например, флуоресцеин — слабая органическая кислота желто-зеленого цвета — диссоциирует с образованием аниона, который адсорбируется на положительно заряженном осадке AgCl после точки эквивалентности. При адсорбции окраска красителя изменяется на розовую (возможно, из-за образования малорастворимого комплекса с ионами серебра(I)).

При титровании с адсорбционными индикаторами существенно значение pH, поскольку должна доминировать ионная форма индикатора. Поэтому при титровании в более кислотной среде следует использовать краситель с более сильными кислотными свойствами, например дихлорфлуоресцеин вместо флуоресцеина.

Необходимым условием применения адсорбционного индикатора является его способность служить противоионом, но не вытеснять первично-адсорбированный ион осадка. Однозарядные анионы замещают друг друга на поверхности галогенида серебра(I) в порядке, коррелирующем с поляризуемостью или с нуклеофильной способностью анионов (соблазнительно усмотреть связь с растворимостью солей серебра(I), но ее не существует). При pH 7 порядок замещения следующий: I^- , $\text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- >$ анион эозина $> \text{Cl}^-$, анион дихлорфлуоресцеина $> \text{CH}_3\text{COO}^- >$ анион флуоресцеина $> \text{NO}_3^-$, ClO_4^- .

Таким образом, при pH 7 анион будет служить индикатором, если он стоит в этом ряду правее определяемого иона. При титровании следует избегать больших концентраций электролита, поскольку последний может конкурировать с красителем.

Метод Гей-Люссака. Это самый старый метод, основанный на визуальном наблюдении просветления раствора в точке эквивалентности или равного помутнения при добавлении капли титранта и определяемого вещества к капле раствора вблизи точки эквивалентности (до и после нее). Метод имеет историческое значение, хотя он отличается высокой точностью, и с его помощью были определены атомные массы галогенов.

7.2.7.3. Погрешности осадительного титрования

При осадительном титровании возможны случайные и систематические погрешности. Случайные погрешности связаны с крутизной кривой титрования. Стандартное отклонение значения объема в точке эквивалентности тем меньше, чем больше крутизна, а следовательно, тем меньше, чем больше концентрация определяемых ионов и меньше растворимость образующегося осадка.

Систематическая погрешность связана с несовпадением точки эквивалентности и конечной точки титрования. Если образуется малорастворимое соединение типа АВ, то при недотитровании ($f < 1$) погрешность отрицательная, при перетитровании ($f > 1$) — положительная.

В конечной точке титрования концентрация иона (например, галогенида) складывается из концентрации недотитрованного (или перетитрованного) иона, т.е. $C_0(1 - f)$ (или $C_0(f - 1)$), концентрации ионов, поступающих за счет растворимости осадка AgX , которая равна $[\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}}$ (или $[\text{X}]_{\text{к.т.т}}$):

$$\begin{aligned} [\text{X}]_{\text{к.т.т}} &= C_0(1 - f) + [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}}, \\ [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}} &= C_0(f - 1) + [\text{X}]_{\text{к.т.т}}, \end{aligned} \quad (7.62)$$

где $C_0 = C_{0,\text{X}} = C_{0,\text{Ag}}$.

В то же время

$$[X]_{\text{к.т.т}} = K_{s, \text{AgX}} = [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}},$$

тогда

$$\Pi = 1 - f = \frac{[X]_{\text{к.т.т}} - [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}}}{C_0} = \frac{[X]_{\text{к.т.т}} - K_{s, \text{AgX}} / [X]_{\text{к.т.т}}}{C_0}, \quad (7.63)$$

$$\Pi = f - 1 = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}} - [X]_{\text{к.т.т}}}{C_0} = \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}} - K_{s, \text{AgX}} / [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}}}{C_0}. \quad (7.64)$$

Как видно, систематическая погрешность тем меньше, чем больше концентрация определяемого вещества и титранта и чем ближе конечная точка титрования к точке эквивалентности.

Для учета погрешности титрования рекомендуется проводить контрольный опыт; добавляют раствор нитрата серебра(I) к суспензии карбоната кальция в присутствии хромата до появления красной окраски. Найденный объем учитывают при вычислении результата.

Погрешность титрования по методу Фольгарда можно рассчитать по уравнению

$$\Pi = \frac{[\text{SCN}^-]_{\text{к.т.т}} - [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}}}{C_{0, \text{Ag}}}.$$

Концентрация тиоцианат-ионов в конечной точке титрования представляет собой сумму концентраций несвязанных тиоцианат-ионов и комплекса состава $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$:

$$[\text{SCN}^-]_{\text{к.т.т}} = [\text{SCN}^-] + [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}],$$

следовательно

$$\Pi = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] + K_s / [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}} - [\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}}}{C_{0, \text{Ag}}}.$$

Экспериментально установлено, что красную окраску комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ можно наблюдать при концентрации не менее $6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В точке эквивалентности при титровании, например, хлорид-ионов:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} = 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л.}$$

При условии, что $[\text{Ag}^+]_{\text{к.т.т}} = [\text{Ag}^+]_{\text{т.э}}$ и принимая $C_{0, \text{Ag}^+} = 0,1$ моль/л, получаем

$$\Pi = \frac{6,4 \cdot 10^{-6} + 0,3 \cdot 10^{-6} - 0,3 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 6,4 \cdot 10^{-5} (6,4 \cdot 10^{-3} \%).$$

7.3. Гравиметрические методы

7.3.1. Основы метода

Гравиметрический анализ заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании. Чаще всего такое выделение проводят осаждением. Реже определяемый компонент выделяют в виде летучего соединения (методы отгонки).

В ряде случаев гравиметрия — лучший способ решения аналитической задачи, например при анализе образцов с содержанием определяемого компонента более 0,1 %, особенно если требуется проанализировать ограниченное число проб. Погрешность определения не превышает 0,1 — 0,2 %. Гравиметрия — это абсолютный (безэталоный) метод.

Недостатками гравиметрических методов являются продолжительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность — реагенты-осадители за небольшим исключением редко бывают специфичными. Вследствие этого часто необходимо предварительное разделение компонентов пробы.

Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса.

Гравиметрическое определение обычно состоит из нескольких этапов.

1. Осаждение соединения, содержащего определяемый компонент. Это соединение называют *осаждаемой формой*.
2. Фильтрация полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости.
3. Промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности.
4. Высушивание при относительно низкой температуре для удаления воды или прокаливание при высокой температуре для превращения осадка в более подходящую для взвешивания форму (*гравиметрическую форму*).
5. Взвешивание гравиметрической формы.

Большинство аналитических методов использует зависимость между измеряемым физическим свойством y и количеством определяемого вещества (или его концентрацией), которая в идеальном случае (отнюдь не всегда) линейна:

$$y = kC,$$

где k — константа.

Обычно значение k находят эмпирически, измеряя сигнал y одного или более образцов с известной концентрацией. Из этого правила есть, по крайней мере, два исключения: гравиметрический и кулонометрический методы анализа. В гравиметрии k — это гравиметрический фактор F , который можно рассчитать непосредственно из известных констант. В общем случае имеем

$$F = \frac{a}{b} \frac{M_x}{M_{\text{грав}}},$$

где a , b — числа, необходимые для уравнивания числа молей определяемого вещества в числителе и знаменателе; M_x — молекулярная масса определяемого вещества; $M_{\text{грав}}$ — молекулярная масса гравиметрической формы (табл. 7.10).

К осадкам в гравиметрии предъявляют ряд довольно жестких требований.

Требования к осаждаемой форме. 1. В осадок должна выделяться только осаждаемая форма. Селективность осаждения достигается не только выбором селективного осадителя, но и регулированием pH раствора и применением веществ, маскирующих посторонние примеси.

2. Осадок должен быть практически нерастворимым. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно: его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} моль/л. При этом остаточное количество осаждаемого вещества находится за пределами точности взвешивания на аналитических весах 0,0002 г.

Гравиметрические факторы

Определяемое вещество	Гравиметрическая форма	F
Cl^-	AgCl	$M_{\text{Cl}^-} / M_{\text{AgCl}} = 0,2474$
Ba^{2+}	BaSO_4	$M_{\text{Ba}^{2+}} / M_{\text{BaSO}_4} = 0,5884$
SO_4^{2-}	BaSO_4	$M_{\text{SO}_4^{2-}} / M_{\text{BaSO}_4} = 0,4116$
S	BaSO_4	$M_{\text{S}} / M_{\text{BaSO}_4} = 0,1374$
Fe	Fe_2O_3	$2 M_{\text{Fe}} / M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994$
Fe_3O_4	Fe_2O_3	$2 M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} / (3 M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}) = 0,9666$
Mg^{2+}	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2 M_{\text{Mg}} / M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,2184$
MgO	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$2 M_{\text{MgO}} / M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,3622$
P_2O_5	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$M_{\text{P}_2\text{O}_5} / M_{\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 0,6378$
Ni^{2+}	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4^*$	$M_{\text{Ni}} / M_{\text{Ni(Dm)}_2} = 0,2032$

* Диметилглиоксимат никеля(II) (Ni(Dm)_2).

3. Осадок должен быть чистым, т.е. не должен содержать посторонние примеси. Крупнокристаллические осадки получают более чистыми, чем мелкокристаллические или аморфные, так как они захватывают меньше примесей.

Требования к гравиметрической форме. 1. Гравиметрическая форма должна быть стехиометрическим соединением известного состава.

2. Гравиметрическая форма должна быть устойчива: не должна окисляться кислородом воздуха, поглощать из воздуха влагу или углекислый газ.

3. Желательно, чтобы значение F было мало (для снижения относительной погрешности результата определения нужного компонента).

Для выполнения этих требований необходимо соблюдать условия, которые легко сформулировать, если разобраться в механизме образования осадка.

7.3.2. Образование осадка

При добавлении реагента-осадителя к раствору осаждаемого вещества образование твердой фазы происходит не сразу, а через определенный период. Даже если достигнуто произведение растворимости, т.е. содержание осаждаемого вещества равно растворимости или превышает ее, система остается гомогенной. Раствор, концентрация вещества в котором выше его растворимости, является *пересыщенным*. Такой раствор метастабилен, хотя и может существовать в отсутствие центров кристаллизации (которыми могут быть, например, пылинки) долгое время; его можно рассматривать как переходное состояние. Для пересыщенного раствора существует некоторая предельная концентрация, называемая *сверх-*

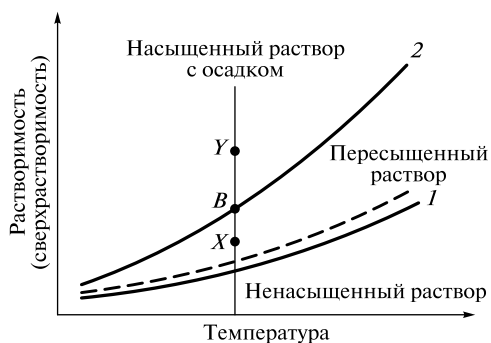


Рис. 7.23. Зависимость от температуры растворимости (1) и сверхрастворимости (2) кристаллического осадка типа $BaSO_4$. Пунктиром показана кривая сверхрастворимости скрытокристаллического (или аморфного) осадка типа $AgCl$

растворимостью, выше которой система становится неустойчивой, появляются мельчайшие твердые частицы — зародыши, и система из гомогенной становится гетерогенной.

Растворимость и сверхрастворимость зависят от температуры и природы вещества (рис. 7.23). В области ниже кривой 1 раствор ненасыщен, область между кривыми 1 и 2 является метастабильной, в области над кривой 2 образуются зародыши, которые растут по мере добавления к раствору осадителя. Если добавлять к раствору осаждаемого иона осадитель в количестве, не превышающем сверхрастворимость, то сначала осадок выделяться не будет, затем при достижении сверхрастворимости (точка B на кривой 2) образуются первые зародыши. Если далее добавлять осадитель в количестве, не превышающем сверхрастворимость (до концентрации, отвечающей точке X), новые зародыши не образуются, и осадитель тратится на рост уже имеющихся частиц. В этом случае следует ожидать образования крупнокристаллического осадка. В противном случае, если сверхрастворимость будет превышена сразу или будет постоянно превышать при добавлении осадителя (до концентрации, отвечающей точке Y), будут появляться все новые зародыши, в результате осадок будет мелкодисперсным.

Например, несмотря на близкую растворимость осадков $BaSO_4$ ($K_s = 1,3 \cdot 10^{-10}$) и $AgCl$ ($1,8 \cdot 10^{-10}$), сверхрастворимость $BaSO_4$ превышает растворимость в 30 раз, а $AgCl$ менее чем в 2 раза. Превысить сверхрастворимость $AgCl$ легче, чем $BaSO_4$, в результате осадок сульфата бария — кристаллический, хлорида серебра(I) — аморфный, состоящий из множества мелких частиц. Ясно, что сверхрастворимость малорастворимых осадков легко превысить, даже если она значительно отличается от растворимости и осадитель добавляют маленькими порциями.

Таким образом, дисперсность осадка определяется двумя процессами: образованием зародышей и ростом частиц. Скорость обоих процессов зависит от пересыщения.

Обозначим концентрацию растворенного вещества в какой-либо момент времени Q , растворимость в состоянии равновесия — S , тогда пересыщение равно $(Q - S)$. Удобнее оперировать относительным пересыщением $(Q - S)/S$. Скорость образования зародышей v_1 и скорость их роста v_2 зависят от относительного пересыщения следующим образом:

$$v_1 = k_1 \left(\frac{Q - S}{S} \right)^n, \quad v_2 = k_2 \frac{Q - S}{S},$$

где k_1, k_2 — константы (обычно $k_2 > k_1$); $n \approx 4$.

Очевидно, что при низком относительном пересыщении доминирует рост частиц, при высоком — образование новых центров кристаллизации (рис. 7.24).

Образование зародышей может быть спонтанным (гомогенная нуклеация) и индуцированным (гетерогенная нуклеация). При гомогенной нуклеации зародыш появляется в результате скопления около одного центра группы ионов или ионных пар (под действием химических сил). При гетерогенной нуклеации ионы собираются вокруг посторонней твердой частицы (затравки, например пылинки); при этом ионы (или ионные пары) диффундируют к поверхности затравки и адсорбируются на ней. На практике имеет место гетерогенная нуклеация, поскольку в растворе всегда достаточно посторонних твердых частиц. К сожалению, основные теоретические положения относятся к спонтанной нуклеации.

Рассмотрим образование зародышей с термодинамической и кинетической точки зрения. Зародыш — очень маленькая частица, поэтому большинство образующих его ионов находится на внешней части — гранях, ребрах, углах. Такие ионы обладают повышенной свободной энергией, так как силы, действующие со стороны свободных ионов, больше, чем со стороны растворителя. Зародыш с максимальным поверхностным натяжением называют *критическим*. В химической реакции он играет роль активированного комплекса. Все зародыши, не достигшие критического размера, распадаются, а достигшие его — растут. Процесс образования зародышей проходит индукционный период, продолжительность которого зависит от концентрации и природы ионов:

$$t = kC^n,$$

где $n = 2,5 - 9,0$.

Нет однозначного указания на размеры критического зародыша. Если руководствоваться термодинамическим подходом (исходя из значений поверхностного натяжения), он должен содержать около ста ионов. Если же исходить из прямой зависимости индукционного периода от скорости образования зародышей, то критический зародыш должен быть небольшим (от 2 до 9 ионов), например $(CaF_2)_3$, $(BaSO_4)_4$. И тот, и другой подходы основаны на допущениях, вряд ли приемлемых для окончательных выводов.

Рост частиц включает две стадии: диффузию вещества к поверхности частиц и кристаллизацию. Какая из этих стадий является лимитирующей, зависит от скорости осаждения и концентрации реагирующих ионов. При медленном осаждении скоростью лимитирующей стадией является кристаллизация, частица при этом окружена однородным слоем осаждающихся ионов и в результате получают кристаллы более или менее правильной формы. При высоких концентрациях ионов скоростью лимитирующей стадией может стать диффузия. Тогда подвод вещества к углам и ребрам будет больше, чем к граням. В результате получают нити, усы, дендриты, кристаллы неправильной формы с большой поверхностью.

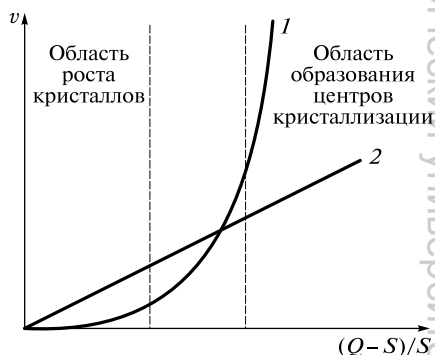


Рис. 7.24. Влияние относительного пересыщения $(Q - S)/S$ на скорость v образования новых центров кристаллизации (1) и скорость роста кристаллов (2)

К искажению правильной формы приводят также дефекты в кристаллах (трещины, винтовые дислокации и др.). На практике кристаллы всегда в той или иной степени несовершенны.

7.3.3. Коллоидное состояние

В процессе роста размер частиц изменяется. Частицы диаметром 10^{-9} — 10^{-6} см образуют коллоидную систему; таким образом, процесс образования осадка обязательно включает стадию коллоидообразования. Коллоидные системы бывают лиофобными и лиофильными.

Леофобные системы имеют малое сродство к растворителю и разрушаются под действием электролитов. Раствор лиофобного коллоида называют золею. Обычно это дисперсные системы неорганических веществ (золи серы, золота, сульфидов металлов). Осадки, получающиеся из зольей, содержат мало растворителя.

Леофильные системы, напротив, обладают высоким сродством к растворителю и мало чувствительны к электролитам, осадки сильно сольватированы. Такие системы обычно образуют органические вещества (белки, крахмал, желатин).

Свойства коллоидных систем определяются процессами на поверхности частиц: размеры частиц столь малы, а удельная поверхность (отношение общей площади поверхности к массе осадка) столь велика, что именно эти процессы, которыми можно пренебречь в крупнодисперсных системах, здесь выступают на первый план. Ионы на поверхности частиц обладают повышенной свободной энергией, что приводит к адсорбции ионов из раствора и образованию заряженных частиц. Одноименно заряженные частицы отталкиваются. Это и является одной из причин устойчивости коллоидного состояния. Например, в кубическом кристалле AgCl каждый ион серебра(I) внутри кристалла окружен шестью хлорид-ионами, на поверхности же кристалла (особенно на гранях и в углах) ионы имеют частичный остаточный нескомпенсированный заряд. Поэтому хотя в целом поверхность незаряжена, на ней локализованы положительные и отрицательные заряды.

Знак и величина заряда поверхности частицы сложным образом зависят от ряда факторов. Руководствуясь полуэмпирическими правилами (подробно см. подразд. 7.3.4), можно предсказать, какие ионы будут адсорбироваться предпочтительнее. Основное правило следующее: ионы, входящие в состав осадка, адсорбируются сильнее, чем посторонние ионы, а из двух собственных ионов адсорбируется тот, концентрация которого больше. Например, при осаждении AgCl добавлением NaCl к раствору AgNO_3 осадок сначала будет адсорбировать ионы серебра(I) (частицы приобретают положительный заряд), а затем при избытке NaCl — хлорид-ионы (частицы приобретают отрицательный заряд). Очевидно, что осаждение проходит через *изоэлектрическую точку*, в которой суммарный заряд частицы равен нулю. Эта точка, как правило, не совпадает с точкой, где реагенты добавлены в стехиометрических количествах: действительно, собственные ионы адсорбируются с разной силой. Например, осадок AgCl сильнее адсорбирует хлорид-ионы, и изоэлектрическая точка AgCl лежит при $p\text{Ag}^+ = 4,0$ и $p\text{Cl}^- = 5,7$.

Ионы, связанные непосредственно с поверхностью, образуют первичный адсорбционный слой; их называют *потенциалопределяющими ионами*. Поверхность имеет некоторый потенциал ϕ_0 , не поддающийся измерению. Под действием электростатических сил к первичному адсорбированному слою притягивается эквивалентное количество противоионов.

Противоионы не могут приблизиться к поверхности ближе, чем на определенное предельное расстояние δ , которое зависит от радиуса ионов. За предельным расстоянием плотный слой противоионов, соприкасающийся с поверхностью, переходит в диффузный слой. На расстоянии δ от поверхности потенциал ϕ_0 уменьшается до ϕ_δ , а за пределами расстояния δ в диффузном слое потенциал экспоненциально уменьшается до нуля (рис. 7.25). Поверхность, заряженная благодаря первично адсорбированному ионам, и слой противоионов составляют *двойной электрический слой*. В него входит также слой ориентированных молекул растворителя, который при движении частиц ведет себя так, как будто он является частью твердой фазы. На внешней границе слоя растворителя и всей массы раствора (*плоскости скольжения*) возникает потенциал, называемый *электрокинетическим потенциалом* (или ζ (дзета)-потенциалом), который можно измерить экспериментально (по скорости движения коллоидных частиц в электрическом поле).

Коллоидную частицу (например, частицу AgI в растворе AgNO_3) можно представить следующим образом:



Устойчивость коллоидной системы определяется толщиной двойного электрического слоя и ζ -потенциалом. Двойной электрический слой сжимается, а ζ -потенциал понижается (при этом понижается и устойчивость коллоидной системы) при увеличении концентрации электролита и заряда противоионов (рис. 7.26).

Протяженность диффузного слоя r также зависит от концентрации электролита в растворе: $r = k/\sqrt{C}$.

При уменьшении толщины двойного электрического слоя до некоторого значения, когда силы притяжения между частицами становятся больше сил отталкивания

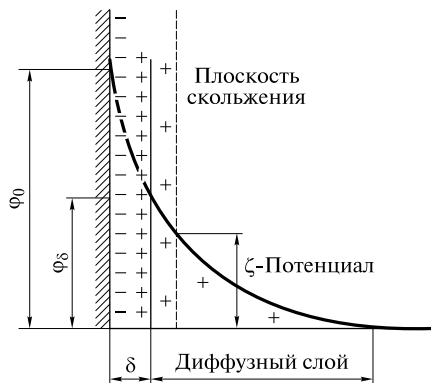


Рис. 7.25. Строение двойного электрического слоя мицеллы

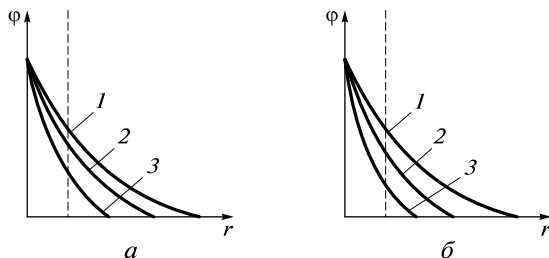


Рис. 7.26. Влияние концентрации (а) и заряда противоиона (б) на устойчивость коллоидной системы:

а — 1 — C_1 , 2 — C_2 , 3 — C_3 ($C_1 < C_2 < C_3$); б — $z = 1$ (1), 2 (2), 3 (3)

и противоионы преодолевают сольватный слой и нейтрализуют заряд поверхности, наступает *коагуляция* — агрегация частиц, оседающих под действием силы тяжести (седиментация).

Очевидно, что коагуляции способствует увеличение концентрации электролита, называемого *коагулянтом*, и заряда ионов, входящих в его состав, либо использование электролита, ионы которого способны к взаимодействию с адсорбированными ионами. Концентрацию электролита, при которой начинается коагуляция, называют *порогом коагуляции*. Порог коагуляции тем ниже, чем выше заряд ионов электролита и чем сильнее химическая связь между коагулянтом и адсорбированными ионами.

Например, порог коагуляции коллоида AgCl (в присутствии небольшого избытка ионов Cl^-) нитратом свинца(II) ниже, чем нитратом магния, несмотря на одинаковый заряд противоионов Pb^{2+} и Mg^{2+} , поскольку $\beta_{\text{PbCl}^+} \gg \beta_{\text{MgCl}^+}$.

Очевидно также, что увеличение температуры способствует коагуляции, поскольку увеличивается подвижность коллоидных частиц, уменьшается адсорбция ионов и молекул растворителя и, следовательно, снижается потенциал поверхности.

Представление о структуре двойного электрического слоя помогает понять различие в поведении лиофобных и лиофильных коллоидов: противоионам труднее преодолеть высокий электрокинетический потенциал лиофильных коллоидных частиц, отсюда их малая чувствительность к электролитам.

Процесс коагуляции обратим: при избытке потенциалопределяющих ионов или при недостатке противоионов скоагулировавший осадок снова переходит в коллоидное состояние (*пептизация*). Пептизация часто имеет место при промывании аморфных осадков водой. При этом увеличивается диффузный слой, и коллоидная частица переходит в раствор.

Процессы коллоидообразования особенно важны при получении аморфных осадков, которые фактически являются скоагулированными коллоидами.

7.3.4. Загрязнение осадка

Получить абсолютно чистый осадок невозможно. Посторонние вещества попадают в осадок в результате совместного осаждения, последующего осаждения и соосаждения.

При *совместном осаждении* одновременно превышаете произведение растворимости осаждаемого и постороннего соединений. Например, при pH 2—3 совместно осаждаются гидроксиды железа(III) и алюминия.

Последующее осаждение наблюдается, если осаждаемое и постороннее соединения имеют общий ион, но скорость образования осадка-примеси меньше. Тогда раствор после выпадения основного осадка остается пересыщенным относительно примеси. Твердые частицы осадка могут служить затравкой для примеси, и через какое-то время происходит последующее осаждение постороннего соединения. Классическим примером, очень важным в гравиметрическом анализе, является последующее осаждение оксалата магния MgC_2O_4 на осадке оксалата кальция $CaC_2O_4 \cdot nH_2O$. Оксалат магния проявляет склонность к образованию пересыщенного раствора, вероятно, вследствие довольно высокой растворимости, а также к комплексообразованию с избытком ионов $C_2O_4^{2-}$. Выпавшие частицы $CaC_2O_4 \cdot nH_2O$ служат зародышами для осадка MgC_2O_4 : на их поверхности адсорбируются оксалат-ионы, концентрация которых оказывается достаточной для превышения произведения растворимости MgC_2O_4 . В результате наблюдается замедленное осаждение оксалата магния.

При гравиметрических определениях совместное и последующее осаждение сводят к минимуму путем предварительного разделения и правильного выбора условий осаждения.

Основной причиной загрязнения является соосаждение.

Соосаждение — это загрязнение осадка веществами, которые в условиях осаждения определяемого компонента должны оставаться в растворе; другими словами, при соосаждении происходит захват примесей из раствора, ненасыщенного относительно их. Например, осадок $BaSO_4$, полученный при добавлении раствора $BaCl_2$ к раствору Na_2SO_4 , содержит примеси ионов, входящих в состав и осадителя, и осаждаемого вещества. Примеси могут оказаться на поверхности осадка (*адсорбция*) и внутри его (*абсорбция*).

Виды соосаждения. По механизму захвата посторонних веществ различают несколько видов соосаждения: адсорбция, окклюзия, образование твердого раствора (изоморфное соосаждение).

Адсорбция. Причиной адсорбции является нескомпенсированность заряда ионов на поверхности кристаллов. Количество адсорбция зависит: 1) от общей площади поверхности осадка; 2) концентрации загрязняющих веществ; 3) температуры. Как следует из данных рис. 7.27, при повышении температуры адсорбция a уменьшается, поскольку этот процесс изотермический.

Очевидно, что адсорбция — главный источник загрязнения мелкокристаллических и аморфных осадков. Существует ряд правил, определяющих, какие из ионов будут адсорбироваться предпочтительнее.

1. *Правило Панета — Фаянса — Хана:* из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который сильнее притягивается ионами кристалла. Сила ионного притяжения тем

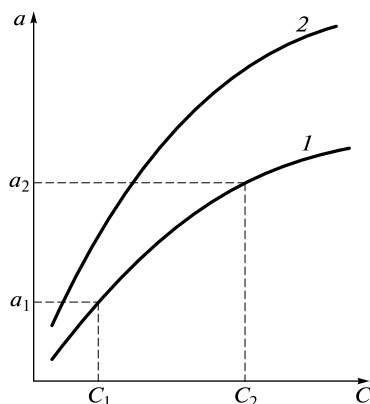


Рис. 7.27. Изотермы адсорбции при температуре 80 (1) и 20 (2) °C

больше, чем ниже растворимость соединения, образуемого этим ионом с ионом решетки, чем больше степень ковалентности связи, чем больше поляризуемость аниона и поляризирующая сила катиона. Сильнее всего притягиваются собственные ионы осадка. В результате поверхность частиц заряжается (положительно или отрицательно), и из раствора адсорбируются противоионы.

Например, на поверхности иодида серебра в присутствии нитрата серебра и ацетат-ионов адсорбируются ионы серебра, а в качестве противоионов — ацетат-ионы, поскольку растворимость ацетата серебра ниже, а степень ковалентности выше, чем нитрата серебра. Схематически запишем это так: $\text{AgI} \cdot \text{Ag}^+ \vdots \text{CH}_3\text{COO}^-$.

2. При прочих равных условиях преимущественно адсорбируются ионы, концентрация которых больше. При этом может оказаться, что посторонние ионы адсорбируются предпочтительнее собственных (специфическая адсорбция). Однако в гравиметрическом анализе всегда имеются в избытке ионы осадка: до осаждения — ионы осаждаемого вещества, после формирования осадка — ионы осадителя. Поэтому в первую очередь осадок адсорбирует собственные ионы, а какие именно, зависит от их концентрации.

3. Многочargedные ионы адсорбируются сильнее, чем однозарядные.

4. Преимущественно адсорбируются ионы примерно такого же размера, что и ионы решетки.

Адсорбция посторонних примесей может протекать по разным механизмам.

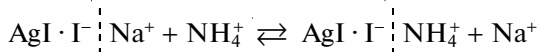
Адсорбция потенциалопределяющих (как правило, собственных) *ионов* подчиняется уравнению

$$\frac{a}{m} = k \ln \frac{C_i}{C_0},$$

где a — количество вещества адсорбированных ионов; m — масса осадка; k — константа; C_i — концентрация ионов в растворе; C_0 — концентрация ионов в изоэлектрической точке, т. е. при $a = 0$ (все массы и количества вещества должны быть выражены в одних единицах, например граммах или молях).

При *обменной адсорбции* — адсорбции в результате ионного обмена — первоначально адсорбированные противоионы могут замещаться на другие в соответствии с правилами, изложенными выше.

Например, в процессе осаждения иодида серебра избытком иодида натрия поверхность осадка загрязнена ионами натрия. При промывании раствором соли аммония ионы натрия могут заместиться на ионы аммония:



В этом случае константа равновесия равна

$$K = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{раствор}} [\text{NH}_4^+]_{\text{осадок}}}{[\text{Na}^+]_{\text{осадок}} [\text{NH}_4^+]_{\text{раствор}}}.$$

Очевидно, что чем больше концентрация ионов аммония в промывной жидкости, тем меньше концентрация ионов натрия в осадке; а ионы аммония улетучиваются при высушивании осадка.

Адсорбция молекул и ионных пар (*молекулярная адсорбция*) на однородной поверхности при образовании мономолекулярного слоя описывается *уравнением Ленгмюра*:

$$\frac{a}{m} = \frac{k_1 C}{1 + k_2 C},$$

где k_1, k_2 — коэффициенты.

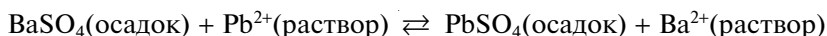
Графически это уравнение можно представить кривой, называемой *изотермой адсорбции Ленгмюра* (см. рис. 7.27).

Окклюзия. Захват посторонних ионов в процессе образования осадка называют *окклюзией*. Захват может осуществляться: 1) вследствие адсорбции ионов на поверхности растущих кристаллов по правилам, описанным выше: в процессе роста кристаллов примеси оказываются внутри осадка (*внутренняя адсорбция*); 2) в результате захвата маточного раствора, попадающего в трещины и полости в осадке (*инклюзия*). Окклюзия — основной вид загрязнения осадков. Очевидно, что вид и количество примесей в осадке будут зависеть от скорости его формирования и порядка сливания растворов. Например, сульфат бария можно получить, прибавляя раствор серной кислоты к раствору соли бария, и наоборот. В первом случае образующиеся кристаллы сульфата бария будут адсорбировать в процессе роста ионы Ba^{2+} и в качестве противоионов — ионы Cl^- , т.е. осадок будет преимущественно окклюдировать хлорид бария (возможна небольшая окклюзия и серной кислоты). Во втором случае кристаллы сульфата бария будут преимущественно адсорбировать ионы SO_4^{2-} и в качестве противоионов H_3O^+ . В этом случае осадок окклюдировать преимущественно серную кислоту (хотя возможна небольшая окклюзия и хлорида бария). Отсюда общее *правило окклюзии*: в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние анионы, если в растворе во время осаждения в избытке содержится осаждаемый катион; в осадке будут преобладать окклюдированные посторонние катионы, если в растворе при осаждении в избытке находится осаждаемый анион.

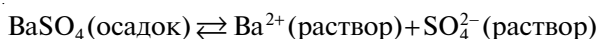
Образование твердых растворов (изоморфизм). Раствор одного твердого вещества в другом называют твердым. При образовании твердого раствора один из ионов замещается в кристаллической решетке другим ионом при условии, что заряд их одинаков, размеры близки (разница до 10 — 15 %), а строение кристаллической решетки (сингония) обоих соединений одинаково. Например, изоморфно соосаждаются тетрароданомеркуриаты Zn^{2+} ($r = 0,083$ нм), Co^{2+} ($r = 0,082$ нм), Cu^{2+} ($r = 0,080$ нм), Fe^{2+} ($r = 0,080$ нм) и Ni^{2+} ($r = 0,074$ нм). Поэтому при осаждении соединения $ZnHg(SCN)_4$ (белого цвета) в присутствии даже очень малых количеств этих ионов образуются смешанные кристаллы. Небольшая разница в размерах ионов приводит к деформации решетки и, как следствие, к изменению окраски осадка (осадок голубой в присутствии ионов Co^{2+} , фиолетовый — Cu^{2+} , серо-зеленый — Ni^{2+}), что используется для обнаружения ионов. Изоморфно соосаждаются сульфаты $BaSO_4$ и $RaSO_4$ ($r_{Ba^{2+}} = 0,143$ нм, $r_{Ra^{2+}} = 0,152$ нм).

Возможно также замещение пары ионов кристаллической решетки парой посторонних ионов, если их суммарные размеры близки, а сингония соединений одинакова. Типичным примером служит изоморфное соосаждение соединений $BaSO_4$ и $KMnO_4$, $BaSO_4$ и KBF_4 .

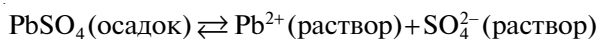
Количественно изоморфное осаждение описывается законами распределения. Между твердым раствором и жидкостью над ним устанавливается равновесие соединений. Например, при изоморфном соосаждении сульфатов бария и свинца(II) имеет место равновесие



которое можно представить в виде двух равновесий, при этом каждое характеризуется своей константой:



$$K_{s,\text{BaSO}_4} = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_4}};$$



$$K_{s,\text{PbSO}_4} = \frac{a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{PbSO}_4}}.$$

Эти константы равновесия являются произведениями растворимости, но активности твердых соединений BaSO_4 и PbSO_4 нельзя принять равными единице. Разделив одну константу на другую, получим

$$\frac{K_{s,\text{BaSO}_4}}{K_{s,\text{PbSO}_4}} = \frac{a_{\text{Ba}^{2+}} a_{\text{PbSO}_4}}{a_{\text{Pb}^{2+}} a_{\text{BaSO}_4}}.$$

Заменяя активности ионов в растворе концентрациями (примем $\gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 1$, $\gamma_{\text{Pb}^{2+}} = 1$) и учитывая, что отношение констант равновесия — величина постоянная, получаем

$$D = \frac{[\text{Ba}^{2+}] a_{\text{PbSO}_4}}{[\text{Pb}^{2+}] a_{\text{BaSO}_4}},$$

где D — коэффициент распределения.

В идеальном твердом растворе (при $\gamma = 1$), так же как и в жидком растворе, активность каждого компонента равна его мольной доле:

$$\alpha_{\text{BaSO}_4} = \frac{n_{\text{BaSO}_4}}{n_{\text{BaSO}_4} + n_{\text{PbSO}_4}}, \quad \alpha_{\text{PbSO}_4} = \frac{n_{\text{PbSO}_4}}{n_{\text{BaSO}_4} + n_{\text{PbSO}_4}},$$

где n_{BaSO_4} , n_{PbSO_4} — число молей соответствующего компонента.

Тогда получим

$$\frac{n_{\text{PbSO}_4}}{n_{\text{BaSO}_4}} = D \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]}.$$

В общем виде для ионов А (примесь) и В (основной), осаждаемых изоморфно в виде твердого раствора веществ АС и ВС, имеем

$$\frac{n_{\text{AC}}}{n_{\text{BC}}} = D \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}, \quad (7.65)$$

где n_{AC} , n_{BC} — число молей соответствующего вещества; $D = K_{s,\text{BC}}/K_{s,\text{AC}}$.

Соотношение (7.65) можно также выразить через концентрации ионов А и В в осадке и растворе

$$\frac{C_{0\text{A}} - [\text{A}]}{C_{0\text{B}} - [\text{B}]} = D \frac{[\text{A}]}{[\text{B}]}, \quad (7.66)$$

где C_{0A} , C_{0B} — начальная концентрация ионов А и В в растворе соответственно.

В зависимости от скорости получения осадков и значений D изоморфно соосажающаяся примесь может распределяться по основному осадку равномерно и неравномерно.

Если в процессе соосаждения после добавления каждой порции осадителя равновесие между осадком и раствором устанавливается быстро, то состав осадка более или менее однороден — примесь распределена по всему объему осадка равномерно (*гомогенное распределение*). Именно такой случай имеет место при изоморфном соосаждении примеси ионов свинца(II) с сульфатом бария. Уравнения (7.65), (7.66) описывают как раз гомогенное распределение примеси по осадку. Если перекристаллизация идет очень медленно, то состав каждой получившейся порции осадка остается таким, как в момент осаждения. Поскольку состав раствора в процессе осаждения изменяется, примесь распределяется в осадке неравномерно (*гетерогенное распределение*).

Гетерогенное распределение описывается следующим уравнением:

$$D \lg \frac{n_{0B} - n_{BC}}{n_{0B}} = \lg \frac{n_{0A} - n_{AC}}{n_{0A}}, \quad (7.67)$$

где n_{0A} , n_{0B} — исходное число молей веществ А и В в растворе.

Как видно из рис. 7.28, чем меньше значение D , тем меньше изоморфно соосажающейся примеси окажется в осадке. Напротив, для концентрирования примеси значение D должно быть больше единицы. Этот прием позволяет концентрировать ионы Ra^{2+} из очень разбавленных растворов на осадке $BaSO_4$.

Изоморфно замещаются также такие важные для гравиметрического анализа соединения, как фосфаты $MgNH_4PO_4$ и $MgKPO_4$, $MnNH_4PO_4$ и $ZnNH_4PO_4$, сульфаты $BaSO_4$ и $SrSO_4$.

Способы уменьшения соосаждения. Уменьшить адсорбцию можно путем увеличения среднего размера частиц, повышения температуры и промывания осадка. При этом можно использовать обменную адсорбцию, заменив адсорбированную нелетучую примесь на летучую. Например, при промывании осадка $AgCl$, загрязненного ионами Na^+ , азотной кислотой поверхность оказывается загрязненной летучей HCl . При выборе промывной жидкости следует принимать во внимание характер примесей и свойства осадка. Так, малорастворимый кристаллический осадок $BaSO_4$ обычно промывают водой. Сравнительно хорошо растворимые осадки промывают разбавленными растворами, содержащими ионы осадителя. Например, осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ промывают раствором оксалата аммония. Аморфные осадки, склонные к пептизации, следует промывать раствором летучего электролита. Например, гидроксиды железа(III) и алюминия промывают раствором NH_4NO_3 , к которому добавляют немного NH_3 (для поддержания нужно-

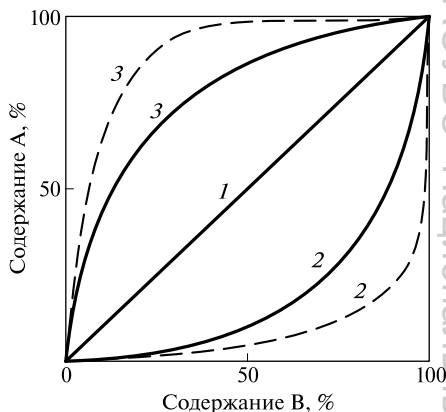


Рис. 7.28. Изоморфное соосаждение вещества А с веществом В при гомогенном (сплошные линии) и гетерогенном (пунктирные линии) распределении:

1 — $D = 1$; 2 — $D = 0,1$; 3 — $D = 10$

го значения рН). Для устранения адсорбции можно воспользоваться следующим приемом: добавлять осадитель до изоэлектрической точки, где адсорбция отсутствует (этот прием дает эффект, если эта точка отвечает избытку осадителя).

Для борьбы с окклюдируемыми примесями наиболее эффективным приемом является переосаждение. Осадок растворяют в подходящем растворителе (растворе кислоты и т. п.) и снова осаждают. Поскольку одной из причин окклюзии является адсорбция посторонних веществ в процессе роста, ясно, что количество примесей в повторно осажденном осадке будет меньше (см. рис. 7.28).

Осадок очищается также при старении; особенно эффективна самоочистка мелкодисперсных осадков.

От изоморфно соосажденных примесей освободиться переосаждением или промыванием не удается. Для снижения количества соосажденной примеси требуется несколько переосаждений, поэтому здесь нужны превентивные меры — изменение заряда или размера соосаждающегося иона, например комплексообразованием.

При осаждении органическими осадителями осадки получают, как правило, более чистыми, чем при использовании неорганических осадителей.

7.3.5. Старение осадка

После образования осадка с ним происходит ряд необратимых физико-химических процессов, приводящих к уменьшению энергии и структурным изменениям и называемых *старением осадка*. Важнейшими из этих процессов являются перекристаллизация первоначально образовавшихся частиц, переход метастабильных состояний в стабильные, термическое старение вследствие теплового движения ионов, химическое старение в результате изменения состава осадка. Все эти процессы играют важную роль при проведении гравиметрического анализа и в большинстве случаев благоприятно влияют на форму и чистоту осадков.

При *перекристаллизации* кристаллы растворяют и осаждают снова. Скорость перекристаллизации определяется соотношением скоростей обоих процессов, поэтому она зависит от природы осадка и условий осаждения. С ростом растворимости растет скорость всего процесса, следовательно подкисление маточного раствора и повышение температуры способствуют перекристаллизации. Более растворимые осадки перекристаллизуются быстрее, однако кинетический фактор может оказаться решающим. Например, бромид серебра перекристаллизуется очень быстро, а гидроксид железа(III) — месяцами, но в то же время сульфат бария, с растворимостью близкой к растворимости бромида серебра(I), перекристаллизуется гораздо медленнее AgBr , поскольку константа скорости растворения BaSO_4 меньше, чем AgBr .

Одним из процессов, протекающих при перекристаллизации, является *оствальдовское созревание* — перенос вещества от мелких частиц к крупным. Поверхностное натяжение мелких частиц больше, чем крупных, поэтому мелкие частицы растворяются, а крупные растут за их счет. Оствальдовское созревание характерно для веществ с высоким поверхностным натяжением (например, BaSO_4 , PbCrO_4).

При перекристаллизации структура кристалла совершенствуется, исправляются дефекты. Это приводит к понижению степени адсорбции и окклюзии, а в слу-

чае образования твердых растворов распределение примесей приближается к гомогенному. В результате перекристаллизации осадок очищается от посторонних ионов.

Термическое старение связано с колебанием ионов в решетке. Амплитуда колебаний увеличивается при повышении температуры. При этом ионы, которые при осаждении по каким-либо причинам не встали на положенное им место, могут занять его и остаться там, поскольку оно отвечает минимуму свободной энергии; примеси выталкиваются и, если они летучи, удаляются. Наиболее эффективно термическое старение при температуре в два раза меньшей температуры плавления. Для ряда веществ, например для бромида серебра, скорость термического старения значительна даже при комнатной температуре.

Особый случай термического старения наблюдается для оксалата кальция, который при комнатной температуре осаждается в виде смеси дигидрата и тригидрата. При нагревании эти продукты становятся метастабильными по отношению к моногидрату. В результате превращения метастабильных модификаций в устойчивую форму — моногидрат — соосажденные примеси при нагревании в основном удаляются.

При *химическом старении* осадок может перейти в другую кристаллическую модификацию или полимеризоваться. Один из видов химического старения наблюдается в случае осадков гидратированных оксидов. Например, рентгенографическое исследование аморфного осадка гидратированного оксида алюминия, полученного при комнатной температуре, обнаруживает структуру бёмита — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При старении бёмит превращается в байерит — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — метастабильный гидрат, который очень медленно переходит в стабильную форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (гиббсит). Наконец, при высоких температурах образуется негигроскопичный продукт алунд — $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

7.3.6. Условия получения осадков

Успех гравиметрического определения зависит от формы осадка и размера его частиц; последние в свою очередь зависят от природы соединения и условий формирования осадка. Очевидно, в случае соединений, обладающих не слишком низкой растворимостью (BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ионы которых сравнительно мало гидратированы, можно ожидать получения кристаллического осадка.

Условия получения кристаллических осадков. Условия формирования крупных чистых кристаллов вытекают из механизмов образования и загрязнения осадков, рассмотренных нами выше.

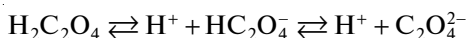
1. Нужно снизить относительное пересыщение.
2. Следует избегать попадания затравок, вызывающих индуцированную нуклеацию.
3. Необходимо замедлять осаждение.
4. Следует оставлять осадок под маточным раствором для старения.

Чтобы снизить относительное пересыщение, осаждение следует вести при высокой температуре (см. рис. 7.23), концентрацию ионов нужно уменьшать, а растворимость в процессе осаждения увеличивать. Чтобы не превысить сверхрастворимость, нужно добавлять осадитель маленькими порциями при интенсивном перемешивании во избежание местного пересыщения. Вспомним, что рас-

творимость зависит от температуры, ионной силы, а для соединений, в состав которых входит ион-основание, — и от pH раствора.

Таким образом, сформулируем условия, обеспечивающие получение кристаллических осадков: следует медленно добавлять при интенсивном перемешивании к горячему разбавленному (при необходимости подкисленному) раствору осаждаемого вещества разбавленный раствор осадителя.

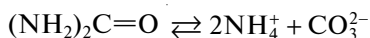
В каждом конкретном случае методика осаждения может варьировать (при соблюдении основных условий). Например, осадок $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ получают на холоду из-за его сравнительно высокой растворимости ($K_s \sim 10^{-12}$). При осаждении сульфата бария раствор подкисляют соляной кислотой. При этом сульфат-ионы частично связываются в гидросульфат-ионы, что увеличивает растворимость почти вдвое. Осадок $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ при определении кальция получают добавлением аммиака к кислому (pH ~ 4) раствору, содержащему оксалат аммония. В таком растворе оксалат существует в основном в виде $H_2C_2O_4$ и $HC_2O_4^-$. При медленном добавлении аммиака равновесие



медленно смещается вправо и осадок получается крупнокристаллическим. В присутствии ионов магния осадок не следует оставлять под маточным раствором во избежание последующего осаждения.

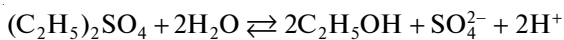
Очень важно уметь замедлять осаждение. Особенно медленное поступление ионов обеспечивается приемом, называемым осаждением из гомогенного раствора, или методом возникающих реагентов. Гомогенное осаждение осуществляют несколькими способами: регулированием pH, генерированием анионов или катионов осадителя, синтезом реагентов, испарением растворителя.

В качестве типичного примера первого способа приведем осаждение оксалата кальция мочевиной при гравиметрическом определении кальция. Мочевина настолько слабое основание, что добавление ее мало влияет на pH, но при нагревании до 85—100 °C она гидролизуется:



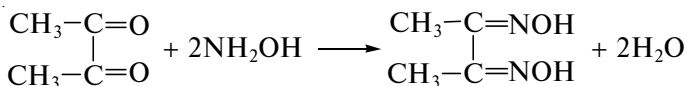
Получающиеся карбонат-ионы могут реагировать с ионами гидроксония, гидрооксалат-ионами и другими кислотами.

Генерирование сульфат-ионов при гидролизе диэтилсульфата



приводит к гомогенному осаждению сульфата бария. Фосфат-ионы генерируются при гидролизе триэтилфосфата, оксалат-ионы — при гидролизе метилоксалата.

Диметилглиоксиматы ионов металлов можно осадить из гомогенных растворов, при этом диметилглиоксим образуется непосредственно в процессе осаждения. При добавлении диацетила и гидроксилamina к раствору, содержащему ионы никеля(II), происходит реакция, скорость которой зависит от pH:



Образующийся диметилглиоксим реагирует с ионами никеля(II).

Добавление органических растворителей иногда приводит к полному растворению осадков, особенно осадков малорастворимых соединений с органическими лигандами. Медленным испарением растворителя можно регулировать протекание реакции осаждения. Этот прием используют при осаждении гидроксихинолинов металлов из водно-ацетоновых растворов.

Условия получения аморфных осадков. Если растворимость соединения мала, ионы сильно гидратированы, а связь в молекуле осаждаемого соединения ковалентная или малополярная, то осадок получается скрытокристаллическим или аморфным. В этом случае для получения легко фильтруемого чистого осадка следует соблюдать ряд условий.

1. Проводить осаждение из горячего раствора при перемешивании в присутствии электролита в количестве, достаточном для коагуляции осадка.

2. Оставить скоагулированный осадок не более чем на один-два часа в горячем маточном растворе. При этом, вероятно, удаляется слабо связанная вода и в результате осадок становится более плотным.

Так же как и при получении кристаллического осадка, можно использовать осаждение из гомогенного раствора. Например, регулировать pH при осаждении гидроксидов железа(III) и алюминия можно, используя мочевины, а также слабые основания типа формиат-ионов, сукцинат-ионов и т. п.

7.3.7. Применение гравиметрических методов

Определение неорганических веществ. Гравиметрически можно определять большинство неорганических катионов, анионов, нейтральных соединений типа I_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 . Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты (табл. 7.11, 7.12). Последние, как правило, более селективны. Осадки

Таблица 7.11

Неорганические осадители

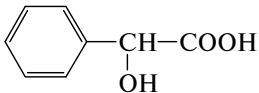
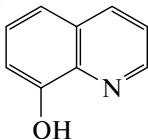
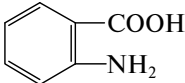
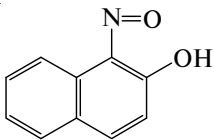
Осадитель	Определяемое вещество	Осаждаемая форма	Гравиметрическая форма
NH_3 (водный раствор)	Al(III), Fe(III), Sc(III), Sn(IV)	$M_nO_m \cdot xH_2O$	M_nO_m
H_2SO_4	Ba(II), Pb(II), Sr(II)	MSO_4	MSO_4
HCl	Ag(I)	AgCl	AgCl
HNO_3	Sn(IV)	$SnO_2 \cdot xH_2O$	SnO_2
$(NH_4)_2C_2O_4$	Ca(II), Th(IV)	$CaC_2O_4 \cdot H_2O$ $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	CaO ThO ₂
$(NH_4)_2HPO_4$	Mg(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Bi(III)	$MNH_4PO_4 \cdot xH_2O$ BiPO ₄	$M_2P_2O_7$ BiPO ₄
$BaCl_2$	SO_4^{2-}	BaSO ₄	BaSO ₄
$MgCl_2$ (NH_3 , NH_4Cl)	PO_4^{3-}	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$Mg_2P_2O_7$

соединений с органическими реагентами легко фильтруются и очищаются при промывании. Гравиметрические факторы обычно малы, поскольку органические молекулы имеют большую молекулярную массу.

Эти осадки негигроскопичны. Наиболее эффективны хелатообразующие реагенты. Используя маскирование (например, с помощью ЭДТА или тартрат-ионов) и изменяя pH, можно добиться высокой селективности. Ионные ассоциаты, полученные при взаимодействии объемных органических катионов и анионов с неорганическими объемными ионами, как правило, малорастворимы, что используют в анализе, например, для определения золота в виде тетрагидроаурата(III) тетраметиламмония, для определения сульфата в виде сульфата бензидиния, нитрата в виде нитрата нитрония, калия в виде тетрафенилбората или дипикриламмината калия.

Таблица 7.12

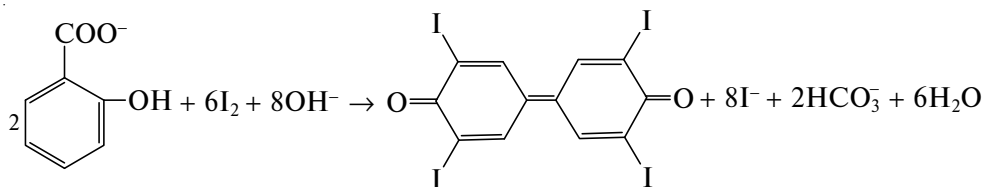
Органические осадители

Осадитель	Формула осадителя	Определяемые элементы
DL-Миндальная кислота		Zr, Hf
Щавелевая кислота	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Ca
8-Гидроксихинолин		Mg, Zn, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Pd, Al, Fe, In, Bi
2-Аминобензойная (антраниловая) кислота		Zn, Pb, Cd
1-Нитрозо-2-нафтол (реагент Ильинского)		Co, Cu, Pd
Диметилглиоксим (реагент Чугаева)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{HO}-\text{N} \quad \text{N}-\text{OH} \end{array}$	Ni, Pd
Диэтилдитиокарбаминат натрия	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ // \\ \text{SNa} \end{array}$	Многие металлы (кислотная среда)
Тетрафенилборат натрия	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$	K, Rb, Cs, Tl, Ag, ионы NH_4^+

**Гравиметрические методы определения функциональных групп
в ароматических соединениях**

Группа	Реакция	Гравиметрическая форма
Карбонильная	$C_6H_5CHO \xrightarrow[\text{хинолин}]{230^\circ C} CO_2 + C_6H_6$	CO ₂
Метоксигруппа, этоксигруппа	1. $ROCH_3 + HI \rightarrow ROH + CH_3I$ $RCOOCH_3 + HI \rightarrow RCOOH + CH_3I$ $ROC_2H_5 + HI \rightarrow ROH + C_2H_5I$ 2. Отгонка CH ₃ I (C ₂ H ₅ I) 3. $CH_3I + Ag^+ + H_2O \rightarrow AgI \downarrow + CH_3OH$	AgI
Нитрогруппа	$C_6H_5NO_2 + \frac{3}{2}Sn + 6H^+ \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5NH_2 + \frac{3}{2}Sn^{4+} + 2H_2O$	Sn (по потере)
Азогруппа	$R-N=N-R' + 2Cu + 4H^+ \rightarrow$ $\rightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$	Cu (по потере)
Сульфогруппа	$RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \rightarrow$ $\rightarrow ROH + BaSO_4 \downarrow + N_2 + 2H^+$	BaSO ₄

Определение органических соединений. Гравиметрия имеет ограниченное применение в аналитической химии органических веществ. Однако описан ряд избирательных реакций на некоторые функциональные группы (табл. 7.13). Иногда проводят различные предварительные операции. Например, салициловую кислоту определяют по реакции с иодом:



Желтый осадок тетраиодфениленхинона отфильтровывают, высушивают и взвешивают. Этим методом можно определить ацетилсалициловую кислоту (аспирин) после ее гидролиза до салициловой кислоты.

Никотин в ядохимикатах определяют осаждением с кремневольфрамовой кислотой. Органические соединения, содержащие фосфатную группу, можно определить осаждением в виде их солей с ионами бария.

7.3.8. Методы отгонки

В методах отгонки определяемая часть анализируемого объекта должна быть летучей или превращаться в летучее соединение по той или иной химической реакции. Методы отгонки подразделяют на прямые и косвенные.

Примером прямых методов может служить определение оксида углерода(IV) в карбонатных породах. В этом случае навеску образца обрабатывают кислотой. Выделившийся CO_2 отгоняют в предварительно взвешенный сосуд, содержащий поглотитель (натронную известь — смесь NaOH и CaO или аскарит — асбест, пропитанный NaOH). По увеличению массы сосуда судят о содержании CO_2 в анализируемом образце.

В косвенных методах о количестве летучего компонента судят по убыли массы навески анализируемого вещества. Этим методом часто определяют содержание воды. Для этого навеску анализируемого образца высушивают при определенной температуре и по убыли массы судят о содержании воды. Естественно, что в анализируемом веществе должны отсутствовать другие летучие при данной температуре компоненты. Методы отгонки не универсальны и малочисленны.

7.4. Кинетические методы анализа

Основные понятия. Кинетические методы основаны на использовании зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, а в случае каталитических реакций и от концентрации катализатора:

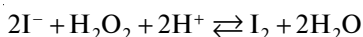
$$v = k C_A^m C_B^n C_K, \quad (7.68)$$

где k — константа скорости реакции; C_A , C_B , C_K — концентрации реагирующих веществ А и В и катализатора К соответственно; m , n — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Аналитическим сигналом в кинетических методах является скорость процесса или пропорциональная ей величина.

Реакцию, лежащую в основе определения вещества кинетическим методом, называют *индикаторной*. Вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости индикаторного процесса, называют *индикаторным*.

Так, в кинетических методах в качестве индикаторной применяют реакцию



Индикаторным веществом при этом может быть пероксид водорода или иод. Для наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества во времени можно применять разные методы. При использовании указанной выше индикаторной реакции за изменением во времени концентрации пероксида водорода наблюдают титриметрическим методом, за изменением концентрации иода — спектрофотометрическим, фиксируя изменение содержания иодкрахмального комплекса.

К индикаторной реакции предъявляют ряд требований.

1. За время наблюдения концентрация определяемого компонента не должна изменяться. Катализатор, как известно, не расходуется в процессе реакции. Если определяемым является одно из реагирующих веществ, то с достаточной точностью его можно определить в начальный период реакции, когда его концентрация изменилась не более чем на 5 %.

2. Необходимо наличие быстрого, простого и доступного метода наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества во времени.

3. Скорость индикаторной реакции должна отвечать определенному интервалу. Оптимальное время наблюдения за скоростью индикаторного процесса 5—

15 мин. Очень медленные реакции нецелесообразно использовать, так как увеличивается время анализа; очень быстрые реакции требуют специальных методов измерения скорости процесса. Однако с развитием методов изучения быстрых процессов все чаще используют индикаторные реакции, протекающие с большой скоростью ($\tau_{1/2} < 10$ с).

Способы определения концентрации. Рассмотрим способы определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений. Если текущую концентрацию индикаторного вещества — продукта реакции С обозначить буквой X , то скорость реакции можно выразить таким образом:

$$\frac{dX}{dt} = kC_A^m C_B^n. \quad (7.69)$$

В самом простом случае (например, при начальной скорости, т. е. на начальной стадии реакции) не только концентрация определяемого вещества (пусть это будет вещество В), но и концентрация вещества А могут практически не изменяться за время наблюдения за скоростью процесса. Тогда, проинтегрировав уравнение (7.69), получим

$$X = kC_A^m C_B^n t. \quad (7.70)$$

Вариант кинетического метода, основанный на использовании уравнения (7.70) линейной зависимости концентрации индикаторного вещества от времени, называют *дифференциальным*. Если концентрация хотя бы одного из реагирующих веществ во время наблюдения за скоростью реакции заметно (более чем на 10 %) меняется, то между концентрацией индикаторного вещества и временем существует более сложная (например, логарифмическая, обратная и т. д.) зависимость. Такой вариант кинетического метода называют *интегральным*. Поскольку для расчета неизвестной концентрации определяемого соединения удобно использовать прямолинейные участки кинетических кривых, в случае интегрального варианта часто строят зависимости «концентрация индикаторного вещества — время» в полулогарифмических, обратных или других координатах. Характер кинетических кривых, а следовательно, и использование дифференциального или интегрального варианта кинетических методов анализа определяется типом индикаторной реакции, ее механизмом.

Существует три основных способа определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений: способ тангенсов, способ фиксированного времени и способ фиксированной концентрации.

Способ тангенсов предусматривает построение кинетических кривых при известных концентрациях $C_1 - C_3$ определяемого вещества (рис. 7.29, а). Тангенс угла наклона $\text{tg}\alpha$ кинетической кривой характеризует при этом скорость индикаторной реакции и зависит от концентрации определяемого вещества (см. уравнение (7.70)). Затем строят градуировочный график в координатах « $\text{tg}\alpha$ — концентрация определяемого соединения».

Способ фиксированного времени заключается в следующем: при строго фиксированном времени t^* протекания реакции определяют концентрацию индикаторного вещества в пробах, содержащих определяемое соединение в разных известных концентрациях $C_1 - C_3$. Градуировочный график строят в координатах «концентрация индикаторного вещества, определенная при фиксированном времени t^* , — концентрация определяемого соединения» (рис. 7.29, б). Часто при использовании способа фиксированного времени индикаторную реакцию оста-

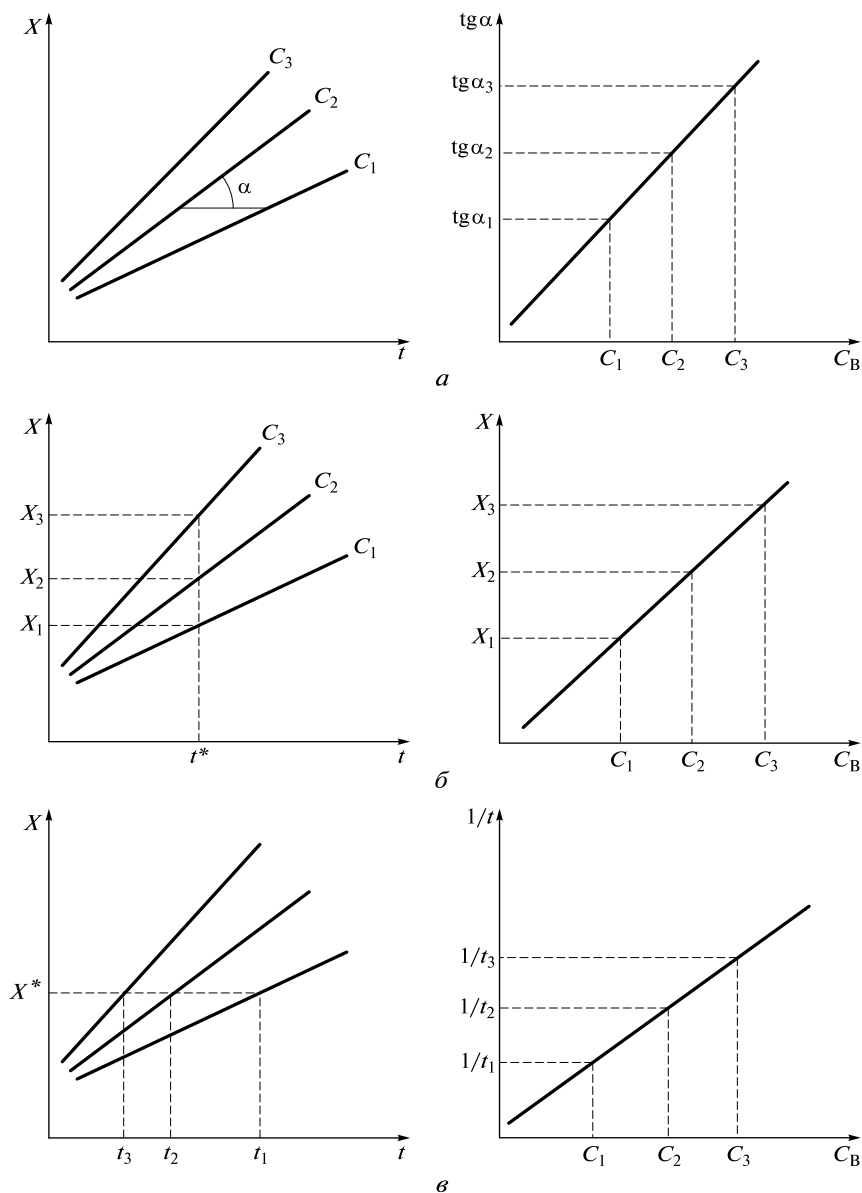


Рис. 7.29. Способы определения концентрации по данным кинетических измерений: *a* — способ тангенсов; *б* — способ фиксированного времени; *в* — способ фиксированной концентрации (X — концентрация индикаторного вещества; t — время; $C_1 < C_2 < C_3$ — концентрации определяемого соединения В)

навливают через определенный промежуток времени резким охлаждением, изменением кислотности раствора, добавлением вещества — ингибитора или каким-либо другим способом.

Согласно *способу фиксированной концентрации* в отдельных пробах, содержащих определяемое соединение в известной концентрации, проводят индика-

торную реакцию до строго фиксированной концентрации индикаторного вещества X^* . Градуировочный график строят в координатах «величина, обратная времени достижения фиксированной концентрации, — концентрация определяемого соединения» (рис. 7.29, в).

Все три описанных способа были рассмотрены для дифференциального варианта кинетических методов. В интегральном варианте все способы определения неизвестной концентрации вещества аналогичны, лишь между концентрацией индикаторного вещества и временем реакции существует более сложная функциональная зависимость. Напомним, что в этом случае находят функции концентрации индикаторного вещества, нелинейно изменяющейся во времени (логарифмическую, обратную и т. д.).

Чаще всего применяют способ тангенсов как наиболее точный (используют большое число экспериментальных данных) и универсальный (применим, например, для реакций с индукционным периодом). Реже применяют способы фиксированного времени и фиксированной концентрации, хотя они более просты и менее трудоемки. Способ фиксированной концентрации используют обычно при автоматизации химического анализа, способ фиксированного времени — при проведении серийных анализов.

В специальной литературе рассмотрены и другие способы определения неизвестной концентрации вещества по данным кинетических измерений (метод непосредственного дифференцирования, метод добавок, метод одновременного компарирования и т. д.). Однако все эти способы являются модификацией тех трех способов, которые описаны выше.

Как отмечалось, изменение концентрации индикаторного вещества во времени можно фиксировать любым методом и при построении кинетических кривых вместо концентрации образующегося продукта X можно использовать пропорциональную ей величину — оптическую плотность, силу тока, потенциал системы и т. д. Чаще всего для наблюдения за скоростью индикаторного процесса используют спектрофотометрические и люминесцентные методы, реже — электрохимические, термометрические и титриметрические методы.

Характеристики кинетических методов. Аналитические характеристики кинетических методов нужно рассматривать отдельно для каталитического и некаталитического вариантов. Если определяемым является одно из реагирующих веществ индикаторной реакции, то это — *некаталитический кинетический метод*. Если определяют катализатор или соединения, взаимодействующие с катализатором, то это — *каталитический кинетический метод*, часто называемый просто *каталитическим методом*. Так, упомянутую выше индикаторную реакцию окисления иодид-ионов пероксидом водорода используют в некаталитическом методе для определения H_2O_2 , а в каталитическом — для определения ионов металлов Cu, W, Mo, Nb, Ta, катализирующих данный процесс.

Вещества, взаимодействующие с катализатором, обычно меняют его каталитическую активность, увеличивая ее (*активаторы*) или уменьшая (*ингибиторы*).

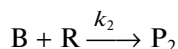
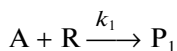
Аналитические характеристики некаталитического и каталитического кинетических методов различны (табл. 7.14).

Некаталитический метод. Этот метод не отличается высокой чувствительностью — чувствительность его определяется, как правило, методом, выбранным для наблюдения за скоростью индикаторного процесса, но он селективен, позволяет часто определять близкие по свойствам вещества в смесях без предварительного разделения. Например, если два сходных по химическим свойствам соеди-

**Характеристики каталитического и некаталитического
кинетических методов анализа**

Характеристика	Каталитический метод	Некаталитический метод
Минимально определяемые концентрации	$10^{-6} - 10^{-5}$ мкг/мл ($10^{-12} - 10^{-10}$ моль/л)	$10^{-2} - 10^{-1}$ мкг/мл ($10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л)
Селективность	Как правило, необходимо предварительное отделение катализатора от веществ, влияющих на скорость реакции	Позволяет определить индивидуальное вещество в смеси близких по свойствам соединений без предварительного разделения
Типы наиболее часто используемых индикаторных реакций	Каталитические окислительно-восстановительные реакции; реакции, в результате которых появляются каталитические полярографические токи; ферментативные процессы	Реакции превращения органических соединений; ферментативные процессы; реакции замещения во внутренней сфере комплексных соединений, в том числе быстрые реакции
Обычно используемые методы наблюдения за изменением концентрации индикаторного вещества	Любые быстрые и точные инструментальные методы, чаще всего оптические и электрохимические	Любые быстрые и точные инструментальные методы, чаще всего оптические и электрохимические. В случае быстрых реакций — струйные и релаксационные методы с оптической регистрацией
Определяемые вещества	Катализаторы гомогенных процессов: ионы металлов (чаще всего переходных), органические соединения. Органические соединения — активаторы и ингибиторы	Органические соединения; компоненты смеси близких по свойствам элементов (редкоземельные элементы, щелочноземельные, платиновые металлы)

нения А и В реагируют с одним и тем же реагентом R, образуя соответственно продукты P₁ и P₂:



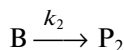
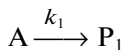
то при условии, что $k_1/k_2 \geq 500$, в начальный период реакции можно определять вещество А на фоне В с погрешностью $\leq 1\%$. Таким образом, чтобы определить один из компонентов смеси с достаточной точностью, необходимо относительно большое различие в константах скоростей реакций этих компонентов с одним и тем же реагентом. Добиться этого можно, варьируя температуру системы, подбирая соответствующие растворители и т. д.

Если константы скоростей реакций близких по свойствам компонентов смеси с реагентом мало отличаются друг от друга, а увеличить различие до предела,

позволяющего пренебречь более быстро или более медленно протекающей реакцией, не удастся, то используют специальные расчетные методы.

Рассмотрим один из наиболее простых — *метод логарифмической экстраполяции*.

Если взять избыток реагента R по отношению к компонентам A и B, то реакции веществ A и B с реагентом R будут псевдопервого порядка:



Тогда концентрация вещества $[A]_t$ и $[B]_t$ в каждый момент времени t может быть выражена следующим образом:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-k_1 t},$$

$$[B]_t = [B]_0 e^{-k_2 t},$$

где $[A]_0$, $[B]_0$ — начальные концентрации веществ A и B.

Суммарное содержание компонентов A и B в каждый момент времени t равно

$$[A]_t + [B]_t = [A]_0 e^{-k_1 t} + [B]_0 e^{-k_2 t}. \quad (7.71)$$

Если скорость реакции компонента A с реагентом R больше скорости реакции с ним компонента B, то в какой-то момент времени $[A]_t \cong 0$ и членом $[A]_0 e^{-k_1 t}$ можно пренебречь по сравнению с членом $[B]_0 e^{-k_2 t}$. Тогда, логарифмируя уравнение (7.71), имеем

$$\ln\{[A]_t + [B]_t\} = -k_2 t + \ln[B]_0. \quad (7.72)$$

График зависимости $\ln\{[A]_t + [B]_t\}$ от времени (рис. 7.30) позволяет определить начальную концентрацию $[B]_0$ в смеси. Значение $[A]_0$ находят, вычитая концентрацию $[B]_0$ из общей начальной концентрации смеси, определенной независимым методом. Если в результате взаимодействия компонентов A и B вместо продуктов P_1 и P_2 образуется один и тот же продукт P, то на оси ординат вместо величины $\ln\{[A]_t + [B]_t\}$ можно откладывать равную ей величину $\ln\{[P]_\infty - [P]_t\}$, где $[P]_\infty$, $[P]_t$ — концентрация продукта после завершения реакции и в текущий момент времени соответственно. Концентрацию $[A]_0$ в случае, если на конечных стадиях механизм реакции не меняется, можно определить, зная концентрации $[B]_0$ и $[P]_\infty$.

В специальной литературе описаны и другие методы определения компонентов в смеси близких по химическим свойствам соединений некаталитическим кинетическим методом. Эти методы применяют при анализе смесей органических соединений (спиртов, сахаров, аминов) и смесей таких близких по свойствам ионов металлов, как щелочноземельные и редкоземельные элементы.

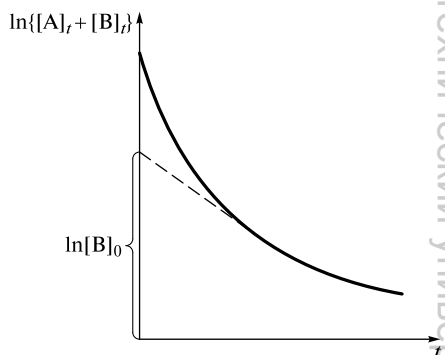


Рис. 7.30. Метод логарифмической экстраполяции для смеси веществ A и B

Каталитический метод. Данный метод анализа отличается высокой чувствительностью. Представим кинетическое уравнение (7.68) в виде

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = k C_A^m C_B^n C_K \quad (7.73)$$

и преобразуем следующим образом:

$$C_K = \frac{\Delta X}{k \Delta t C_A^m C_B^n} \quad (7.74)$$

Подставим средние, наиболее часто используемые значения входящих в него величин: $\Delta t = 10$ мин; концентрации реагирующих веществ 1 моль/л; $k = 10^8$ (время выражено в минутах); $\Delta X = 10^{-7}$ моль/л (как минимально определяемую спектрофотометрическим методом концентрацию индикаторного вещества). В результате получим $C_K \sim 10^{-16}$ моль/л или 10^{-11} мкг/мл (для соединений молекулярной массы порядка 100). Конечно, такие концентрации вещества не могут быть определены каталитическим методом, так как одновременно с индикаторной каталитической реакцией протекают каталитические и некаталитические реакции, обусловленные присутствием примесей в реактивах и воде или другом растворителе. Последние создают «фон», колебания которого ограничивают предел обнаружения катализатора. Повысить реальную чувствительность каталитического метода можно, прежде всего, увеличив значение k (см. уравнение (7.74)), применяя активаторы, меняя растворитель, температуру или уменьшая значения ΔX при использовании более чувствительных методов наблюдения за скоростью реакции. Чувствительность определения многих неорганических веществ каталитическим методом (см. табл. 7.14) сравнима с чувствительностью масс-спектрального и активационного методов анализа, органических — с чувствительностью некоторых вариантов хроматографии. В отдельных случаях (например, при определении серебра, хрома, кобальта) каталитический метод — наиболее чувствительный из всех известных методов анализа. Отметим при этом, что преимущество каталитического метода заключается в сочетании высокой чувствительности с простотой аппаратного оформления и методики проведения анализа.

Каталитический метод в отличие от некаталитического неселективен. Можно, варьируя условия проведения реакции (концентрацию реагентов, pH, природу растворителя), используя активаторы и различные маскирующие вещества, добиться того, что катализировать индикаторную реакцию будет только одно соединение — определяемый компонент. Однако и в этом случае многие вещества, взаимодействующие с катализатором или другими компонентами реакции, могут заметно менять скорость процесса и тем самым мешать проведению анализа. При определении катализатора в многокомпонентных смесях обычно отделяют определяемый компонент от мешающих веществ и основы анализируемого объекта. Развиваются также методы анализа, сочетающие различные методы отделения с каталитическим методом определения. В качестве примера можно привести экстракционно-каталитический метод, в котором определяемый катализатор предварительно выделяют экстракцией, а затем экстракт вводят в индикаторную реакцию. Другим примером служит сорбционно-каталитический метод, в котором индикаторные каталитические реакции проводят на сорбентах различной природы (бумагах, силикагелях, пенополиуретанах и т.д.), что позволяет с помощью сорбции выделять и концентрировать компонент, а затем определять его непо-

средственно на сорбенте. Отметим при этом, что на проведении индикаторных реакций на сорбентах основаны чувствительные и селективные тест-методы, в том числе с визуальной регистрацией аналитического сигнала (например, времени появления на носителе определенной окраски продукта реакции).

Среди каталитических методов высокой чувствительностью и селективностью отличаются ферментативные методы, основанные на использовании реакций, катализируемых *ферментами* — биологическими катализаторами, ускоряющими химические процессы в живых организмах и вне их (см. подразд. 7.5). Часто в этих случаях используют ферментные электроды (см. гл. 10).

Кинетические методы при условии строгого соблюдения условий проведения анализа не уступают другим методам по точности, они достаточно экспрессны, легко поддаются автоматизации. В практике аналитической химии эти методы применяют при анализе смесей близких по свойствам органических соединений (некаталитический метод), для определения микроколичеств металлов первого переходного ряда и группы платиновых металлов, ряда анионов (I^- , Cl^- , Br^-), органических (альдегидов, аминов, нитрозоаминов и др.) соединений (каталитический метод). Органические вещества, особенно токсичные и лекарственные препараты, определяют как по их собственному каталитическому действию, так и по их активирующему либо ингибирующему действию на металлы-катализаторы. Кинетические методы используют в анализе промышленных, биологических объектов и особенно часто объектов окружающей среды.

7.5. Биохимические методы анализа

7.5.1. Общие замечания

Среди современных методов химического анализа важное место занимают биохимические методы. Все более широкое использование этих методов связано, во-первых, с возможностями решения с их помощью ряда актуальных задач аналитической химии и, во-вторых, с тем, что с развитием биологии, биохимии, методов разделения и очистки веществ все более доступными и дешевыми становятся средства для проведения такого анализа.

К *биохимическим методам* относят методы, основанные на использовании процессов с участием биологических компонентов (ферментов, антител и т.п.). Аналитическим сигналом при этом чаще всего являются либо начальная скорость процесса (см. подразд. 7.4), либо конечная концентрация одного из продуктов реакции, определяемая любым инструментальным методом (спектрофотометрическим, люминесцентным, электрохимическим и т.д.).

Среди разновидностей биохимических методов химического анализа (иммунохимических, ферментативных, РНК- и ДНК-зондов и др.) наиболее часто используют ферментативные и иммунохимические.

7.5.2. Ферментативные методы анализа

Ферментативные методы основаны на использовании реакций, катализируемых ферментами — биологическими катализаторами, отличающимися высокой активностью и избирательностью действия.

Многие ферменты — комплексы, состоящие из нескольких молекул белка (субъединиц), соединенных между собой нековалентными связями. Белковая часть фермента (*апофермент*) может быть связана с небелковыми компонентами (*кофакторами*); такой комплекс называют *холоферментом*.

Активным центром фермента называют участок молекулы, на котором происходит превращение вещества (*субстрата*), катализируемое ферментом. Иногда выделяют участок, связывающий субстрат, и каталитический участок, содержащий каталитически активные группы белка или кофакторы (часто эти участки совпадают). Для многих ферментов, состоящих из субъединиц, характерно наличие так называемых регуляторных участков, которые взаимодействуют с веществами (*эффекторами*), влияющими на активность фермента: *активаторами*, повышающими активность фермента, или *ингибиторами*, понижающими активность фермента (рис. 7.31).

Ферменты обладают рядом уникальных свойств, которые выделяют их на фоне обычных органических катализаторов гомогенного типа. Прежде всего, это необычайно высокая каталитическая активность. Так, добавка фермента в незначительной концентрации ($10^{-9} - 10^{-7}$ моль/л) ускоряет превращение субстрата в $10^8 - 10^{12}$ раз. Другое не менее важное свойство ферментов — избирательность (специфичность) их действия в отношении структуры субстрата, типа реакции и условий ее проведения. Специфичность определяется способностью фермента превращать только данный тип субстратов в определенных реакциях и условиях. Эти свойства ферментов обусловлены сложной структурой макромолекул белка и сложным механизмом их действия. Механизм этот заключается, в частности, в сорбции субстрата на ферменте и образовании ими активного комплекса в результате гидрофобных, полярных и ионных взаимодействий; в этом комплексе происходит сближение и ориентация реагирующих групп фермента и субстрата. Взаимодействие между ферментом и сорбированным субстратом носит полифункциональный характер; при этом молекула субстрата подвергается атаке сразу нескольких каталитических групп активного центра фермента, что и обуславливает, в частности, его высокую каталитическую активность.

Важным свойством ферментов, которое необходимо учитывать при их использовании, является *стабильность* — способность сохранять каталитическую активность в течение достаточно долгого времени. При хранении и особенно в ходе ферментативной реакции фермент может частично или полностью терять свою каталитическую активность (инактивироваться).

Одним из эффективных способов стабилизации ферментов является их *иммобилизация* — перевод в водонерастворимое состояние путем связывания с носителем или модифицирование водорастворимыми полимерами с полным или ча-

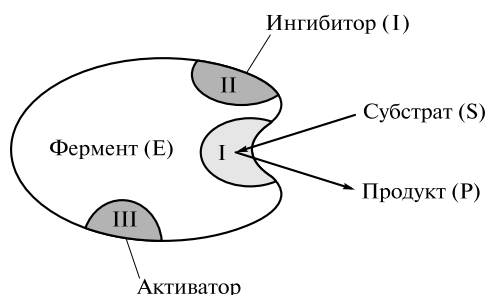


Рис. 7.31. Процессы в активном центре I фермента (превращение субстрата) и на регуляторных участках II, III фермента (взаимодействие с ингибитором и активатором)

стичным сохранением ферментами каталитической активности. Разработаны физические и химические способы иммобилизации ферментов. К физическим способам иммобилизации относятся: адсорбция на нерастворимых носителях; включение в поры геля или полимера; пространственное отделение фермента от остального объема реакционной системы полупроницаемой перегородкой (мембраной). Химическую иммобилизацию осуществляют за счет создания ковалентных связей между белком и носителем, чаще всего с участием сшивающих агентов (например, глутарового альдегида).

В качестве носителей для иммобилизации ферментов используют органические полимерные и неорганические материалы. Среди неорганических носителей распространены матрицы на основе силикагеля, глины, а также керамика, природные минералы, графитированная сажа, металлы и их оксиды. Многочисленные органические полимерные носители для иммобилизации ферментов делят на полимерные и низкомолекулярные, а каждая из этих групп подразделяется на природные и синтетические носители. К природным полимерам относятся полисахаридные, белковые и липидные носители; к синтетическим — полиметиленовые, полиамидные, полиэфирные и т.д. Наиболее широко для иммобилизации ферментов используют природные полисахариды и синтетические носители, в частности нейлон, производные целлюлозы; остальные носители применяют гораздо реже.

Повышение стабильности ферментов в результате иммобилизации значительно облегчает их хранение, транспортировку, применение в экспедиционных условиях, а возможность многократного использования иммобилизованных ферментов значительно снижает стоимость ферментативных методов анализа.

Ферментативными методами можно определять субстраты, активаторы, обратимые и необратимые ингибиторы ферментов. Пределы обнаружения определяемых веществ зависят не только от каталитической активности фермента, но и от других характеристик используемой индикаторной реакции.

Простейшая односубстратная реакция обычно описывается *схемой Михаэлиса — Ментен*:



где E — фермент; S — субстрат; ES — промежуточный комплекс фермента с субстратом (*комплекс Михаэлиса*); P — продукт.

При $[E] \ll [S]_0$ начальная стационарная скорость v_0 образования продукта описывается уравнением

$$v_0 = \frac{k_{\text{кат}}[E][S]_0}{K_M + [S]_0}, \quad (7.76)$$

где

$$k_{\text{кат}} = k_2; \quad K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1.$$

Согласно уравнению (7.76) концентрация субстрата $[S]_0$ будет пропорциональна v_0 только при $[S]_0 \ll K_M$, тогда

$$[S]_0 = \frac{v_0 K_M}{k_{\text{кат}}[E]}. \quad (7.77)$$

Следовательно, верхняя граница определяемых концентраций субстрата ограничена константой Михаэлиса (K_M). Нижняя граница определяемых концентраций субстрата зависит от величины v_0 , которая может быть зафиксирована с помощью используемого для наблюдения инструментального метода; причем чем выше значения $k_{кат}$ и $[E]$, тем выше v_0 для одного и того же значения $[S]_0$. Таким образом, использование высокоактивного фермента (высокое значение $k_{кат}$) и повышение его концентрации в реакционной смеси могут существенно снизить предел обнаружения субстрата.

Несколько другие кинетические закономерности следует учитывать при определении тех веществ, которые являются эффекторами ферментов.

Обратимые неконкурентные ингибиторы, взаимодействуя с ферментом, образуют каталитически неактивные комплексы EI по реакции



где I — ингибитор; $K_I = [EI]/\{[E][I]\}$ — константа ингибирования.

Можно показать, что верхняя граница определяемых концентраций обратимых ингибиторов зависит от константы ингибирования. Аналогичные ограничения существуют и при определении обратимых активаторов ферментов.

Таблица 7.15

Примеры использования ферментов для определения их субстратов (S) и ингибиторов (I)

Класс ферментов	Фермент	Индикаторная реакция	Определяемое вещество	C^{*1} , моль/л
Оксидоредуктазы* ²	Пероксидаза	Гомованилиновая кислота — пероксид водорода	Пероксид водорода (S)	$5 \cdot 10^{-9}$
		<i>o</i> -Дианизидин — пероксид водорода	Ионы Hg^{2+} (I)	$1 \cdot 10^{-13}$
	Алкоголь-оксидаза	Этанол — НАД* ³	Этанол (S)	$1 \cdot 10^{-5}$
		Алкогольдегидрогеназа	Этанол — НАД	Ионы Ag^+ (I)
Гидролазы* ⁴	Уреаза	Гидролиз мочевины	Мочевина (S)	$1 \cdot 10^{-6}$
	Щелочная фосфатаза	Гидролиз <i>n</i> -нитрофенилфосфата	Ионы Pb^{2+} (I)	$2 \cdot 10^{-12}$
	Кислая фосфатаза	Гидролиз <i>n</i> -нитрофенилфосфата	Ионы F^- (I)	$3 \cdot 10^{-10}$
	Холинэстераза	Гидролиз бутирилтиохолиниодида	Фосфорсодержащие пестициды (I)	10^{-11}

*¹ Приведено нижнее граничное значение определяемых концентраций.

*² Оксидоредуктазы катализируют окислительно-восстановительные реакции.

*³ НАД — никотинамидендинуклеотид.

*⁴ Гидролазы катализируют реакции гидролиза субстрата.

Разработано большое число высокочувствительных и селективных ферментативных методов определения субстратов и эффекторов ферментов — неорганических (ионов металлов, анионов) и органических (N-, S-, P-, O-содержащих) соединений. Методы определения эффекторов менее селективны, но часто более чувствительны, чем методы определения субстратов.

В табл. 7.15 приведены некоторые примеры определения субстратов и ингибиторов ферментов.

Ферментативные методы широко применяют в анализе разнообразных объектов: медицинских (биологических жидкостей, крови, тканей живых организмов), пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, для непрерывного контроля микробиологических и биохимических процессов в производстве. Эти методы используют для определения токсичных органических и неорганических соединений в объектах окружающей среды: сточных и природных (речных, морских, подземных и др.) водах, почвах, листьях растений и т.д.

7.5.3. Иммунохимические методы анализа

Иммунохимические методы анализа основаны на специфическом связывании определяемого соединения (*антигена*) соответствующими специфическими белками крови (*антителами*), образующимися в результате иммунологических процессов, направленных на удаление из организма антигенов — генетически чужеродных тел. Иммунохимическая реакция в растворе между антителами и антигенами — сложный процесс, протекающий в несколько стадий. В иммунохимическом анализе принципиально возможно использование только первой стадии, которой является обратимое образование комплекса состава 1 : 1.

Классические методы иммунохимического анализа основаны на образовании осадка антителами в присутствии антигена. При этом за протеканием этого процесса обычно наблюдают визуально и обнаруживают или полуколичественно определяют относительно высокие концентрации антигена. Эти методы длительны и трудоемки, и в настоящее время их редко используют.

Определение малых концентраций комплекса антиген — антитело, образовавшегося в растворе, становится возможным, если в один из исходных компонентов реакционной системы (антиген или антитело) ввести метку, которая легко регистрируется соответствующим высокочувствительным инструментальным методом. Поскольку комплекс между определяемым соединением (антигеном) и специфическим антителом образуется строго стехиометрично, экспериментально устанавливаемая концентрация метки, входящей в состав иммунохимического комплекса, непосредственно связана с концентрацией антигена.

Для проведения такого анализа необходимо эффективное отделение комплексов от свободных компонентов. Эта задача легко решается, если антиген или антитело иммобилизовать на твердом носителе. Иммобилизация позволяет предотвратить агрегацию в растворе и разделить иммунные комплексы и свободные компоненты. Возможность прочного связывания на носителе антигенов или антител с сохранением их способности к специфическому образованию иммунных комплексов привела к созданию твердофазных иммунохимических методов, широко используемых в настоящее время в химическом анализе.

Чаще всего в иммунохимическом анализе используют изотопные, флуоресцентные, ферментные, парамагнитные метки, которые повышают чувствительность иммунохимических методов в миллионы раз и сокращают время анализа.

Радиоиммунологический метод анализа был предложен в конце 1950-х гг. Возможность определять метку (изотоп ^{125}I) в очень малых концентрациях позволила достичь высокой чувствительности анализа ($\sim 10^{-12}$ г/мл) при высокой избирательности и экспрессности. За разработку этого метода его авторы Р. Ялоу и С. Берсон были удостоены Нобелевской премии 1977 г. Недостатками метода являются ограниченный срок жизни радиоактивной метки, относительно дорогое оборудование для регистрации радиоактивности и возможность радиоактивного заражения окружающей среды при проведении серийных анализов. В качестве альтернативы радиоактивным меткам было предложено использовать флуоресцентные метки и ферменты.

Иммуноферментный анализ является в настоящее время одним из наиболее активно развивающихся направлений аналитической биохимии. В этом методе высокая чувствительность определения ферментной метки ($< 10^{-12}$ моль/л) сочетается с уникальной специфичностью иммунохимического анализа. Достижению высокой чувствительности метода способствует использование для регистрации активности ферментов различных инструментальных методов: спектрофотометрических, флуориметрических, хеми- и биолюминесцентных, электрохимических.

Использование твердых носителей для иммобилизации антител с последующим специфическим связыванием определяемого соединения на сорбенте и идентификацией образовавшихся иммунокомплексов с помощью меченных ферментами компонентов лежит в основе методов *твердофазного (гетерогенного) иммуноферментного анализа*.

Метод гомогенного иммуноферментного анализа без использования твердой фазы основан на различии каталитических свойств ферментной метки в свободном виде и в иммунном комплексе. В настоящее время термин «гомогенный иммуноанализ» применяют к любой системе иммуноанализа, в которой специфическая реакция взаимодействия антигена с антителом и регистрация глубины ее протекания осуществляются в гомогенном растворе.

Отсутствие стадии разделения свободного и меченого определяемого соединения привело к сокращению времени проведения анализа от нескольких часов до нескольких минут. Это позволило разработать диагностические иммуноферментные тест-системы для экспресс-определения биологически активных соединений в химической токсикологии, фармакологии, эндокринологии.

Имунохимические методы, основанные на использовании меченых реагентов, широко применяют для определения биологически активных соединений разнообразной структуры — от низкомолекулярных гормонов до высокомолекулярных вирусов и целых клеток. Внедрение гомогенного варианта иммуноферментного анализа в область клинической биохимии содействовало созданию высокочувствительных методов определения гормонов, наркотических и лекарственных веществ. Большим преимуществом этого метода является возможность использования малых объемов (5—50 мкл) анализируемой пробы и отсутствие стадии пробоподготовки.

Имунохимические методы анализа все активнее внедряют в аналитическую практику и используют в различных областях медицины, сельского хозяйства, микробиологической и пищевой промышленности, при анализе объектов окружающей среды.

Контрольные задания

1. Какова роль кривых титрования?
2. В каких координатах строят кривые в разных методах титрования?
3. Обязательно ли совпадение точки эквивалентности и конечной точки титрования?
4. Назовите факторы, влияющие на вид кривой титрования (величина скачка, положение точки эквивалентности, наклон ветвей).
5. Можно ли оттитровать в водном растворе прямым способом борную кислоту, соли аммония, ацетат-ионы?
6. Сколько скачков на кривых титрования: а) раствора щавелевой, серной, этилендиаминтетрауксусной, угольной и фосфорной кислот раствором гидроксида натрия; б) раствора карбоната натрия, фосфата натрия и гидразина раствором соляной кислоты?
7. Почему скачок титрования борной кислоты увеличивается в присутствии глицерина?
8. Укажите на кривых титрования области буферного действия, а также точку с максимальной буферной емкостью.
9. Как оттитровать угольную кислоту по второй ступени, фосфорную кислоту по третьей ступени?
10. Какие приемы используют для титрования кислот и оснований с константами менее 10^{-8} ?
11. Какие приемы используют для титрования смеси электролитов с близкими константами?
12. Приведите примеры симметричных и асимметричных кривых окислительно-восстановительного титрования.
13. Назовите окислители и восстановители, применяемые для предварительного окисления и восстановления титруемых веществ.
14. Объясните роль защитных смесей при титровании ионов железа(II) перманганатом калия в присутствии хлорид-ионов.
15. Почему иодид калия нельзя использовать для прямого титрования ионов меди(II)?
16. Напишите реакции, протекающие при титриметрическом определении:
 - а) иодометрически белильной извести, нитратов, ионов железа(III), пероксида водорода, бромидов, хлоридов, ионов хрома(VI), хрома(III), сульфидов, сульфитов;
 - б) перманганатометрически пероксида водорода, нитратов, диоксида марганца, ионов кальция(II), марганца(II).
17. Как повысить селективность комплексонометрического титрования?
18. Почему в комплексонометрии столь большое значение имеет pH раствора?
19. Как определить сульфат- и оксалат-ионы, используя ЭДТА?
20. В каких случаях кривая осадительного титрования симметрична, в каких — асимметрична?
21. Как связана величина pK_a адсорбционного индикатора с интервалом pH осадительного титрования?
22. Почему теоретические и экспериментальные кривые титрования не всегда совпадают?
23. В каких случаях применяют обратное титрование?
24. Приведите примеры специфических индикаторов.
25. При каких условиях возможно раздельное титрование окислителей или восстановителей в смеси?
26. Почему при перманганатометрическом титровании оксалат-ионов необходимо нагревание раствора?
27. Можно ли определить перманганатометрически ионы Fe(II) и Ti(III) в смеси?
28. Почему нельзя оттитровать тиосульфат натрия дихроматом калия прямым способом?
29. В каких условиях определяют арсенат-ионы и арсенид-ионы иодометрически?

30. Почему при иодометрическом определении ионов меди(II) необходим избыток иодида калия?
31. Почему нельзя оттитровать ионы кальция раствором ЭДТА с эриохромовым черным Т?
32. Какова стехиометрия комплексонов кальция, никеля, молибдена(VI)?
33. Почему комплексонометрическое титрование ионов алюминия проводят методом обратного титрования?
34. Назовите критерии, которым должны отвечать титранты в комплексометрии.
35. Объясните причины высокой реакционной способности комплексонов.
36. Какова роль констант диссоциации в характеристике титрантов в комплексонометрии?
37. Какой фактор определяет выбор способа титрования?
38. Назовите преимущества комплексонометрического титрования по сравнению с комплексометрическим.
39. Какие характеристики комплексонов и комплексонов используют при выборе оптимальных условий титрования?
40. Как влияют свойства металлоиндикаторов на оптимальные условия титрования?
41. Назовите факторы, влияющие на величину скачка кривой комплексонометрического титрования.
42. Как влияют состав и pH буферного раствора на результаты комплексонометрического титрования?
43. Почему в гравиметрическом анализе важны и термодинамический, и кинетический аспекты процесса осаждения?
44. Какие свойства осадка определяют его пригодность в качестве осаждаемой формы?
45. Как обеспечить эффективную и быструю коагуляцию коллоидов при получении аморфного осадка?
46. Как влияет относительное пересыщение раствора на форму получающегося осадка?
47. Каково соотношение скоростей агрегации частиц и ориентации молекул при получении аморфного и кристаллического осадков?
48. Назовите наиболее эффективные приемы очистки осадков от примесей.
49. Какие факторы определяют скорость фильтрования осадков?
50. Какие примеси с наибольшей вероятностью будут содержать следующие осадки:
- а) иодат бария, полученный добавлением к иодату калия избытка хлорида бария;
 - б) хлорид серебра(I), полученный добавлением к раствору ацетата и хлорида натрия нитрата серебра(I);
 - в) сульфат свинца(II), полученный медленным добавлением нитрата свинца(II) к сульфату натрия и, наоборот, добавлением сульфата натрия к нитрату свинца(II) (в каком осадке ионов натрия больше)?
51. Какие примеси удаляются при прокаливании осадка?
52. Всегда ли пересаживание эффективно для очистки осадка?
53. Какая пара соединений может образовать гриммовские кристаллы:
- а) BaSO_4 — KMnO_4 ;
 - б) BaSO_4 — PbSO_4 ;
 - в) BaSO_4 — SrSO_4 ?
54. Назовите наиболее эффективные приемы получения крупнокристаллических осадков оксалата кальция.
55. Укажите основные причины потерь при промывании кристаллических и аморфных осадков.
56. Почему адсорбция соединения MgHPO_4 на осадке MgNH_4PO_4 не влияет на результаты определения магния?
57. Как осадить ионы железа(III) в присутствии алюминия?

58. Почему при осаждении гидроксида алюминия аммиаком следует добавлять метиловый красный?
59. Почему при осаждении диметилглиоксимата никеля(II) при определении никеля в стали добавляют винную кислоту?
60. Какая осаждаемая форма при определении кальция предпочтительнее: CaSO_4 , CaCO_3 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaF_2 ?
61. Какие принципы положены в основу кинетических методов в их каталитическом и некаталитическом вариантах?
62. Перечислите требования, предъявляемые к индикаторным реакциям.
63. Какие способы используют чаще всего в кинетических методах для наблюдения за скоростью индикаторной реакции?
64. Какой из трех способов (способ тангенсов, способ фиксированного времени, способ фиксированной концентрации) является: а) самым точным; б) простым; в) удобным для автоматизации?
65. Каковы преимущества и недостатки кинетических методов в их каталитическом и некаталитическом вариантах?
66. Каковы области применения кинетических методов? Приведите примеры их использования.
67. Какой параметр является аналитическим сигналом в биохимических методах?
68. Каковы особенности действия фермента как катализатора?
69. Какие компоненты ферментативного процесса могут быть определены ферментативным методом?
70. Какие факторы обуславливают нижнюю и верхнюю границы определяемых концентраций субстрата, фермента и ингибитора?
71. Какой принцип положен в основу иммунохимических методов?
72. Охарактеризуйте понятия «антиген», «антитело», «иммунный комплекс».
73. Какие метки используют в иммунохимических методах? Какова их роль?
74. Каковы преимущества иммунохимических методов? Перечислите области их применения.

Список литературы

- Диксон М.* Ферменты. Т. 1 / М. Диксон, Э. Уэбб. — М. : Мир, 1982.
- Дятлова Н. М.* Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. — М. : Химия, 1988.
- Лайтинен Г. А.* Химический анализ / Г. А. Лайтинен, В. Е. Харрис. — М. : Химия, 1979.
- Марк Г.* Кинетика в аналитической химии / Г. Марк, Г. Рехниц. — М. : Мир, 1972.
- Мюллер Г.* Каталитические методы в анализе следов элементов / Г. Мюллер, М. Отто, Г. Вернер. — М. : Мир, 1983.
- Перес-Бендито Д.* Кинетические методы в аналитической химии / Д. Перес-Бендито, М. Сильва. — М. : Мир, 1991.
- Теория и практика иммуноферментного анализа / [А. М. Егоров и др.]. — М. : Высш. шк., 1991.
- Фритц Дж.* Количественный анализ / Дж. Фритц, Г. Шенк. — М. : Мир, 1978.
- Яцимирский К. Б.* Кинетические методы анализа / К. Б. Яцимирский. — М. : Химия, 1967.

Глава 8

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

8.1. Общая характеристика

Хроматография — наиболее часто используемый аналитический метод. Новейшими хроматографическими методами можно определять вещества с молекулярной массой от 10^0 до 10^6 . Это могут быть изотопы водорода, ионы металлов, газы, синтетические полимеры, белки и др. С помощью хроматографии получена обширная информация о строении и свойствах органических соединений многих классов. Применение хроматографических методов для разделения белков оказало огромное влияние на развитие современной биохимии и молекулярной биологии. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в разных областях биологии и медицины, в фармацевтике и криминалистике, в пищевой промышленности и для мониторинга окружающей среды. Такие достоинства, как универсальность, экспрессность и чувствительность делают хроматографию важнейшим аналитическим методом. Более десяти крупнейших научных исследований (1957 — 1980), выполненных с применением хроматографических методов, были удостоены Нобелевских премий; среди ученых, удостоенных премий, А. Тизелиус (1948), А. Мартин и Р. Синг (1956).

В чем же заключается метод хроматографии? Хроматография — это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами — неподвижной и подвижной. *Неподвижной (стационарной) фазой* обычно служит твердое вещество (его часто называют *сорбентом*) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. *Подвижная фаза* представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу.

Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Последнюю обычно помещают в стеклянную или металлическую трубку, называемую *колонкой*. В зависимости от силы взаимодействия с поверхностью сорбента (за счет адсорбции или по другому механизму) компоненты перемещаются вдоль колонки с разной скоростью. Одни компоненты остаются в верхнем слое сорбента, другие (с меньшей степенью взаимодействия с сорбентом) оказываются в нижней части колонки, некоторые покидают колонку вместе с подвижной фазой. Таким образом компоненты разделяются.

В современном варианте хроматография — гибридный аналитический метод, в котором хроматографическая колонка — часть аналитической системы, сочетающей разделение и определение. Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь, идентифицировать компоненты и определять ее количественный состав. Поэтому детектирование сигнала (а также запись и обработка его) занимает важное место. В отличие от ряда других методов, основанных на распределении компонентов между фазами, хроматография — это динамический метод, обеспечивающий многократность актов сорбции-десорбции разделяемых компонентов, так как разделение происходит в потоке подвижной фазы. Этим обусловлена большая разделяющая способность хроматографического метода по сравнению

нию с методами сорбции и экстракции в статических условиях и возможность быстрого разделения сложных смесей, например редкоземельных элементов или аминокислот (рис. 8.1).

В 1903 г. в сообщении «О новой категории адсорбционных явлений и о применении их к биохимическому анализу» русский ученый-ботаник М. С. Цвет (1872 — 1919) сформулировал основы хроматографии. В более поздних работах он обосновал метод теоретически, описал разные его варианты, аппаратуру, практическое применение. Основным условием хроматографического разделения веществ в колонке он считал различие в адсорбируемости. Активное развитие хроматографии начинается в 1930-е гг., когда появились работы по теории адсорбции и ионного обмена, были синтезированы новые органические и неорганические сорбенты. Эти работы связаны с именами Р. Куна, Е. Ледерера и А. Винтерштейна. Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер (1938) разработали метод тонкослойной хроматографии, А. Мартин и Р. Синг (1941) предложили метод бумажной хроматографии. С 1940 г. развивается метод газоадсорбционной, с 1952 г. — газожидкостной хроматографии, предложенный А. Мартином и А. Джеймсом; чрезвычайно полезным оказался метод капиллярной газовой хроматографии, предложенный М. Голеем (1957). Современная высокоэффективная жидкостная хроматография начала развиваться на базе новой техники и эффективных сорбентов в 1960-е гг. Е. Клеспер, А. Корвин и Д. Тернер (1962) использовали для хроматографического разделения сверхкритический флюид в качестве подвижной фазы. Метод лигандообменной хроматографии был предложен Ф. Гельферихом (1961). Х. Смол, Т. С. Стивенс и В. Бауман (1975) предложили метод ионной хроматографии. Большой вклад в развитие теории и практики хроматографии в России внесли К. В. Чмутов, А. А. Жуховицкий, Н. Н. Туркельгауб, Е. Н. Гапон, В. Г. Березкин, В. А. Даванков и др.

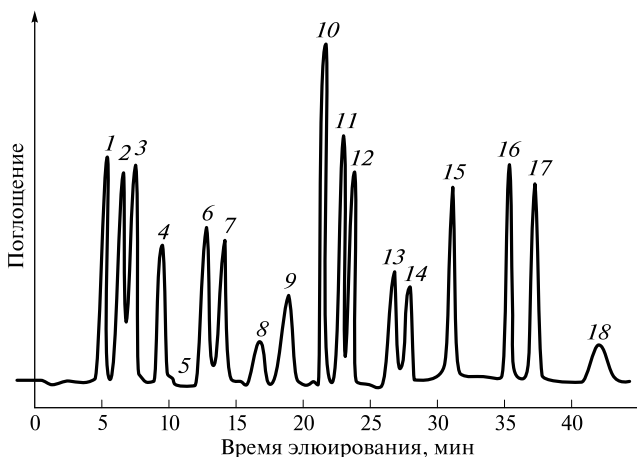


Рис. 8.1. Хроматограмма искусственной смеси аминокислот, входящих в состав продуктов гидролиза белков:

1 — аспарагиновая кислота; 2 — треонин; 3 — серин; 4 — глутаминовая кислота; 5 — пролин; 6 — глицин; 7 — аланин; 8 — цистин; 9 — валин; 10 — метионин; 11 — изолейцин; 12 — лейцин; 13 — тирозин; 14 — фенилаланин; 15 — гистидин; 16 — лизин; 17 — аммиак; 18 — аргинин (диаметр колонки 1,75 мм; ионообменник — дуррум С-А4 (8 мкм); проба — 10 нмоль смеси; скорость потока 6 — 10 мл/ч; давление 83,5 атм)

8.2. Классификация хроматографических методов

В основу общепринятых классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз, механизм взаимодействия сорбент — сорбат, техника выполнения (форма слоя сорбента), цель хроматографирования.

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую, жидкостную и сверхкритическую флюидную. Газовая хроматография включает газожидкостную и газотвердофазную, жидкостная — жидкостно-жидкостную, жидкостно-твердофазную, жидкостно-гелевую и жидкостно-газовую. Известна флюидно-жидкостная хроматография. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе — неподвижной.

По механизму взаимодействия сорбента и сорбата можно выделить несколько видов хроматографии: *распределительная хроматография* основана на различии в растворимости разделяемых веществ в неподвижной фазе (газожидкостная хроматография) или на различии в растворимости веществ в подвижной и неподвижной жидких фазах; *ионообменная хроматография* — на разной способности веществ к ионному обмену; *адсорбционная хроматография* — на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом; *эксклюзионная хроматография* — на различии в размерах и форме молекул разделяемых веществ; *аффинная хроматография* — на специфических взаимодействиях, характерных для некоторых биологических и биохимических процессов. Существуют пары веществ, реагирующих в растворах с высокой избирательностью, например антитело и антиген, фермент и его субстрат или ингибитор, гормон и соответствующий рецептор и т. п. Если одно из соединений пары образует ковалентную связь с носителем, то последний можно использовать для избирательного извлечения второго соединения пары.

Этими видами не исчерпываются все механизмы разделения, например существует *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся по растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексобразовательная хроматография*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму взаимодействия весьма условна: ее используют в том случае, если известен доминирующий механизм; часто процесс разделения протекает сразу по нескольким механизмам.

По технике выполнения выделяют *колоночную хроматографию*, когда разделение проводят в специальных колонках, и *плоскостную хроматографию*, когда разделение осуществляют на специальной бумаге (*бумажная хроматография*) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная хроматография*).

По цели хроматографирования выделяют *аналитическую хроматографию* (качественный и количественный анализ); *препаративную хроматографию* (для получения веществ в чистом виде, для концентрирования и выделения микропримесей); *промышленную (производственную) хроматографию* для автоматического управления процессом (при этом целевой продукт из колонки поступает в датчик). Хроматографию широко используют для исследования процессов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. п.

8.3. Способы получения хроматограмм

Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют *элюентом*; подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты, — *элюатом*. В элюате тем или иным способом определяют содержание компонентов.

Распределение разделяемых веществ в виде отдельных полос (зон) вдоль колонки представляет собой *внутреннюю хроматограмму* (рис. 8.2).

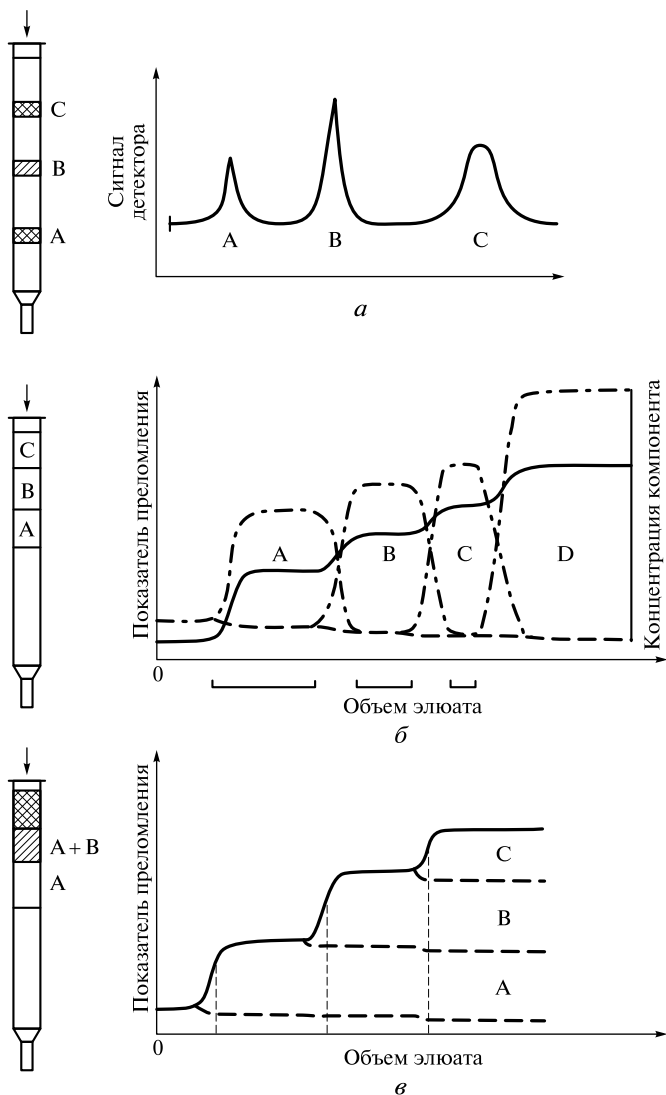


Рис. 8.2. Внутренние и внешние хроматограммы, полученные методом элюентной (а), вытеснительной (б) и фронтальной (в) хроматографии (сорбируемость веществ увеличивается в ряду $A < B < C < D$)

Графическое изображение (получаемое с помощью самописца, интегратора или персонального компьютера, оснащенного специальным программным обеспечением) распределения веществ в элюате называют *внешней хроматограммой*, или гораздо чаще — просто хроматограммой.

По способу получения хроматограмм различают элюентную, вытеснительную и фронтальную хроматографию.

Элюентная (проявительная) хроматография. Хроматографическую колонку промывают элюентом (раствором или растворителем), обладающим меньшей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ. Затем в колонку вводят разделяемые вещества, растворенные в элюенте, и продолжают непрерывно пропускать элюент (процесс элюирования). При этом разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разными скоростями в соответствии с их сорбируемостью.

Если скорости перемещения компонентов достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент, затем следующие компоненты, разделенные зонами чистого элюента. В этом случае хроматограмма представляет собой несколько пиков, имеющих форму гауссовой кривой (см. рис. 8.2, а).

Самый простой вариант элюирования — *изократический*, при котором состав элюента не меняется. Его используют при разделении соединений с близким родством к неподвижной фазе. В некоторых случаях применяют *градиентное элюирование*, при котором состав элюента в процессе разделения компонентов изменяют по заданному закону. В этом случае элюирующая способность подвижной фазы возрастает, в результате чего сокращается время удерживания сильно сорбируемых веществ и улучшается разделение смеси.

В дальнейшем будем рассматривать только элюентную хроматографию как наиболее распространенную в современном хроматографическом анализе.

Вытеснительная хроматография. Сначала в колонку вводят небольшое количество раствора разделяемых веществ. Затем через колонку непрерывно пропускают раствор вещества D (вытеснитель), обладающего большей сорбируемостью, чем любое из разделяемых веществ A, B, C (см. рис. 8.2, б). По мере движения по колонке элюент вытесняет вещество C, которое в свою очередь вытесняет вещество B, и т. д. В результате анализируемая смесь перемещается впереди фронта вытеснителя и скорость движения веществ равна скорости движения вытеснителя.

Разделяемые вещества и в колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом следующим образом: $C > B > A$. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов на внешней хроматограмме не разделены промежутками чистого элюента.

Фронтальная хроматография. В колонку непрерывно вводят раствор разделяемых веществ, сорбируемость которых увеличивается в ряду $A < B < C$. Из колонки сначала будет вытекать чистый растворитель, затем, когда сорбент насытится наименее сорбируемым веществом A, оно появится в элюате. Когда сорбент насытится веществом B, элюат будет содержать оба эти вещества и т. д. (см. рис. 8.2, в). Когда же сорбент будет полностью насыщен всеми компонентами смеси, состав элюата совпадет с составом раствора, вводимого в колонку. При фронтальном способе получения хроматограммы в чистом виде можно выделить лишь одно вещество. Однако хроматограмма дает представление о числе компонентов в анализируемом растворе.

8.4. Хроматографические параметры

Любой процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуют *коэффициентом распределения* D (см. гл. 6). В случае хроматографического распределения

$$D = \frac{C_s}{C_m},$$

где C_s, C_m — концентрация вещества в неподвижной и подвижной фазе соответственно.

Коэффициенты распределения компонентов определяют скорость продвижения зоны вещества по колонке. Сорбаты с меньшими коэффициентами распределения элюируют быстрее, с большими — медленнее.

На рис. 8.3 представлена идеализированная хроматограмма смеси двух веществ. По оси абсцисс отложено время хроматографирования (можно отложить объем элюата), по оси ординат — аналитический сигнал, зависящий от концентрации веществ в элюате (отклик A).

Рассмотрим основные хроматографические параметры, характеризующие поведение вещества в колонке.

Время от момента ввода анализируемой пробы до момента регистрации максимума пика называют *временем удерживания (временем элюирования)* t_R . Время удерживания складывается из двух составляющих — времени пребывания вещества в подвижной t_m и неподвижной t_s фазах:

$$t_R = t_m + t_s. \quad (8.1)$$

Значение t_m фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента. Экспериментально можно оценить лишь «мертвое время» всей хроматографической системы, которое включает не только время прохождения подвижной фазы по колонке, но и время всех коммуникаций и время пребывания в детекторе. Для современных хроматографов «мертвое время» фактически равно t_m . Значение t_R не зависит от количества пробы, но зависит от природы вещества и сорбента, а также упаковки сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности следует ввести *исправленное время удерживания* t'_R :

$$t'_R = t_R - t_m. \quad (8.2)$$

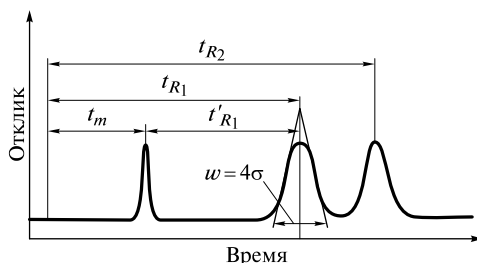


Рис. 8.3. Хроматограмма смеси двух веществ (пик, отвечающий времени t_m , соответствует неудерживаемому компоненту)

Для характеристики удерживания часто используют понятие *удерживаемого объема* V_R — объем подвижной фазы, которую нужно пропустить через колонку с определенной скоростью, чтобы элюировать вещество:

$$V_R = t_R F, \quad (8.3)$$

где F — объемная скорость потока, $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Объем для вымывания несорбируемого компонента (мертвый объем) V_m включает объем колонки, не занятой сорбентом, объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора и выражается следующим образом:

$$V_m = t_m F.$$

Исправленный удерживаемый объем V'_R равен

$$V'_R = V_R - V_m. \quad (8.4)$$

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значения t'_R и V'_R строго воспроизводимы и могут быть использованы для идентификации веществ.

Количество вещества n , вымываемого из колонки, можно найти по площади под кривой элюирования:

$$n = \int_0^{\infty} C dV,$$

где C — концентрация компонента, ммоль/мл; V — объем элюата, мл.

Отношение времени пребывания вещества в неподвижной и подвижной фазах равно отношению количеств вещества в фазах CV :

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = D \frac{V_s}{V_m}. \quad (8.5)$$

Произведение $D \frac{V_s}{V_m}$ называют *фактором удерживания (коэффициентом емкости)* k' ; из экспериментальных данных его вычисляют по формуле

$$k' = \frac{t'_R}{t_m} \quad \text{или} \quad k' = \frac{V'_R}{V_m}. \quad (8.6)$$

Фактор удерживания показывает, во сколько раз вещество дольше находится в неподвижной фазе, чем в подвижной; фактор удерживания k' можно изменять, варьируя значения D , V_s , V_m . Фактор удерживания не зависит от параметров колонки и является функцией только природы вещества и сорбента. Если коэффициент распределения мал, то мало и значение k' , т. е. вещество слабо удерживается и продвигается по колонке практически с той же скоростью, что и подвижная фаза. Если же фактор удерживания слишком велик, то время пребывания вещества в колонке будет большим и на анализ потребуются много времени. Оптимальные значения k' лежат в интервале 1,5—4,0.

Из определения фактора удерживания легко найти связь между коэффициентом распределения компонента и объемом его удерживания:

$$k' = D \frac{V_s}{V_m} = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V'_R}{V_m}. \quad (8.7)$$

Из выражения (8.7) следует

$$V_R = V_m + DV_s. \quad (8.8)$$

Видно, что исправленный удерживаемый объем связан с коэффициентом распределения D простым соотношением

$$V'_R = DV_s. \quad (8.9)$$

Выражения (8.8), (8.9) — основные уравнения хроматографии, показывающие, что исправленный удерживаемый объем V'_R пропорционален коэффициенту распределения D и объему неподвижной фазы колонки V_s . Величина V_s зависит от количества неподвижной фазы, нанесенной на единицу объема или массы сорбента, от длины и диаметра колонки. Сравнительно большие различия в значениях V'_R для двух веществ А и В свидетельствуют о полном их разделении.

8.5. Теория хроматографического разделения

8.5.1. Основные понятия

Хроматографическое разделение определяется различной сорбцией компонентов смеси, что связано с природой сорбента и разделяемых веществ. На основании сведений по термодинамике сорбции (адсорбции, растворения или ионного обмена) можно судить о возможности разделения смеси веществ.

В процессе хроматографирования вещества многократно переходят из одной фазы в другую и обратно и двигаются вдоль слоя сорбента. Теория хроматографии описывает законы этого движения, особенно важным является описание положения зоны каждого из веществ по слою сорбента и ее формы. Положение зоны, как указано выше, зависит от коэффициента распределения, а распределение концентрации вещества в зоне — от характера изотермы сорбции и скорости установления межфазного равновесия.

Рассмотрим влияние характера изотермы сорбции — зависимости концентрации вещества в неподвижной фазе C_s от его концентрации в подвижной фазе C_m при постоянной температуре (рис. 8.4). Изотерма может быть линейной (*а*), выпуклой (*б*) или вогнутой (*в*) (см. рис. 8.4). Угол наклона изотермы определяется коэффициентом распределения

$$D = \frac{dC_s}{dC_m}.$$

Если изотерма линейная ($D = \text{const}$), зона вещества симметричная. Концентрация вещества максимальна в центре зоны и симметрично убывает к краям. Каждый компонент зоны перемещается с постоянной скоростью, поскольку линейная скорость миграции v зависит от скорости потока F (которую устанавливают постоянной) и коэффициента распределения D :

$$v = \frac{F}{V_R} = \frac{F}{V_m + DV_s}. \quad (8.10)$$

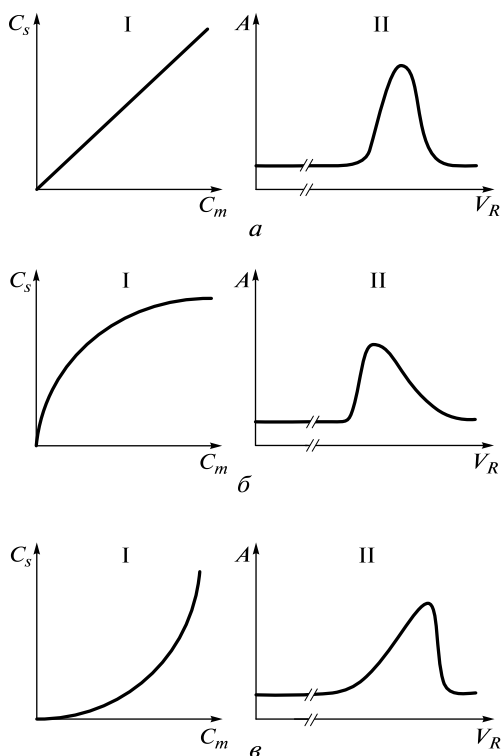


Рис. 8.4. Влияние изотермы сорбции (I) на форму хроматографического пика (II): а — изотерма линейная; б — выпуклая; в — вогнутая

С такой же скоростью перемещается вся зона, оставаясь симметричной. Следовательно, симметричен пик на хроматограмме. Такие пики характерны для линейной хроматографии. Это идеальный случай. Однако на практике симметричные пики получают, когда концентрации вводимых в колонку веществ малы.

Выпуклый характер изотермы свидетельствует о том, что значения D для больших концентраций вещества меньше, чем для меньших; следовательно, часть зоны с большей концентрацией перемещается быстрее, чем часть зоны с меньшей концентрацией. В результате задняя граница хроматограммы (тыл) размывается, а пик получается несимметричным (см. рис. 8.4, б). При вогнутой изотерме, напротив, размываемым оказывается фронт зоны, пик также несимметричен (см. рис. 8.4, в).

В дальнейшем будем рассматривать только теорию линейной хроматографии, характеризующейся линейной изотермой сорбции, поскольку в большинстве случаев следует стремиться работать в области линейной изотермы (с малыми концентрациями веществ). Однако размывание пиков в процессе хроматографического разделения связано не только с термодинамикой, но и с кинетикой сорбционных процессов. Для объяснения специфического для хроматографии процесса размывания обычно используют теорию теоретических тарелок и кинетическую теорию.

8.5.2. Теория теоретических тарелок

Теория теоретических тарелок, общая для всех многостадийных процессов (например, для противоточной экстракции), впервые была предложена для опи-

сания процесса дистилляции. А. Мартин и Р. Синг распространили ее на хроматографические системы.

Теория теоретических тарелок основана на некоторых допущениях:

- 1) колонка состоит из определенного числа теоретических тарелок (ступеней);
- 2) равновесие на каждой тарелке считается достигнутым, до того как подвижная фаза переместится на следующую тарелку, т.е. равновесие устанавливается мгновенно;
- 3) на любой тарелке в любой момент времени число молекул (ионов) сорбируемых компонентов пробы значительно меньше, чем число сорбируемых молекул (ионов) элюента, т.е. вводимая проба должна быть мала, а изотерма — линейна;
- 4) все протекающие в колонке процессы рассматривают как взаимно независимые.

Теоретическая тарелка — это гипотетическая зона, высота которой соответствует высоте слоя сорбента, при прохождении которого акт сорбции-десорбции успеет совершиться один раз (один раз достигается равновесие между двумя фазами). Чем больше теоретических тарелок в колонке, т.е. чем большее число раз устанавливается равновесие, тем эффективнее колонка.

Эффективность колонки — это характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки.

Поскольку хроматографический процесс является непрерывным и неравновесным, представление о теоретической тарелке в хроматографии имеет формальный характер. Эта теория позволяет описать движение зоны с максимальной концентрацией компонента, экспериментально оценить ширину полосы (степень размывания полосы) и эффективность колонки. Она дает математическую модель движения полосы компонента через колонку, из которой следует, что элюированная полоса имеет форму и ширину нормального распределения Гаусса:

$$\frac{C}{C_{\max}} = \exp\left[-(\beta - N)^2 / (2N)\right], \quad (8.11)$$

где C — текущая концентрация компонента; C_{\max} — концентрация компонента, отвечающая максимуму кривой; β — относительный объем прошедшей через колонку подвижной фазы, соответствующий появлению концентрации C и равный отношению объемов подвижной фазы и теоретической тарелки; N — число теоретических тарелок.

Гауссов характер хроматографического пика обусловлен беспорядочным движением огромного числа частиц растворенного вещества в хроматографической колонке. Время пребывания в каждой фазе может быть более или менее ограничено. Одни частицы перемещаются вниз по колонке быстрее, другие — медленнее. Следствием этих случайных процессов является симметричный разброс значений скорости перемещения вокруг среднего значения, характеризующего поведение усредненной молекулы. Ширина полосы прямо пропорциональна времени пребывания подвижной фазы в колонке и обратно пропорциональна скорости ее перемещения.

Поскольку ширина гауссовой кривой определяется стандартным отклонением σ , ширина пика w у основания треугольника равна 4σ (в интервале $\pm 2\sigma$ от максимума площадь треугольника составляет $\sim 96\%$ площади, лежащей под кривой). Следовательно, полученное по хроматограмме значение σ служит количественной мерой размывания зоны. Значение σ можно оценить, проведя касательные к тылу и фронту хроматограммы до пересечения с нулевой (базовой) линии

ей (см. рис. 8.3). Ширину пика можно измерять на любой высоте, так как соотношение между шириной и высотой пика для гауссовой кривой известно. Так, ширина пика на половине высоты равна $w_{1/2} = 2,35\sigma$. Ясно, что чем меньше размывание σ и чем уже хроматографический пик, тем больше пиков разделяемых веществ может быть размещено на хроматограмме за одно и то же время.

Количественной мерой эффективности хроматографической колонки служат высота H , эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), и число теоретических тарелок N .

Число теоретических тарелок легко рассчитать непосредственно из хроматограммы, сравнивая ширину пика w и время пребывания t_R компонента в колонке:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (8.12)$$

или

$$N = 5,55 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2. \quad (8.13)$$

Определив значение N и зная длину колонки, легко вычислить высоту H :

$$H = \frac{L}{N},$$

где L — длина колонки, см.

В случае высокоэффективной колонки размывание полос небольшое, пики узкие, в идеальном случае высота H приближается к диаметру d_p зерна сорбента. Чтобы сравнить эффективность двух колонок, следует использовать *приведенную высоту тарелки*:

$$h = \frac{H}{d_p}. \quad (8.14)$$

Теория теоретических тарелок позволяет сравнить эффективность различных колонок, оценить качество сорбента и заполнения колонки. Однако эта теория не позволяет выявить зависимость параметров N и H от скорости подвижной фазы, природы и зернения сорбента, не может дать практических рекомендаций, позволяющих избежать размывания хроматографических пиков.

8.5.3. Кинетическая теория хроматографии

Согласно кинетической теории хроматографии размывание хроматографических пиков обусловлено, главным образом, тремя независимыми процессами, вклад каждого из которых может быть оценен с помощью *уравнения Ван-Деемтера*:

$$H = A + B/v + Cv, \quad (8.15)$$

где A , B/v , Cv — члены, учитывающие неравномерность движения потока подвижной фазы (вихревую диффузию), молекулярную диффузию и отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу) соответственно; v — линейная скорость потока.

Рассмотрим вклад каждого процесса в величину H .

Вихревая диффузия A зависит от структуры сорбента и изменяется по длине колонки. Полости между частицами наполнителя, через которые протекает подвижная фаза, имеют форму капилляров, в которых у стенок и в центре скорость потока различна. Размеры частиц неодинаковы, поэтому различна длина капилляров и соответственно скорость перемещения подвижной фазы по этим капиллярам. Вихревая диффузия — следствие изменения линейной скорости потока подвижной фазы по сравнению с ее средним значением. Размывание зоны за счет неравномерного потока подвижной фазы описывают уравнением

$$A = 2\lambda d_p, \tag{8.16}$$

где λ — коэффициент гомогенности упаковки колонки; d_p — диаметр частиц сорбента.

Обычно значения λ изменяются от 0,1 до 0,8. Плохая упаковка и образование каналов приводят к увеличению λ , а следовательно, к уширению полосы за счет вихревой диффузии. Для уменьшения размывания полосы нужно равномерно заполнять колонку мелкими и по возможности дисперсно однородными частицами. Фактически вихревая диффузия определяет предельную эффективность колонки при $H = d_p$ (на практике обычно $H = (3-5)d_p$). Из рис. 8.5 видно, что вклад вихревой диффузии в величину H не зависит от скорости потока v .

Размывание полосы за счет *молекулярной (продольной) диффузии* B/v обусловлено миграцией молекул главным образом в подвижной фазе из участков полосы с большей концентрацией в направлении, где концентрация меньше, и описывается уравнением

$$B = 2\gamma D_m, \tag{8.17}$$

где γ — коэффициент, учитывающий ограничение диффузии наполнителем колонки ($\gamma < 1$); D_m — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в подвижной фазе.

Эффективность колонки возрастает (значение H уменьшается): при заполнении колонки мелкими и близкими по размерам частицами; при использовании подвижных фаз, коэффициенты диффузии которых низкие; при низкой линейной скорости потока. Поскольку жидкая подвижная фаза обладает большей плот-

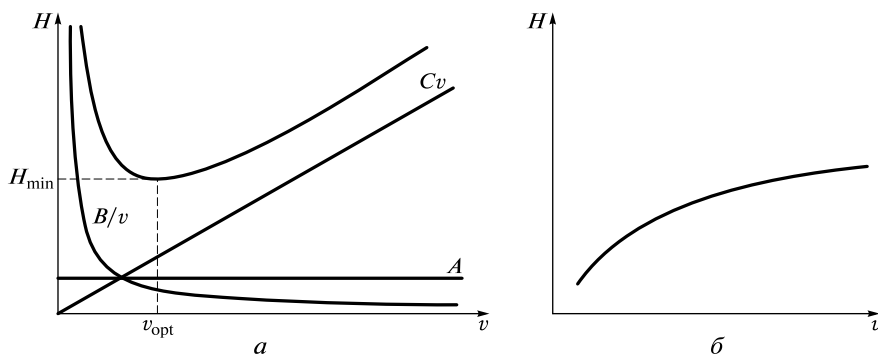


Рис. 8.5. Зависимость высоты H , эквивалентной теоретической тарелке, от линейной скорости v потока:

a — газовая хроматография; b — жидкостная хроматография

ностью и вязкостью, чем газообразная, коэффициент диффузии в жидкости D_l значительно (на 3—4 порядка) ниже, чем коэффициент диффузии в газе D_g . Это приводит к замедлению массообмена в жидкостной хроматографии по сравнению с газовой хроматографией. Уравнение Ван-Деемтера несколько видоизменяется и графическая зависимость высоты H от линейной скорости потока будет такой, как показано на рис. 8.5, б. Это связано с тем, что член B в уравнении (8.15), учитывающий продольную диффузию, в жидкостной хроматографии роли не играет ($D_l \ll D_g$), минимум на кривой $H=f(v)$ в жидкостной хроматографии отсутствует.

Член Cv в уравнении Ван-Деемтера учитывает размывание пика за счет *сопротивления массопереносу* при непрерывном переходе вещества из подвижной фазы в неподвижную, и обратно. Таким образом, величина Cv характеризует скорость распределения вещества между двумя фазами, что описывается уравнением

$$Cv = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} v. \quad (8.18)$$

Чем толще пленка неподвижной фазы d_s и меньше коэффициент диффузии вещества в неподвижной фазе D_s , тем сильнее размывается пик за счет замедления массопереноса в неподвижной фазе. Поскольку фактор емкости колонки k' пропорционален объему неподвижной фазы, размывание с увеличением объема неподвижной фазы V_s должно уменьшаться. Если при этом увеличивается толщина слоя неподвижной фазы, а влияние члена d_s^2 преобладает, то размывание увеличивается. Влияние этого фактора неоднозначно.

Таким образом, из уравнения Ван-Деемтера

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_m}{v} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} v \quad (8.19)$$

следует, что эффективность хроматографической колонки имеет сложную зависимость от скорости подвижной фазы и описывается гиперболой, минимум которой соответствует оптимальному значению v . Задача экспериментатора — найти оптимальную скорость потока. На рис. 8.5, а приведена зависимость высоты H от скорости потока. Минимум на кривой объясняется тем, что диффузия вносит основной вклад в высоту H при низких скоростях потока, а при высоких скоростях преобладает влияние массопереноса. Минимум на кривой H_{\min} соответствует оптимальной скорости v_{opt} подвижной фазы, при которой колонка работает наиболее эффективно. (Напомним, что чем меньше значение H , тем эффективнее колонка.) Область под гиперболой можно поделить на три части, отвечающие трем членам уравнения Ван-Деемтера. Из этого также следует, что для повышения эффективности колонки необходимо уменьшить размер частиц, улучшить упаковку, подобрать оптимальную линейную скорость потока (при которой значение H минимально) и маловязкие неподвижные фазы (толщина их в газожидкостной хроматографии должна быть небольшой).

8.5.4. Оценка размывания хроматографической полосы

Размывание, приводящее к перекрыванию хроматографических пиков, происходит как в колонке, так и вне ее (внеколоночное размывание). Причины размывания соединений в хроматографической колонке подробно рассмотрены при

изложении теории теоретических тарелок (см. подразд. 8.5.2) и кинетической теории (см. подразд. 8.5.3). Внеколоночное размывание происходит в устройстве ввода пробы, коммуникациях от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора, а также в самом детекторе. Теория хроматографии позволяет оценить вклад каждого из этих факторов в размывание полосы, т. е. оценить ширину пика $w = 4\sigma$. Стандартное отклонение пика (σ) или дисперсия (σ^2) являются результирующим всех случайных процессов на молекулярном уровне, вызывающих размывание. Для распределения Гаусса эффективность колонки (H , N) связана с дисперсией. Высота H может быть определена как дисперсия на единицу длины колонки (L , мм):

$$H = \frac{\sigma^2}{L}, \quad (8.20)$$

причем значения σ выражают в тех же единицах (длины, времени или объема), что и значения H . Поскольку $N = L/H$, то

$$N = \frac{\sigma^2}{H^2}. \quad (8.21)$$

Теория показывает, что дисперсии в отличие от стандартных отклонений статистически аддитивны. Поэтому при условии взаимной независимости различных факторов, приводящих к размыванию, наблюдаемая (суммарная) величина σ^2 может быть представлена следующим образом:

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2, \quad (8.22)$$

где $\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_n^2$ — дисперсии, связанные с равновесным размыванием компонента при его движении вдоль колонки, неравновесным или динамическим размыванием, связанным с сопротивлением переносу масс, диффузионными процессами в подвижной и неподвижной фазах, неравномерным перемещением потока подвижной фазы между частицами неподвижной фазы (или в порах сорбента), а также внеколоночными факторами размывания.

Тогда результирующее стандартное отклонение полосы $\sigma = w/4$ вычисляют как $\sqrt{\sum \sigma_i^2}$.

Факторы, определяющие размывание пика и выраженные через слагаемые дисперсии, можно представить через величину H , комбинируя уравнения (8.20) и (8.22):

$$H = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{\sigma_1^2}{L} + \frac{\sigma_2^2}{L} + \dots + \frac{\sigma_n^2}{L}. \quad (8.23)$$

Это позволяет наглядно представить, например, вклад каждого из механизмов кинетического размывания в ВЭТТ (см. рис. 8.5, а). Относительный вклад каждого из факторов размывания пика зависит от природы хроматографической системы (сравните уравнения Ван-Деемтера для газовой и жидкостной хроматографии).

8.5.5. Селективность и разрешение

Хроматографическое разделение основано на селективности сорбента и различии в термодинамических свойствах хроматографируемых веществ в системе

сорбент — элюент. Для оценки возможности хроматографического разделения смеси на индивидуальные вещества используют коэффициент селективности α и разрешение R_s .

Коэффициент селективности является мерой относительного удерживания или относительной подвижности разделяемых веществ:

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{V'_{R_2}}{V'_{R_1}} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{k'_2}{k'_1}. \quad (8.24)$$

Это термодинамическая характеристика, зависящая при постоянной температуре только от природы разделяемых соединений и свойств подвижной и неподвижной фаз.

При $\alpha = 1$ разделение соединений невозможно. Только вещества с разными коэффициентами распределения будут перемещаться вдоль колонки с разными скоростями, что и приведет к их хроматографическому разделению. Следовательно, нужно так подобрать подвижную и неподвижную фазы, чтобы $D_1 \neq D_2$.

Разделение двух соседних пиков характеризуют разрешением R_s (разрешением пиков), которое описывается уравнением

$$R_s = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(w_2 + w_1)/2} = 2 \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_2 + w_1}, \quad (8.25)$$

где w_1, w_2 — ширина пиков, измеренная у их основания.

Если для двух близких пиков $w_1 \approx w_2$, то

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{w_2} = \frac{\Delta t_R}{w_1}. \quad (8.26)$$

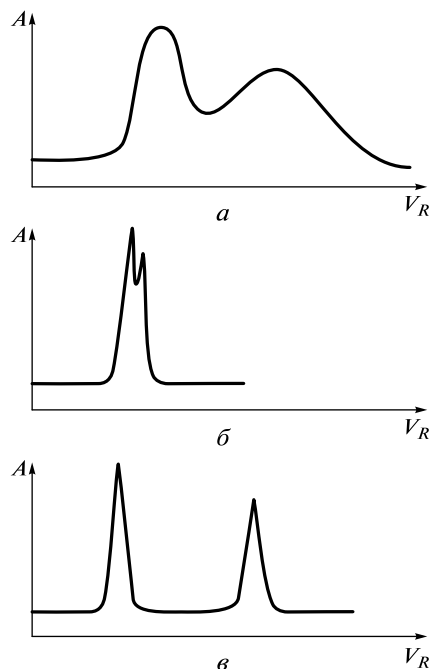
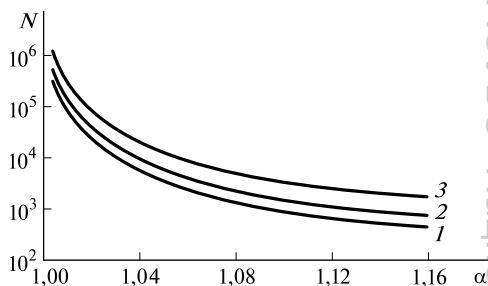


Рис. 8.6. Зависимость степени разделения смеси двух веществ от эффективности колонки и селективности сорбента:

a — высокая селективность, но плохая эффективность; *б* — высокая эффективность, но плохая селективность; *в* — высокая эффективность, достаточная селективность

Рис. 8.7. Зависимость числа теоретических тарелок N , необходимых для разделения веществ А и В, от коэффициента селективности при $R_s = 0,75$ (1), 1,0 (2), 1,5 (3)



Как видно из уравнения (8.25), разрешение пиков зависит от их ширины и от расстояния между максимумами пиков. Учитывая уравнения (8.12), (8.24), (8.25), приходим к выводу, что разрешение — функция числа тарелок N , коэффициента селективности α и фактора удерживания k' колонки:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k'}{1 + k'}. \quad (8.27)$$

Из уравнения (8.27) легко рассчитать число теоретических тарелок, необходимых для разделения с заданным разрешением:

$$N = 16R_s^2 \left(\frac{k' + 1}{k'} \right)^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2. \quad (8.28)$$

Для сильно удерживаемых веществ, когда $k' \gg 1$, выражение упрощается:

$$N = \frac{16R_s^2 \alpha^2}{(\alpha - 1)^2}.$$

На рис. 8.6 показано влияние эффективности колонки и селективности сорбента на разделение смеси двух веществ. Оптимизация разделения сводится к выбору лучшего сочетания параметров, входящих в уравнение (8.28). Например, для увеличения разрешения в 2 раза нужно увеличить число тарелок N или длину колонки L в 4 раза. На разрешение в большей степени влияет коэффициент селективности: при изменении значения α от 1,02 до 1,04 разрешение увеличивается в 2 раза. Как видно из рис. 8.7 (при постоянном разрешении), чем меньше коэффициент селективности α , тем большее число тарелок N необходимо для разделения двух веществ.

Для количественного разделения компонентов вполне достаточно, чтобы $R_s = 1,5$ (6 σ -разделение). При этом пики разделены практически до нулевой (базовой) линии. Если $R_s = 1$, то расстояние между пиками равно 4σ (4 σ -разделение). Этого вполне достаточно для количественного анализа, так как перекрывается только 2% площади пиков.

8.6. Аппаратура и обработка хроматограмм

8.6.1. Схема хроматографа

Хроматографическое разделение осуществляют в приборах — хроматографах. Блок-схема хроматографа приведена на рис. 8.8. Основной узел хроматографа — колонка. Колонки бывают металлические, стеклянные и пластиковые. Количе-

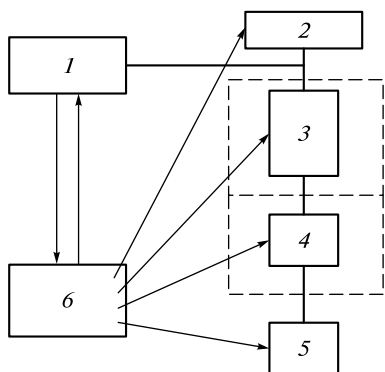


Рис. 8.8. Блок-схема хроматографа:

1 — система подачи подвижной фазы (баллон с газом, насос для жидкой подвижной фазы); 2 — дозатор; 3 — колонка; 4 — детектор; 5 — регистратор (самописец, персональный компьютер); 6 — микропроцессор, персональный компьютер (пунктиром показаны термостатируемые зоны)

ство вещества, выходящего из колонки, регистрируют с помощью детектора, сигналы которого записывают в виде хроматограмм.

Современный хроматограф может включать несколько колонок и различные детекторы, а также автоматическое устройство для подготовки и ввода пробы. Подсоединенный к хроматографу компьютер, имеющий соответствующее программное обеспечение и банк хроматографических данных, обеспечивает аналитика богатой информацией. Такая установка дает возможность значительно усовершенствовать идентификацию и количественную обработку хроматографических пиков. Она позволяет автоматизировать хроматографический процесс и устранять субъективные ошибки.

8.6.2. Общие сведения о детекторах

Детектор — аналитический прибор непрерывного действия, он должен давать отклик (аналитический сигнал) на соединения в элюате. Детекторы подразделяют на селективные (или специфические), которые чувствительны к химическим соединениям определенных классов, и универсальные, которые реагируют на многие вещества. Детекторы бывают деструктивными и недеструктивными по отношению к анализируемой пробе. При использовании недеструктивных детекторов можно собирать элюат и использовать его для дополнительных исследований.

Основные характеристики детектора следующие:

- 1) *чувствительность*, характеризующаяся отношением сигнала детектора к количеству вещества;
- 2) *предел детектирования (обнаружения)* — минимально определяемое количество вещества, т.е. такое количество, которому соответствует удвоенный (иногда утроенный) сигнал шумов детектора (рис. 8.9);

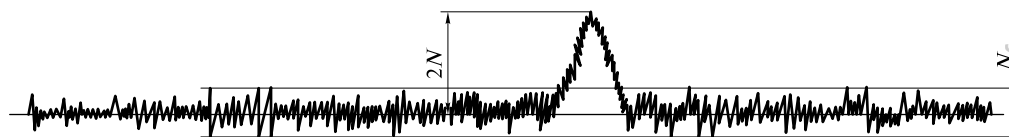


Рис. 8.9. Шум детектора и наименьшее детектируемое количество вещества (N — уровень шума; $2N$ — наименьшее детектируемое количество вещества)

3) *линейность* (сигнал детектора считают линейным, если отношение сигналов детектора, соответствующих двум пробам, пропорционально отношению количеств вещества в этих пробах; любой детектор имеет линейный диапазон лишь в определенных границах количества вещества);

4) *воспроизводимость*, количественной мерой которой служит стандартное отклонение серии сигналов детектора при вводе в хроматограф одних и тех же проб;

5) *стабильность работы* (низкая чувствительность к колебаниям температуры и скорости потока жидкости).

Способы детектирования. Работа детекторов основана на измерении физических и физико-химических свойств подвижной фазы и определяемых веществ, которые зависят от количества и природы вещества.

Сигнал детектора A_i на вещество i описывается выражением

$$A_i = k(a_{i0}(C) - a_0), \quad (8.29)$$

где k — коэффициент пропорциональности; $a_{i0}(C)$ — функция, описывающая зависимость аналитического сигнала элюата a_{i0} от концентрации C данного вещества в подвижной фазе; a_0 — аналитический сигнал подвижной фазы.

Сигнал A_i можно использовать в количественном анализе лишь в том случае, если выполняется линейная зависимость $A_i = kC$. На практике эта зависимость может иметь вид $A_i = kC^x$, где x — число, характеризующее степень отклонения данной зависимости от линейной.

Существует три способа детектирования: прямое детектирование, не прямое (косвенное) детектирование и детектирование с послекOLONочной реакцией.

Прямое детектирование проводят по увеличению сигнала детектора A_i (оптической плотности, электропроводности, теплопроводности, тока ионизации и др.) при прохождении через детектор зоны определяемого вещества (см. уравнение (8.29)). В этом случае сигнал подвижной фазы (элюента) a_0 должен быть минимальным ($a_0 \ll a_{0i}(C)$).

Непрямое (косвенное) детектирование проводят по уменьшению сигнала A_i при прохождении через детектор зоны определяемого вещества. При косвенном детектировании используют элюент, дающий постоянный отклик детектора ($a_0 \gg a_{0i}(C)$), который ослабевает при прохождении через детектор разделенных веществ, не дающих такого отклика. Например, катионы щелочных металлов, не поглощающие в ультрафиолетовой области спектра, элюируют разбавленным (0,25 ммоль/л) раствором сульфата меди(II); в данной области ион меди(II) имеет высокое поглощение (рис. 8.10).

Детектирование с послекOLONочной реакцией проводят для повышения чувствительности и селективности определения. Этот прием используют в жидкостной хроматографии при определении неорганических (катио-

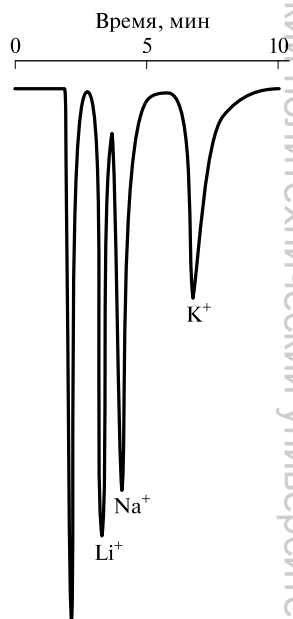


Рис. 8.10. Хроматограмма катионов щелочных металлов (косвенное детектирование ($\lambda = 220$ нм); колонка Zipax SCX, $4,6 \times 120$ мм; скорость потока 0,5 мл/мин)

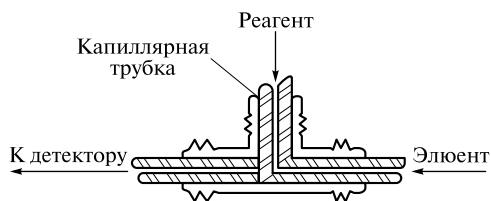


Рис. 8.11. Смесительная камера для проведения послеклоночной реакции (показана в разрезе)

нов, анионов) и органических (аминокислот и др.) соединений, а также в реакционной газовой хроматографии (см. подразд. 8.7).

Для проведения послеклоночной реакции в элюат, прошедший через колонку, вводят, например, спектрофотометрический реагент. Реагент и элюент перемешиваются в смесительной камере, которая устанавливается между колонкой и детектором. Схема камеры представлена на рис. 8.11.

В результате химического модифицирования соединений, выходящих из колонки, образуются окрашенные или флуоресцирующие производные, чувствительность определения повышается.

Рассмотренные принципы (способы) детектирования могут быть осуществлены с использованием детекторов разного типа как в жидкостной, так и в газовой хроматографии.

Общий подход к выбору детектора. В газовой и жидкостной хроматографии выбор детектора зависит от числа определяемых соединений, их природы и концентрации в смеси. Для определения большого числа соединений в одном образце используют универсальный детектор. Если нужно определить несколько соединений, близких по свойствам, задачу решают с помощью селективного детектора. В ряде случаев для повышения селективности и уменьшения времени анализа используют комбинации универсальных и селективных детекторов. Однако, учитывая, что хроматография является методом анализа главным образом многокомпонентных систем, использование универсальных детекторов более предпочтительно.

В газовой хроматографии используют несколько десятков детекторов. Полный комплект газового хроматографа включает 4—6 детекторов. Наиболее широко используют универсальные (детектор по теплопроводности (катарометр), пламенно-ионизационный детектор) и селективные (детектор электронного захвата, термоионный, пламенно-фотометрический) детекторы. В жидкостной хроматографии чаще используют спектрофотометрические, флуоресцентные, электрохимические (кондуктометрический, амперометрический) и рефрактометрические детекторы. Принцип действия детекторов в газовой и жидкостной хроматографии подробно описан в подразд. 8.7.5, 8.8.8.

8.6.3. Анализ и методы расчета хроматограмм

Хроматография позволяет не только разделять компоненты смеси, но и определять ее качественный и количественный состав, поскольку положение хроматографического пика на хроматограмме (удерживаемый объем, время удерживания) для данной хроматографической системы характеризует природу вещества, а площадь фигуры, ограниченной этой кривой и нулевой линией детектора (хроматографический пик), пропорциональна количеству вещества, прошедшего через детектор.

Качественный анализ. Идентификация хроматографическими методами — это прежде всего идентификация по параметрам удерживания (t_R , V_R), которые характеризуются хорошей воспроизводимостью (относительные стандартные отклонения не превышают 2 %.) Совпадение параметров удерживания неизвестного и стандартного соединений свидетельствует о том, что эти соединения могут быть идентичными. Если различные вещества имеют одинаковое время удерживания, то для большей достоверности идентификации сравнение хроматографических параметров известного и неизвестного веществ проводят в сильно различающихся условиях. Например, получают данные об их хроматографическом поведении в двух колонках с неподвижными фазами различной селективности. Если хроматографическое поведение стандартного и неизвестного веществ в таких случаях идентично, то достоверность идентификации возрастает до 99 %.

При сравнении хроматограмм, полученных на разных приборах, во избежание ошибок в идентификации используют исправленное время удерживания и исправленный удерживаемый объем. Часто идентификацию проводят по *относительному удерживанию* $t_{\text{отн}}$ — по отношению времени удерживания (или удерживаемого объема) определяемого компонента к времени удерживания (или удерживаемому объему) вещества, принятого за стандартное:

$$t_{\text{отн}} = \frac{t_R}{t_{R,\text{ст}}} = \frac{V_R}{V_{R,\text{ст}}}.$$

Относительное удерживание зависит только от состава подвижной и неподвижной фаз.

Для качественной идентификации органических соединений в гомологических рядах удобно пользоваться индексами удерживания Ковача, которые по существу также являются относительными параметрами удерживания. В этом случае в качестве стандартных веществ берут два соседних алкана, один из которых элюирует до исследуемого соединения, другой — после:

$$t'_{R(z)} < t'_{R(x)} < t'_{R(z+1)},$$

где z — число атомов углерода в алкане.

Логарифмический индекс удерживания рассчитывают по формуле

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{R(z)}} + 100z. \quad (8.30)$$

Для любого n -алкана выполняется соотношение $I = 100z$. Для всех других соединений можно определять индекс Ковача относительно шкалы измерения n -алканов, используя справочные данные.

Идентификация по индексам удерживания более надежна, чем по относительным удерживаемым объемам, поэтому их используют не только для идентификации, но и для сравнительной оценки селективности неподвижных фаз.

Закономерность изменения параметров удерживания (V'_R , t'_R) в гомологическом ряду органических соединений также создает основу для идентификации. Например, в газовой хроматографии используют зависимость логарифма исправленного удерживаемого объема от числа атомов углерода z в соединении или от температуры кипения ($T_{\text{кип}}$) при постоянной температуре колонки:

$$\lg V'_R = A + Bz, \quad (8.31)$$

$$\lg V'_R = A + BT_{\text{кип}}, \quad (8.32)$$

где A , B — произвольные константы, зависящие от условий анализа и функциональной группы гомологического ряда.

Если установлено, что соединение относится к данному гомологическому ряду, для его идентификации достаточно знать характеристики удерживания нескольких членов гомологического ряда. Найденные графически или вычисленные по уравнениям (8.31), (8.32) значения температуры кипения или индексов удерживания $100z$ используют для идентификации гомологов.

Существует еще один способ идентификации, основанный на одновременном использовании двух детекторов. Один детектор неспецифичен (катарометр, рефрактометр), а интенсивность сигнала другого детектора зависит от природы вещества, например детектор электронного захвата в газовой хроматографии или спектрофотометрический детектор в жидкостной хроматографии.

Сравнение хроматограмм, полученных с помощью двух детекторов, дает информацию, например, о составе и функциональных группах органических веществ.

Пример применения комбинации неспецифичного (пламенно-ионизационного) и селективного (термоионного) детекторов показан на рис. 8.12. Селективный детектор, установленный вторым, практически не дает отклика на углеводороды, тогда как неспецифичный детектор регистрирует их (вместе с галогенированными углеводородами).

Это пример простого способа качественной идентификации: компоненты смеси, на которые не дает отклика селективный детектор, относятся к классу углеводородов. Однако такие существенные различия в откликах наблюдаются не всегда. Обычное соотношение откликов селективного и неспецифичного детекторов лежит в интервале $10^1 - 10^3$.

Иногда для идентификации используют химические реакции до или после хроматографирования. В последнем случае отобранные фракции элюата анализируют химическими или физическими методами на присутствие того или иного компонента.

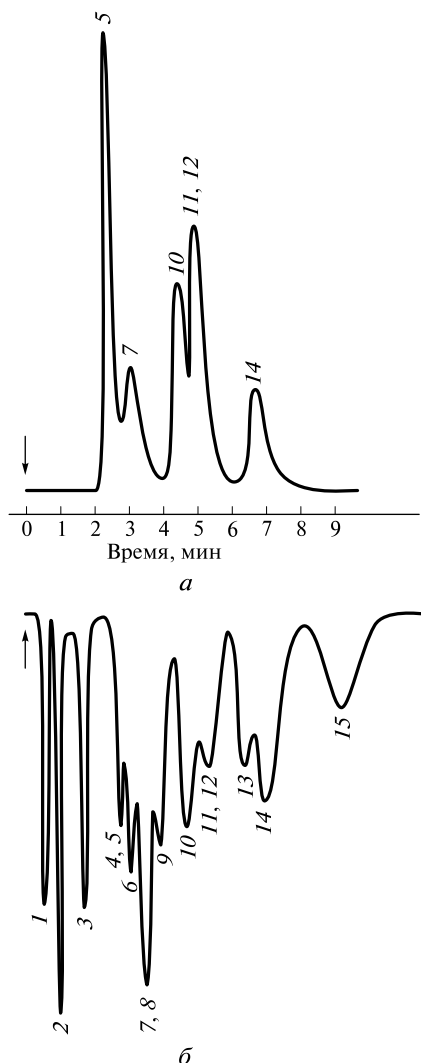


Рис. 8.12. Хроматограммы, полученные при объединении термоионного детектора (а) и пламенно-ионизационного детектора (б):

1 — метан; 2 — пентан; 3 — циклогексан; 4 — этилацетат; 5 — тетрахлорметан; 6 — метанол; 7 — дихлорметан; 8 — этанол; 9 — бензол; 10 — трихлорэтилен; 11 — трихлорметан; 12 — тетрахлорэтилен; 13 — толуол; 14 — 1,2-дихлорэтан; 15 — изоамилацетат

Количественный анализ. Для количественного анализа по хроматограмме сигнал детектора передается на электронное устройство, которое преобразует его в цифровую форму, либо на самописец с диаграммной лентой. В последнем случае количественный анализ проводят, измеряя высоту или площадь пика, так как эти параметры пропорциональны концентрации или количеству вещества в хроматографической зоне.

Измерение высоты пиков (рис. 8.13) проще и точнее, чем измерение площади, особенно для веществ с малым временем удерживания и симметричным пиком. Чем меньше значение t_R , тем уже, острее пик.

Однако площади измеряют чаще, так как последние практически не изменяются при некоторой нестабильности экспериментальных условий. Для измерения площадей обычно проводят касательные к тылу и фронту пика и соединяют их линией, параллельной нулевой линии. В современных хроматографах используют численное интегрирование при помощи компьютера.

Площадь полученного треугольника составляет 96 % истинной площади и пропорциональна количеству вещества в пробе. Для расчета площади симметричных пиков находят произведение высоты пика на его полуширину; это произведение составляет 84 % площади пика. Точность измерения площади пика зависит от отношения высоты пика к его ширине (оптимальное отношение лежит в интервале от 2 до 10).

Используя данные по высоте пиков или их площадям, можно рассчитать количественный состав пробы методом нормировки (с использованием или без использования поправочных коэффициентов), методом внешнего стандарта (абсолютной градуировки), а также методом внутреннего стандарта.

Метод нормировки. Чаще всего на практике используют метод нормировки (рис. 8.14). Согласно методу необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси. Доля площади пика в суммарной площади всех пиков соответствует содержанию компонента в массовых процентах. При анализе смеси трех компонентов А, В, С относительное содержание компонента А (X_A), соответствующего пику А на хроматограмме, можно рассчитать по формуле

$$X_A = \frac{S_A}{S_A + S_B + S_C} 100 \%,$$

где S_A, S_B, S_C — площади пиков А, В, С соответственно.

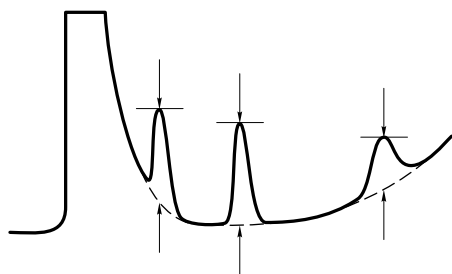


Рис. 8.13. Измерение высоты пика компонента

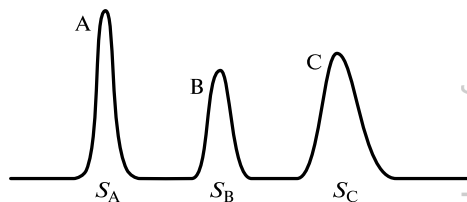


Рис. 8.14. Определение компонентов методом нормировки

Эту формулу используют только в том случае, если детектор одинаково чувствителен к каждому из разделяемых компонентов смеси, т.е. если компоненты смеси, взятые в одинаковых количествах, дают одну и ту же площадь пика.

Если же чувствительность детектора различна по отношению к каждому из компонентов пробы, то используют поправочные коэффициенты f_A, f_B, f_C , учитывающие чувствительность детектора к компонентам А, В, С соответственно. Формула для расчета в этом случае имеет вид

$$X_A = \frac{S_A f_A}{\sum_n S_n f_n} 100 \%$$

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$f_x = \frac{S_{ст} C_x}{S_x C_{ст}} f_{ст},$$

где $S_x, S_{ст}$ — площадь пика определяемого и стандартного вещества соответственно; $C_x, C_{ст}$ — концентрация определяемого и стандартного вещества соответственно; $f_{ст}$ — поправочный коэффициент стандартного вещества.

Метод внешнего стандарта. Метод используют при определении отдельных веществ или анализе простых смесей, а также в случае определения микропримесей.

Готовят два стандартных раствора определяемого компонента с содержанием компонента X_1 и X_2 соответственно. Одинаковый объем растворов вводят в хроматограф и определяют площади пиков (S_1 и S_2). Результаты представляют графически (рис. 8.15) либо определяют по формуле

$$X_x = k S_x \cdot 100 \%$$

Градуировочный коэффициент k определяют при анализе проб стандартных серий смесей:

$$k = \frac{S_{ст}}{X_{ст}}$$

Метод внутреннего стандарта. Данный метод применяют при отсутствии на хроматограмме пиков некоторых компонентов анализируемой смеси. Метод основан на том, что в анализируемую смесь вводят определенное количество стандартного вещества. Это вещество должно быть химически инертным, отсутствовать в определяемой пробе и полностью отделяться от других компонентов смеси; время его удерживания должно быть близко к значениям t_R определяемых компонентов; его концентрация должна быть близка к концентрациям определяемых компонентов; пик симметричный. Для определения поправочных коэффициентов (нормировочных множителей) составляют различные смеси (известного состава) внутреннего стандарта с каждым из компонентов; получают хроматограммы таких смесей. Определяют площади пиков, и для каждого компонента рассчитывают поправочный коэффициент по формуле

$$k = \frac{S_{в.ст} C_x}{S_x C_{в.ст}},$$

где $S_{в.ст}, S_x$ — площадь пика внутреннего стандарта и определяемого компонента соответственно; $C_{в.ст}, C_x$ — концентрация соответственно внутреннего стандарта и определяемого компонента в смеси.

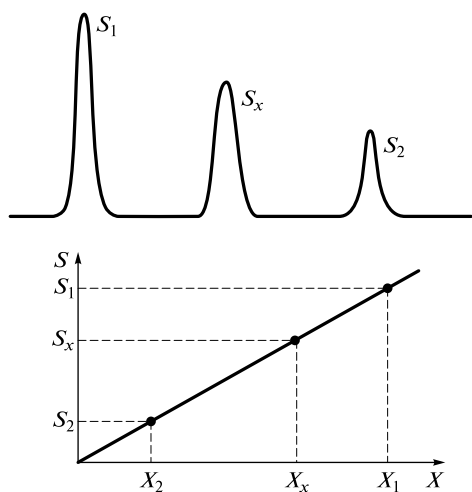


Рис. 8.15. Определение компонента методом внешнего стандарта

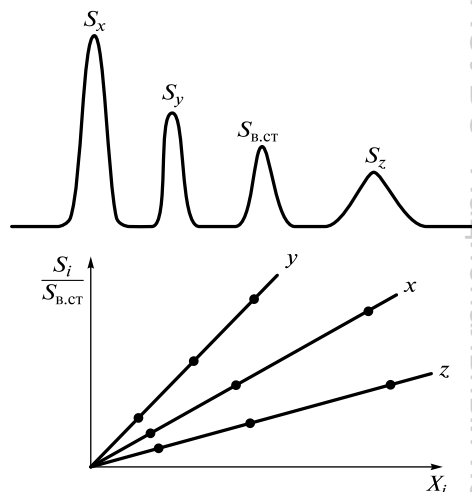


Рис. 8.16. Определение компонентов методом внутреннего стандарта

Зная поправочные коэффициенты, содержание компонента рассчитывают по формуле

$$X = (kr S_x / S_{в.ст}) 100 \%,$$

где $r = m_{в.ст} / m_{пр}$ ($m_{в.ст}$, $m_{пр}$ — масса внутреннего стандарта и пробы соответственно, г). Результаты можно представить графически (рис. 8.16).

8.6.4. Достоверность результатов и источники погрешностей

Погрешности в хроматографический количественный анализ вносят: подготовка и отбор представительной пробы, ее неомогенность (так как работают с малыми объемами проб); аппаратура (нелинейность детектора, различная его чувствительность к компонентам пробы); обработка хроматограмм. Воспроизводимость определения площадей пиков методом построения треугольника, выражаемая относительным стандартным отклонением, составляет 4 %, методом произведения высоты на ширину, измеренную на половине высоты, — 2,5 %, с помощью электронного цифрового интегратора — 0,4 %. Чаще всего хроматографы, настроенные на работу в оптимальных условиях, не вносят значительного вклада в погрешность результата. Поэтому при оценке случайных погрешностей в общую дисперсию анализа включают дисперсию, связанную с отбором пробы и измерением площади пика.

8.7. Газовая хроматография

8.7.1. Общие замечания

Газовая хроматография — метод разделения летучих, термостабильных соединений. Подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий

через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не взаимодействует с разделяемыми веществами и неподвижной фазой, он выполняет только транспортную функцию.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы различают два вида газовой хроматографии — газотвердофазную (неподвижная фаза — твердый носитель: силикагель, уголь, оксид алюминия) и газожидкостную (неподвижная фаза — жидкость, нанесенная на инертный носитель).

Процесс разделения основан на различии в летучести и растворимости (или адсорбируемости) разделяемых компонентов. Так, в случае газожидкостной хроматографии через хроматографическую колонку быстрее движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть (упругость пара) при данной температуре больше.

Газохроматографическим методом могут быть проанализированы газообразные, жидкие и твердые вещества молекулярной массой менее 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения (для реакционной газовой хроматографии). Для быстрого и полного разделения достаточно, чтобы упругость пара составляла 1—4 мм рт. ст. при рабочей температуре колонки. Более летучим считается вещество, упругость паров которого выше. Количественный анализ можно провести только в том случае, если вещество термостойко, т.е. испаряется в дозаторе воспроизводимо и элюирует без разложения. При разложении вещества на хроматограмме появляются ложные пики, относящиеся к продуктам разложения. Вещество не должно образовывать устойчивых сольватов при растворении в неподвижной жидкой фазе и реагировать с материалами, из которых изготовлены детали хроматографа. Этим требованиям в большей мере удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод анализа смесей органических соединений. Однако этим методом можно также определить многие элементы Периодической системы в виде летучих комплексов.

8.7.2. Газотвердофазная хроматография

Особенность метода газотвердофазной (газоадсорбционной) хроматографии в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью ($10^1 — 10^3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), и распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции. Поэтому в газотвердофазной хроматографии чрезвычайно важен выбор адсорбента, площадь и природа поверхности которого обуславливают селективность разделения. Молекулы из газовой фазы адсорбируются на поверхности неподвижной фазы за счет межмолекулярных (дисперсионных, ориентационных, индукционных) взаимодействий, имеющих электростатическую природу. Возможно образование водородных связей, причем вклад этого вида взаимодействия в удержание сорбатов значительно уменьшается с ростом температуры. Комплексообразование для селективного разделения веществ в газотвердофазной хроматографии используют редко.

Для аналитической практики важно, чтобы при постоянной температуре концентрация адсорбированного вещества на поверхности C_s была пропорциональна концентрации этого вещества в газовой фазе C_m :

$$C_s = kC_m,$$

т. е. чтобы распределение происходило в соответствии с линейной изотермой адсорбции (k — константа). В этом случае каждый компонент перемещается вдоль колонки с постоянной скоростью, не зависящей от его концентрации. Разделение веществ обусловлено различной скоростью их перемещения при заданной температуре.

С повышением температуры уменьшаются теплота адсорбции $\Delta H/T$, от которой зависит удерживание, и соответственно t_R . Это используют в практике анализа. Если разделяют соединения, сильно различающиеся по летучести при постоянной температуре, то низкокипящие вещества элюируют быстро, высококипящие вещества имеют большее время удерживания, их пики на хроматограмме будут ниже и шире, анализ занимает много времени. Если же в процессе хроматографирования повышать температуру колонки с постоянной скоростью (программирование температуры), то близкие по ширине пики на хроматограмме будут располагаться равномерно (рис. 8.17).

В качестве адсорбентов для газотвердофазной хроматографии в основном используют активированные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Неоднородностью поверхности адсорбентов обусловлены основные недостатки метода газотвердофазной хроматографии и невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул. Однако на геометрически и химически однородных макропористых адсорбентах можно проводить анализ смесей силь-

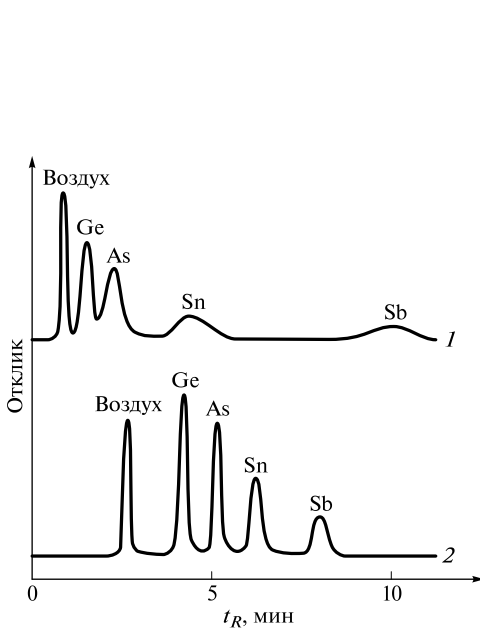


Рис. 8.17. Разделение гидридов элементов методом газовой хроматографии на колонке с порпакаом (газ-носитель — азот):

1 — при постоянной температуре колонки 85 °С; 2 — при программировании температуры колонки (8 °С/мин)

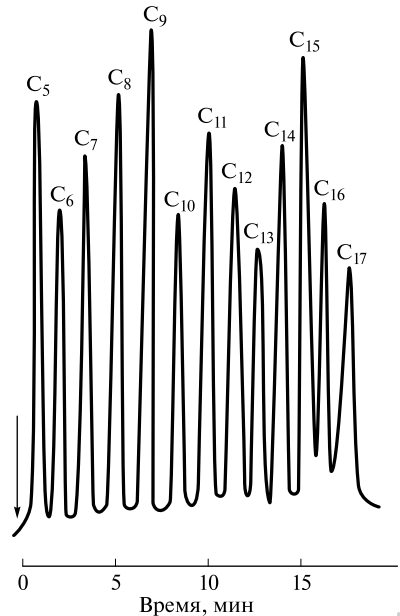


Рис. 8.18. Хроматограмма n -алканов C_5 — C_{17} , полученная на колонке с силохромом С-80 при программировании температуры от 50 до 250 °С; скорость газа-носителя (азота) 2,1 см³/мин

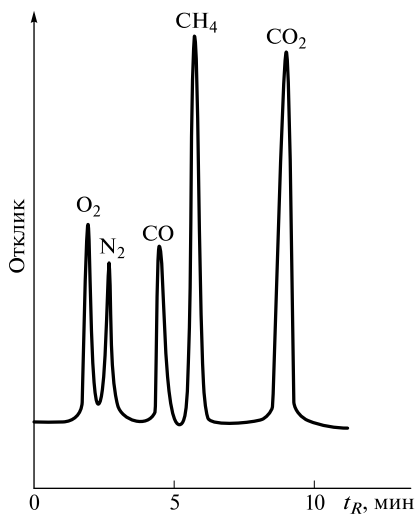


Рис. 8.19. Разделение неорганических газов методом газовой хроматографии на глинистом минерале сепиолите (температура колонки программируется от -78 до 70 °С)

нополярных веществ. В последние годы выпускают адсорбенты с более или менее однородной поверхностью, такие как пористые полимеры, макропористые силикагели (силохром, порасил, сферосил), пористые стекла, цеолиты.

Наиболее широко метод газотвердофазной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп

(рис. 8.18). Изотермы адсорбции таких молекул близки к линейным. Например, для разделения смесей газов O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 с успехом применяют глинистые материалы (рис. 8.19). Температуру колонки программируют для сокращения времени анализа за счет уменьшения времени удерживания высококипящих газов. На молекулярных ситах — высокопористых природных или синтетических кристаллических материалах, все поры которых имеют примерно одинаковые размеры ($0,4 - 1,5$ нм), можно разделить изотопы водорода. Сорбенты, называемые порпаками, используют для разделения гидридов металлов (Ge , As , Sn , Sb) (см. рис. 8.17). Метод газотвердофазной хроматографии на колонках с пористыми полимерными сорбентами или углеродными молекулярными ситами — самый быстрый и удобный способ определения воды в неорганических и органических материалах, например в растворителях.

8.7.3. Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии. Это связано с чрезвычайным разнообразием жидких неподвижных фаз, что облегчает выбор селективной для данного анализа фазы, с линейностью изотермы распределения в более широкой области концентраций, что позволяет работать с большими пробами, и с легкостью получения воспроизводимых по характеристикам (эффективности, емкости и селективности) колонок.

Механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной жидкой фазой основан в этом случае на растворении этих компонентов в жидкой фазе. Селективность зависит от двух факторов: упругости пара определяемого вещества и его коэффициента активности в жидкой фазе. Согласно *закону Рауля*: при растворении упругость пара вещества над раствором p_i прямо пропорциональна его коэффициенту активности γ , мольной доле N_i вещества в растворе и давлению паров чистого вещества p_i^0 при данной температуре:

$$p_i = \gamma N_i p_i^0.$$

Поскольку концентрация i -го компонента в равновесной паровой фазе определяется его парциальным давлением, можно принять, что $p_i \sim C_m$, $N_i \sim C_s$. Тогда имеем

$$D = \frac{C_s}{C_m} = \frac{N_i}{p_i} = \frac{1}{\gamma p_i^0},$$

для коэффициента селективности получим

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\gamma_1 p_1^0}{\gamma_2 p_2^0}.$$

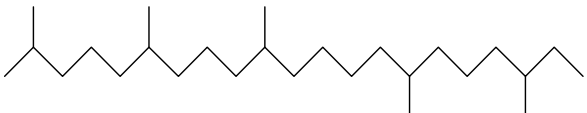
Таким образом, чем ниже температура кипения вещества (чем больше p_i^0), тем слабее удерживается оно в хроматографической колонке. Чем больше различия в температурах кипения веществ, тем выше селективность разделения. Если же температуры кипения веществ одинаковы, то для их разделения используют различия во взаимодействии с неподвижной жидкой фазой: чем сильнее взаимодействие, тем меньше коэффициент активности и больше удерживание.

Неподвижные жидкие фазы. Для обеспечения селективности колонки важно правильно выбрать неподвижную жидкую фазу. Эта фаза должна быть хорошим растворителем для компонентов смеси (если растворимость мала, компоненты выходят из колонки очень быстро), нелетучей (чтобы не испарялась при рабочей температуре колонки), химически инертной, должна обладать небольшой вязкостью (иначе замедляется процесс диффузии), при нанесении на носитель должна образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную. Разделительная способность неподвижной фазы для компонентов данной пробы должна быть максимальной.

Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды и др.), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли, гидроксилламины и др.).

Зная свойства неподвижной жидкой фазы и природу разделяемых веществ, например класс, строение, можно достаточно быстро подобрать подходящую для разделения данной смеси селективную жидкую фазу. При этом следует учитывать, что время удерживания компонентов будет приемлемым для анализа, если полярности стационарной фазы и вещества анализируемой пробы близки. Для растворенных веществ с близкой полярностью порядок элюирования обычно коррелирует с температурами кипения, и если разница температур достаточно велика, возможно полное разделение. Для разделения близкикопящих веществ разной полярности используют стационарную фазу, селективно удерживающую один или несколько компонентов вследствие диполь-дипольного взаимодействия. С увеличением полярности жидкой фазы время удерживания полярных соединений возрастает. В табл. 8.1 приведены жидкие фазы и максимальные температуры (T_{\max}), при которых их можно использовать. Для равномерного нанесения жидкой фазы на твердый носитель ее смешивают с легколетучим растворителем, например эфиром. К этому раствору добавляют твердый носитель. Смесь нагревают, растворитель испаряется, жидкая фаза остается на носителе. Сухим носителем с нанесенной таким образом неподвижной жидкой фазой заполняют колонку, стараясь избежать образования пустот. Для равномерной упаковки через колонку пропускают струю газа и одновременно постукивают по колонке для уплотнения набивки. Затем до присоединения к детектору колонку кондиционируют, постепенно повышая температуру до значения на 50°C выше того, при котором ее предполагают использовать, и выдерживают при этой температуре несколько часов. При

Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии

Название	Строение	T_{\max} , °C
Сквалан		125
Апиезон	Смешанные углеводороды	300
Силикон SE-30	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	325
Силикон OV-17	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	325
Карбовакс 20М	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	210
DEGS	$\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$	200

этом могут быть потери жидкой фазы, но колонка входит в стабильный рабочий режим.

Носители неподвижных жидких фаз. Твердые носители для диспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однородной тонкой пленки должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью ($20 \text{ м}^2/\text{г}$), с небольшими частицами одинакового размера, а также инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной. Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из хромсорба, обработанного диметилхлорсиланом (силанизированного), стеклянных гранул и флуоропака (фторуглеродного полимера). Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой. Чаще всего используют силанизированные белые диатомитовые носители — диатомитовый кремнезем, или кизельгур. Диатомитовый кремнезем — это микроаморфный, содержащий воду диоксид кремния. К таким носителям относят хромсорб *W*, газохром *Q*, хроматон *N* и др. Кроме того, используют стеклянные шарики и тефлон.

8.7.4. Области применения газовой хроматографии

Газовая хроматография — один из широко используемых на практике современных методов многокомпонентного анализа, его отличительные черты — экс-

прессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный газохроматографический анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, особенно эффективный при анализе смесей веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т. д.). Этот метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла — тысячи), его используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др. При анализе сложных многокомпонентных смесей успешно применяют метод капиллярной хроматографии, поскольку число теоретических тарелок на 100 м колонки достигает в этом случае $(2-3) \cdot 10^5$. На рис. 8.20 приведена хроматограмма выхлопных газов автомобиля, полученная с использованием капиллярной колонки.

Возможности газовой хроматографии существенно расширяются при использовании реакционной газовой хроматографии в результате того, что многие нелетучие, термонеустойчивые или агрессивные вещества непосредственно перед введением в хроматографическую колонку могут быть переведены с помощью химических реакций в другие — более летучие и устойчивые. Химические превращения осуществляют чаще на входе в хроматографическую колонку, иногда в самой колонке или на выходе из нее перед детектором. Значительно удобнее проводить превращения вне хроматографа. Недостатки метода реакционной газовой хроматографии связаны с появлением новых источников ошибок и увеличением времени анализа.

Реакционную газовую хроматографию часто используют при определении микроколичеств воды. Вода реагирует с гидридами металлов, с карбидом кальция или металлическим натрием, продукты реакции (например, ацетилен) детектируют с высокой чувствительностью пламенно-ионизационным детектором. К парам воды этот детектор малочувствителен. Широко применяют химические превращения в анализе термически неустойчивых биологических смесей. Обычно анализируют смеси производных аминокислот, жирных кислот $C_{10}-C_{20}$, сахаров, стероидов. Для изучения высокомолекулярных соединений (олигомеров, полимеров, смол и т. д.) по продуктам их разложения используют пиролитическую хроматографию. В этом методе испарение пробы заменяют пиролизом. Карбонаты металлов можно проанализировать по выделяющемуся диоксиду углерода при обработке их кислотами.

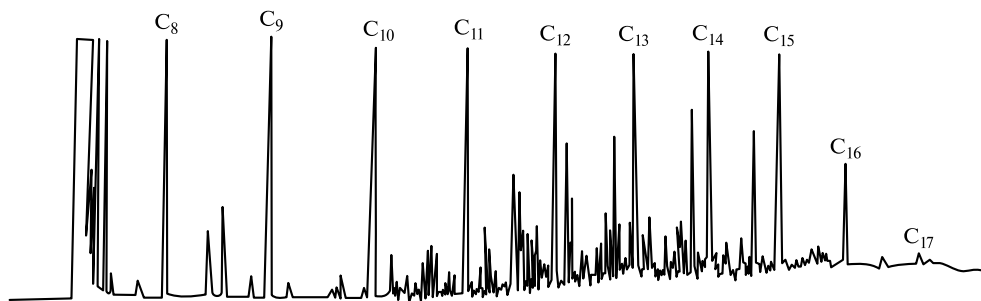


Рис. 8.20. Хроматограмма концентрата выхлопных газов автомобиля, полученная с использованием капиллярной колонки длиной 50 м; неподвижная фаза — SP-400; программирование температуры от 50 до 200 °C со скоростью 1,5 °C · мин⁻¹

Методом газовой хроматографии можно определять металлы, переводя их в летучие хелаты. Особенно пригодны для хроматографирования хелаты двух-, трех- и четырехвалентных металлов с β -дикетонами. Лучшие хроматографические свойства проявляют β -дикетонаты Be(II) , Al(III) , Sc(III) , V(III) , Cr(III) .

Газовую хроматографию используют также в препаративных целях для очистки химических препаратов, выделения индивидуальных веществ из смесей. Метод широко применяют в физико-химических исследованиях: для определения свойств адсорбентов, термодинамических характеристик адсорбции и теплот адсорбции, площади поверхности твердых тел, а также констант равновесия, коэффициентов активности и др.

При помощи газового хроматографа, установленного на космической станции «Венера-12», был определен состав атмосферы Венеры. Газовые хроматографы устанавливают в жилых отсеках космических кораблей: организм человека выделяет много вредных веществ, и их накопление может привести к большим неприятностям. При превышении допустимых норм вредных веществ автоматическая система хроматографа дает команду прибору, который очищает воздух.

8.7.5. Газовые хроматографы

Рассмотрим особенности газовых хроматографов (см. рис. 8.8). Газ-носитель подают из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливают при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонки составляет, как правило, $20 - 50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Пробу перед вводом в колонку дозируют. Газовые пробы вводят газовыми шприцами или с помощью крана дозатора. Жидкие пробы вводят специальными инъекционными шприцами ($0,5 - 20,0 \text{ мкл}$) в поток газа-носителя (в испаритель) через мембрану из силиконовой самоуплотняющейся резины. Для введения твердых проб используют специальные приспособления. Проба должна испаряться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме расширяются и точность анализа снижается. Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабжено нагревателем, что позволяет поддерживать температуру дозатора примерно на 50°C выше, чем температура колонки.

Применяют разделительные колонки двух типов: насадочные (набивные) и капиллярные. Насадочные колонки диаметром $2 - 6 \text{ мм}$ и длиной $0,5 - 20,0 \text{ м}$ изготавливают из боросиликатного стекла, тефлона или металла. В колонки помещают стационарную фазу: в газотвердофазной хроматографии это адсорбент, в газожидкостной хроматографии — носитель с тонким слоем жидкой фазы. Правильно подготовленную колонку можно использовать для нескольких сотен анализов.

Капиллярные колонки разделяют по способу фиксации неподвижной фазы на два типа: колонки с тонкой ($0,01 - 1,0 \text{ мкм}$) пленкой неподвижной жидкой фазы непосредственно на внутренней поверхности капилляров и тонкослойные колонки, на внутреннюю поверхность которых нанесен пористый слой ($5 - 10 \text{ мкм}$) твердого вещества, выполняющего функцию сорбента или носителя неподвижной жидкой фазы. Капиллярные колонки изготавливают из кварца; внутренний диаметр капилляров $0,2 - 0,5 \text{ мм}$, длина $10 - 100 \text{ м}$.

Температура колонок определяется главным образом летучестью пробы и может изменяться в интервале от -196°C (температура кипения жидкого азота) до

Характеристики газохроматографических детекторов

Детектор	Предел обнаружения	Число порядков линейного диапазона градуировочного графика
Катарометр	10^{-12} г/мл	5
Пламенно-ионизационный детектор	10^{-12} г/с	7
Детектор электронного захвата	10^{-14} г/мл	4
Термоионный детектор	10^{-15} г/с	3
ИК-спектрометр	$> 10^{-6}$ г	3
Масс-спектрометр	$10^{-14} - 10^{-12}$ г	6

350 °С. Температуру колонки контролируют с точностью до нескольких десятых градуса и поддерживают постоянной с помощью термостата. Прибор дает возможность в процессе хроматографирования повышать температуру с постоянной скоростью (линейное программирование температуры).

Для регистрации веществ, элюируемых из колонки, в комплект газового хроматографа входит несколько различных детекторов. Сравнительные характеристики детекторов приведены в табл. 8.2.

Детектор по теплопроводности (катарометр). Этот универсальный детектор наиболее широко используют в газовой хроматографии (рис. 8.21). В полость металлического блока помещена спираль из металла с высоким термическим сопротивлением (платина, вольфрам, их сплавы, никель). Через спираль проходит постоянный ток, в результате чего она нагревается. Если спираль омывается чистым газом-носителем, спираль теряет постоянное количество теплоты и ее температура постоянна. Если состав газа-носителя изменяется, то меняется тепло-

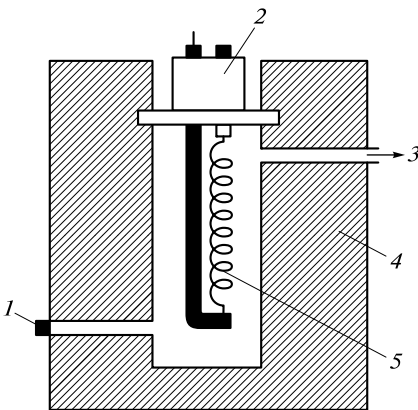


Рис. 8.21. Схема катарометра:

1 — ввод газа из колонки; 2 — изолятор;
3 — выход в атмосферу; 4 — металлический блок; 5 — нить сопротивления

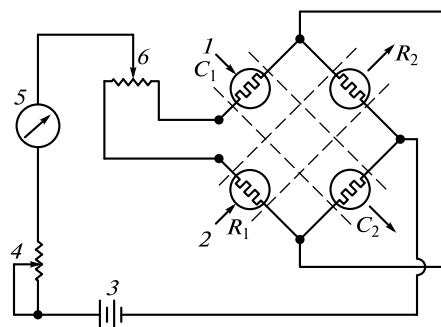


Рис. 8.22. Схема моста Уитстона:

1 — выход газа из колонки; 2 — ввод чистого газа-носителя; 3 — источник тока; 4 — регулятор тока, проходящего через нити; 5 — миллиамперметр; 6 — установка нуля

проводность газа и соответственно температура спирали. Это приводит к изменению сопротивления нити, которое измеряют с помощью моста Уитстона (рис. 8.22). Сравнительный поток газа-носителя омывает нити ячеек R_1 и R_2 , а газ, поступающий из колонки, омывает нити измерительных ячеек C_1 и C_2 . Если у четырех нитей одинаковая температура (одинаковое сопротивление), мост находится в равновесии. При изменении состава газа, выходящего из колонки, сопротивление нитей ячеек C_1 и C_2 меняется, равновесие нарушается и генерируется выходной сигнал.

На чувствительность катарометра сильно влияет теплопроводность газа-носителя, поэтому нужно использовать газы-носители с максимально возможной теплопроводностью, например гелий или водород.

Пламенно-ионизационный детектор. Схема детектора приведена на рис. 8.23. Выходящий из колонки газ смешивается с водородом и поступает в форсунку горелки детектора. Образующиеся в пламени ионизированные частицы заполняют межэлектродное пространство, в результате чего сопротивление снижается, ток резко усиливается. Стабильность и чувствительность детектора зависит от выбора скорости потока всех используемых газов (газ-носитель $\sim 30 - 50$ мл/мин, водород ~ 30 мл/мин, воздух $\sim 300 - 500$ мл/мин).

Пламенно-ионизационный детектор реагирует практически на все газообразные соединения, кроме водорода, инертных газов, кислорода, азота, оксидов азота, серы, углерода, а также паров воды. Этот детектор имеет широкую область (6–7 порядков) линейного отклика, поэтому он наиболее пригоден при определении следовых количеств соединений.

Детектор электронного захвата. Этот детектор представляет собой ячейку с двумя электродами (ионизационная камера), в которую поступает газ-носитель, прошедший через хроматографическую колонку (рис. 8.24). В камере он облучается постоянным потоком β -электронов, поскольку один из электродов изготов-

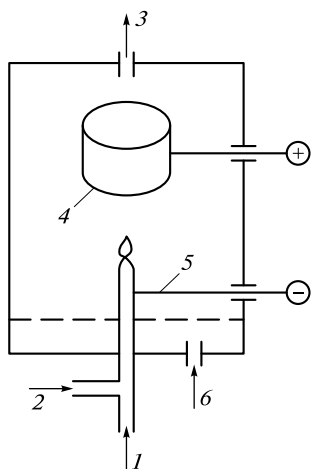


Рис. 8.23. Схема пламенно-ионизационного детектора:

1 — ввод газа из колонки; 2 — ввод водорода; 3 — вывод в атмосферу; 4 — собирающий электрод; 5 — катод; 6 — ввод воздуха

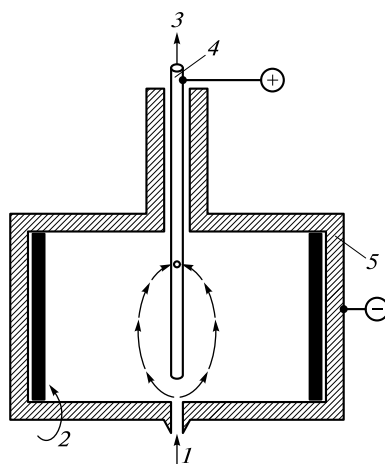
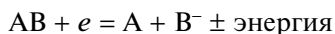
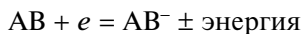


Рис. 8.24. Схема электронно-захватного детектора:

1 — ввод газа; 2 — источник излучения; 3 — вывод в атмосферу; 4, 5 — электроды

лен из материала (^{63}Ni , ^3H , ^{226}Ra), являющегося источником излучения. Наиболее удобный источник излучения — титановая фольга, содержащая адсорбированный тритий. В детекторе происходит реакция свободных электронов с молекулами определенных типов с образованием стабильных анионов:



В ионизированном газе-носителе (N_2 , He) в качестве отрицательно заряженных частиц присутствуют только электроны. В присутствии соединения, которое может захватывать электроны, ионизационный ток детектора уменьшается. Этот детектор дает отклик на соединения, содержащие галогены, фосфор, серу, нитрат-ионы, свинец, кислород; на большинство углеводородов он не реагирует.

8.8. Жидкостная хроматография

8.8.1. Общие замечания

Жидкостная хроматография — это метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость. Метод жидкостной хроматографии применим для разделения более широкого круга веществ, чем газовая хроматография, поскольку большинство веществ не обладает летучестью, многие из них неустойчивы при высоких температурах (особенно высокомолекулярные соединения) и разлагаются при переводе в газообразное состояние. В жидкостной хроматографии разделение чаще всего осуществляют при комнатной температуре. Особенности всех видов жидкостной хроматографии обусловлены наличием жидкой подвижной фазы.

Сорбция компонентов из газа и жидкого элюента осуществляется по-разному. В отличие от газа, который выполняет только транспортную функцию и не сорбируется неподвижной фазой, жидкая подвижная фаза — активный элюент, молекулы которого могут сорбироваться на поверхности. При прохождении через колонку находящиеся в элюенте молекулы интересующего нас компонента должны вытеснить молекулы элюента с поверхностного слоя сорбента, что приводит к уменьшению энергии взаимодействия молекул вещества с поверхностью сорбента. Поэтому значения V_R , пропорциональные изменению свободной энергии ($-\Delta G$), в жидкостной хроматографии также меньше, чем в газовой хроматографии; диапазон линейности изотермы сорбции в жидкостной хроматографии больше.

Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы. Возможно использование градиентного элюирования. Селективность жидкостной хроматографии в отличие от газовой определяется природой не только неподвижной, но и подвижной фазы (элюента).

В классическом варианте жидкостной хроматографии в стеклянную колонку длиной 1 — 2 м, заполненную сорбентом (размер частиц ≥ 100 мкм), вводят анализируемую пробу и пропускают элюент. Скорость прохождения элюента под действием силы тяжести мала, а продолжительность анализа значительна. Классический вариант до сих пор применяют в лабораторной практике для

препаративных разделений, поскольку он не требует дорогостоящего оборудования.

Использование поверхностно- и объемно-пористых сорбентов с частицами размером 3—10 мкм, нагнетательных насосов, чувствительных детекторов позволило перейти от классической к высокоэффективной жидкостной хроматографии. Быстрый массоперенос при высокой эффективности разделения позволяет использовать высокоэффективную жидкостную хроматографию для разделения и определения молекул (адсорбционная и распределительная хроматография), для разделения и определения ионов (ионообменная, ионная, ион-парная хроматография), для разделения макромолекул (эксклюзионная хроматография). Методами аффинной и лигандообменной хроматографии разделяют биологически активные молекулы и оптические изомеры.

8.8.2. Адсорбционная жидкостная хроматография

В адсорбционном варианте жидкостной хроматографии молекулы сорбатов связываются с поверхностью твердого адсорбента за счет дисперсионных, ориентационных и донорно-акцепторных взаимодействий. Разделение основано на конкурентном взаимодействии сорбатов и компонентов подвижной фазы с поверхностью сорбента. В зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз различают нормальнофазовую и обращенно-фазовую хроматографию. В нормальнофазовой хроматографии используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы, в обращенно-фазовой — неполярный адсорбент и полярные подвижные фазы. В обоих случаях выбор подвижной фазы часто важнее, чем неподвижной.

Неподвижные фазы. Адсорбенты различных типов (полярные и неполярные) проявляют неодинаковую селективность по отношению к разделяемым соединениям. В качестве адсорбентов применяют тонкодисперсные пористые материалы удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

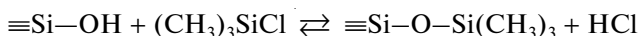
Полярные адсорбенты (SiO_2 , Al_2O_3 , оксиды других металлов, флорисил и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Эти адсорбенты применяют главным образом для разделения неполярных соединений и соединений со средней полярностью. В высокоэффективной жидкостной хроматографии основной полярной фазой является силикагель. Главные преимущества силикагеля — механическая прочность, относительная инертность, легкость модификации, широкий выбор по пористости поверхности и размерам пор. Удерживание соединений растет с увеличением их полярности, уменьшением числа атомов углерода в молекуле, по мере уплощения молекулы и при увеличении числа π -электронов (для полиядерных соединений). Удерживание уменьшается с увеличением степени экранирования полярных групп. Адсорбционная хроматография на силикагеле обеспечивает наибольшую селективность разделения соединений, имеющих различные функциональные группы и разное число таких групп.

Недостаток полярных адсорбентов — высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях. Например, силоксановые группы $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ на поверхности SiO_2 в присутствии воды переходят в силанольные $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, при этом изменяются свойства поверхности и результаты становятся невоспроизводимыми. Для изменения селективности применяют полярные модифицированные

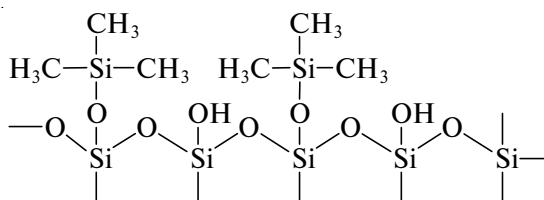
сорбенты — силикагели с привитыми амино-, нитрильными и диольными группами.

Неполярные адсорбенты (гидрофобизированные силикагели, сверхсшитый полистирол, макропористые углеродные сорбенты) позволяют разделять органические вещества различной природы, за исключением сильнополярных молекул, к которым они не проявляют селективности. На практике обычно используют силикагель с привитыми неполярными фазами, например алкилсилильными группами от C₂ до C₂₂.

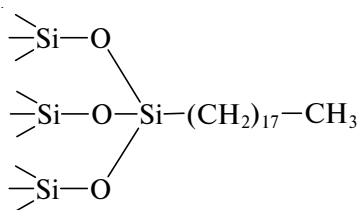
Для прививки алкилсилильных групп в основном используют хлоралкилсиланы (моно-, ди- и три-). Например, силанизация SiO₂ триметилхлорсиланом происходит следующим образом:



и образуются химически связанные фазы



Экранировать силанольные OH-группы силикагеля удастся алифатическими углеводородами с числом атомов углерода 3 и 4, но получить относительно высокие значения фактора удерживания и большее удерживание удастся при введении более длинных алкильных цепочек, предпочтительнее с числом атомов углерода 8, 16, 18. Такие сорбенты называют «щеточными», их с успехом используют при определении многих соединений. Более половины выпускаемых сорбентов — кремнеземы, модифицированные октадецильными группами, поверхность сорбента покрыта длинными углеводородными цепями:



Подвижные фазы. Как уже отмечалось, в жидкостной хроматографии важен выбор подвижной фазы, поскольку она оказывает большое влияние на селективность разделения, эффективность колонки и скорость движения хроматографической полосы. Подвижная фаза должна растворять анализируемую пробу, обладать малой вязкостью (коэффициенты диффузии компонентов анализируемой пробы должны быть достаточно большими). Подвижная фаза должна быть инертной по отношению к материалам всех частей хроматографа, безопасной, дешевой, подходящей для данного детектора.

Как было сказано, разделения достигают, меняя элюирующую силу подвижной фазы — растворителя. *Элюирующая сила растворителя* — это способность

растворителя вступать во взаимодействия с компонентами системы, способствующие десорбции разделяемых соединений. Эта характеристика показывает, во сколько раз энергия сорбции данного элюента больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандартного, например *n*-гексана (в нормально-фазовой хроматографии). Растворители (элюенты) делят на слабые и сильные. Слабые растворители слабо адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения сорбируемых веществ (сорбатов) высокие. Сильные растворители сильно адсорбируются, поэтому коэффициенты распределения сорбата низкие. Кроме того, растворитель тем сильнее, чем выше растворимость в нем анализируемой пробы, чем сильнее взаимодействие растворитель — сорбат.

Элюирующая сила определяется полярностью растворителя. В нормально-фазовой хроматографии с увеличением полярности растворителя элюирующая сила растворителя растет, в обращенно-фазовом варианте — снижается.

В качестве меры относительной полярности принимают параметр Гильдебранда *P*. Расположение растворителей в ряд в соответствии с возрастанием их элюирующей силы называют *элюотропным рядом*.

В нормальнофазовой адсорбционной хроматографии при использовании в качестве адсорбента оксида алюминия Al_2O_3 элюотропный ряд имеет вид (здесь и далее в скобках приведены значения элюирующей силы): *n*-пентан (0) < *n*-гексан (0,01) \approx *n*-гептан (0,01) < циклогексан (0,04) < тетрахлорметан (0,18) < бензол (0,32) < трихлорметан (0,38) < ацетон (0,51) < этанол (0,88) < вода \approx уксусная кислота (очень большая).

Для полярного адсорбента диоксида кремния SiO_2 сила растворителей увеличивается в ряду: *n*-пентан (0) \ll тетрахлорметан (0,11) < бензол (0,25) < трихлорметан (0,26) < дихлорметан (0,32) < ацетон (0,47) < диоксан (0,49) < ацетонитрил (0,5).

Для обращенно-фазовой хроматографии на силикагеле с C_{18} элюотропный ряд имеет вид: метанол (1,0) < ацетонитрил (3,1) \approx этанол (3,1) < изопропанол (8,3) < *n*-пропанол (10,1) < диоксан (11,7). Свойства важнейших растворителей приведены в табл. 8.3.

Часто применяют не индивидуальные растворители, а их смеси. Это позволяет увеличить гибкость разделения. Принцип составления таких смесей прост. Необходимо взять два индивидуальных растворителя: один с заведомо недостаточной элюирующей силой, другой с заведомо избыточной. Из этих двух растворителей можно приготовить много различных подвижных фаз. Часть смесей будет обладать желаемой элюирующей способностью, которая обеспечит удержание сорбатов с приемлемыми значениями факторов удерживания.

При выборе состава подвижной фазы важна не только ее элюирующая способность, но и селективность по отношению к разделяемым компонентам. Селективность подвижной фазы связана со способностью к специфическим взаимодействиям с сорбатами. Благодаря разному характеру взаимодействий элюирующая способность подвижной фазы по отношению к сорбатам разного строения будет отличаться, что и позволит их разделить. Основой классификации селективности подвижной фазы является представление элюирующей способности в виде суммы парциальных величин, характеризующих протонодонорные, протоноакцепторные и диполь-дипольные свойства растворителей. На основании этих представлений Л. Снайдер разделил все растворители на восемь групп по селективности:

- I — алифатические простые эфиры, амины;
- II — алифатические спирты;

Свойства важнейших растворителей для адсорбционной хроматографии

Элюент	Элюирующая сила для Al_2O_3	Диэлектрическая проницаемость	Вязкость $\eta \cdot 10^3, Pa \cdot c$ ($20^\circ C$)	Длина волны спектрофотометрического детектора, нм
<i>n</i> -Пентан	0	1,84	2,35	200
<i>n</i> -Гексан	0,01	1,88	3,3	200
<i>n</i> -Гептан	0,01	1,92	4,2	200
Изооктан	0,01	1,94	5,0	200
Циклогексан	0,04	2,02	9,8	210
Тетрахлорметан	0,18	2,24	9,7	265
Диизопропиловый эфир	0,28	3,8	3,7	220
Толуол	0,29	2,38	5,9	290
1-Хлорпропан	0,30	7,7	3,5	225
Бензол	0,32	2,28	6,5	290
Бромэтан	0,37	9,34	3,9	230
Диэтиловый эфир	0,38	4,33	2,3	220
Трихлорметан	0,40	4,8	5,7	250
Дихлорметан	0,42	8,93	4,4	250
Тетрагидрофуран	0,45	7,58	4,6	220
Дихлорэтан	0,49	10,7	7,9	230
Метилэтилкетон	0,51	18,5	4,0	330
Ацетон	0,56	21,4	3,2	330
Диоксан	0,56	2,21	15,4	220
Этилацетат	0,58	6,11	4,5	260
Метилацетат	0,60	6,68	3,7	260
Нитрометан	0,64	35,9	6,5	380
Ацетонитрил	0,65	37,5	3,7	210
Пиридин	0,71	12,4	9,4	310
<i>n</i> -Пропанол	0,82	21,8	23,0	200
Этанол	0,88	25,8	12,0	200
Метанол	0,95	33,6	6,0	200
Этиленгликоль	1,11	37,7	199	200
Вода	> 1	80,4	10,0	180
Формаимид	> 1	110	37,6	—
Уксусная кислота	> 1	6,1	12,6	220

- III — пиридины, тетрагидрофуран, амиды (кроме формамида);
- IV — гликоли, уксусная кислота, формамид;
- V — дихлорметан, дихлорэтан;
- VI — алифатические кетоны и сложные эфиры, диоксан, сульфоны, нитрилы;
- VII — ароматические углеводороды, нитросоединения;
- VIII — фторированные спирты, вода, трихлорметан.

Этот подход позволяет предвидеть, насколько вероятно изменение селективности при замене одного растворителя другим. Изменения селективности можно ожидать лишь при замене компонента подвижной фазы растворителем другой группы.

Установлены некоторые эмпирические правила, помогающие при выборе элюента. В нормальнофазовой хроматографии основным компонентом подвижной фазы являются малополярные органические растворители, обычно гексан или гептан. Для увеличения элюирующей способности вводят добавки полярных растворителей (спиртов, эфиров и др). Это позволяет разделять полярные сорбаты (фенолы, кетоны и др.). В обращенно-фазовой хроматографии минимальной элюирующей способностью обладает вода, которая является наиболее полярным растворителем. Для повышения элюирующей способности вводят добавки менее полярных растворителей: ацетонитрила, метанола, тетрагидрофурана и др. Для улучшения разделения высокополярных и ионогенных компонентов в подвижную фазу вводят специфические добавки: фосфорную и уксусную кислоты при разделении соединений кислотного характера; аммиак и алифатические амины при разделении соединений основного характера.

При разделении многокомпонентных смесей одна подвижная фаза в качестве элюента не может разделить все компоненты пробы за приемлемое время, в этом случае применяют метод градиентного элюирования. Для увеличения силы элюента в процессе хроматографирования последовательно применяют все более сильные элюенты. Это позволяет элюировать все более сильно удерживаемые вещества за меньшее время.

Механизм удерживания зависит от природы сорбента. На полярных адсорбентах удерживание компонентов пробы обусловлено их взаимодействием с гидроксильными группами адсорбента (силикагель, оксид алюминия и др.) с образованием водородных связей. Полярные молекулы удерживаются сильнее неполярных (например, толуол удерживается слабее, чем фенол).

На обращенно-фазовых сорбентах с привитыми фазами C_{18} механизм удерживания более сложен. Привитые молекулы C_{18} удерживают сорбат за счет неспецифических взаимодействий; чем больше гидрофобность сорбата (например, в ряду бензол — нафталин — фенантрен — пирен), тем сильнее удерживание. Кроме того, возможно взаимодействие силанольных групп, не прореагировавших с октадецилсиланом из-за стерических препятствий, с молекулами растворителей, а также с ионами металлов и другими компонентами по механизму ионного обмена.

Также было высказано предположение, что на поверхности «щеточного» сорбента за счет адсорбции удерживается слой жидкой фазы, обогащенной менее полярным растворителем из подвижной фазы, т. е. состав этого слоя отличается от состава подвижной фазы, и разделение происходит за счет распределения компонентов между двумя несмешивающимися жидкостями. Поэтому разделение на «щеточных» сорбентах иногда относят к распределительной хроматографии. Четко разграничить адсорбционную и распределительную хроматографию трудно.

8.8.3. Распределительная хроматография

Метод распределительной, или жидкостно-жидкостной, хроматографии основан на распределении вещества между двумя несмешивающимися жидкостями, подобно тому, как это происходит в многократной ступенчатой экстракции. Жидкую неподвижную фазу наносят на пористый достаточно инертный сорбент, как в газожидкостной хроматографии, и заполняют им разделительную колонку. При пропуске жидкой подвижной фазы через колонку смесь разделяется на компоненты главным образом за счет их различной растворимости в жидкой неподвижной фазе и в основном по тем же механизмам, что и в газожидкостной хроматографии. Обычно растворимость компонентов пробы в подвижной и неподвижной жидких фазах, обладающих разной полярностью, сильно различается. Если растворимость пробы выше в неподвижной фазе, время удерживания компонентов значительно возрастает; если растворимость выше в подвижной фазе, то время удерживания может быть близким к времени удерживания несорбируемого компонента. Чтобы добиться разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают третий компонент, снижающий различие в полярностях подвижной и неподвижной фаз, например к смеси из неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей добавляют спирт. Только в этом случае удается подобрать оптимальные условия для разделения компонентов смеси.

Обычно полярный растворитель (вода, спирт) фиксирован на твердом носителе — силикагеле, диатомите, целлюлозе, оксиде алюминия. Подвижной фазой в этом случае служат неполярные растворители — изооктан, бензол и др. Такие системы используют в нормальнофазовой распределительной хроматографии.

Если неполярный растворитель зафиксировать на носителе, а в качестве подвижной фазы использовать полярные растворители (воду, спирт, буферные растворы, сильные кислоты), то такой вариант называют обращенно-фазовой распределительной хроматографией.

Нанесенные жидкие фазы имеют большой недостаток — они быстро смываются подвижной жидкой фазой с поверхности носителя, особенно при использовании таких систем в высокоэффективной жидкостной хроматографии, т. е. при повышенном давлении в колонке. В качестве носителей неподвижных жидких фаз для нормальнофазовой распределительной хроматографии используют силикагели с привитыми нитрильными, аминными и другими группами. В обращенно-фазовом варианте распределительной хроматографии используют силикагели с привитыми алкилсилильными группами от C_2 до C_{22} .

8.8.4. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой

Система из двух несмешивающихся жидкостей используется также в методе жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой. В отличие от других хроматографических методов для удерживания неподвижной жидкой фазы в разделительной колонке в данном случае не используют твердый носитель или адсорбент. Жидкая неподвижная фаза удерживается в колонке под действием сил, возникающих при вращении колонки вокруг своей оси и одновременном ее вращении вокруг центральной оси планетарной центрифуги (рис. 8.25). При этом

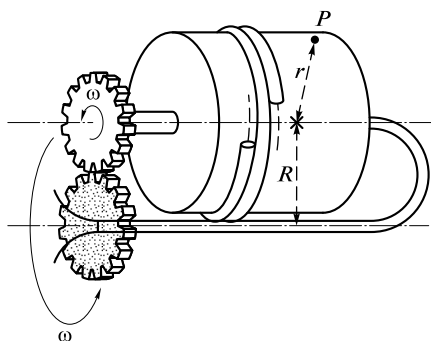


Рис. 8.25. Схема планетарной центрифуги (ось обращения колонки показана штрихпунктирной линией)

через колонку, которая представляет собой трубку, намотанную на жесткий сердечник, непрерывно прокачивают подвижную фазу.

Отсутствие твердого носителя в колонке позволяет использовать самые разнообразные двухфазные жидкостные системы и легко переходить от одной системы к другой. Для разделения органических и биоорганических соединений используют экстракционные системы на основе органических растворителей, существенно различающихся по плотностям и вязкостям. Для разделения и концентрирования неорганических соединений в качестве неподвижных фаз применяют растворы экстрагентов различных классов, а в качестве подвижных — водные растворы неорганических кислот и их солей, а также комплексообразующие реагенты.

Как и в распределительной хроматографии, перед началом эксперимента водную фазу насыщают органической, а органическую фазу — водной. Для этого колонку в неподвижном состоянии заполняют органической фазой, затем во время вращения на вход подают водную фазу. После установления динамического равновесия колонку останавливают и измеряют объем органической фазы, удерживаемой в колонке, для расчета отношения объема органической (неподвижной) фазы в колонке к общему объему колонки. Определяют фактор удерживания неподвижной фазы при рабочих условиях.

Теоретическая модель удерживания неподвижной фазы пока не разработана. Удерживание разделяемых соединений в данном методе характеризуется теми же параметрами, что и в других хроматографических методах.

При разделении органических и биоорганических соединений методом жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой имеет место физическое распределение соединений между двумя жидкими несмешивающимися фазами. При разделении неорганических соединений с использованием экстракционных реагентов влияние на эффективность разделения оказывают процессы комплексообразования и массообмена, их кинетика. Интенсификация массообмена в двухфазных системах несмешивающихся жидкостей достигается за счет увеличения удельной межфазной поверхности путем перемешивания и диспергирования одной или обеих фаз. Хроматографическое поведение веществ в условиях жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой можно прогнозировать на основе данных статической экстракции.

Метод жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой позволяет решать важные аналитические задачи. Это связано с тем, что объем неподвижной фазы, удерживаемой в колонке, может достигать 90 % (и более) объема колонки. Ни один другой метод жидкостной хроматографии не обеспечивает та-

ких высоких значений емкости колонки. Поэтому для полного разделения соединений с коэффициентами распределения, близкими к единице, число теоретических тарелок в данном случае должно быть примерно 100, а в случае высокоэффективной жидкостной хроматографии из-за низкого фазового отношения V_s/V_m — несколько тысяч.

Таким образом, метод жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой сочетает достоинства жидкостной хроматографии (высокую эффективность разделения) и экстракции (широкий выбор экстрагентов и систем).

8.8.5. Ионообменная, ионная, ион-парная хроматография

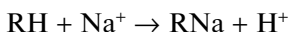
В основе методов ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии лежит динамический процесс замещения ионов, связанных с неподвижной фазой, ионами элюента, поступающими в колонку. Основная цель хроматографического процесса — разделение органических или неорганических ионов с зарядом одного и того же знака. Удерживание в этих видах хроматографии определяется изменением свободной энергии реакции ионного обмена. Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента определяется ионообменным равновесием.

Физико-химические свойства ионообменников. Ионный обмен заключается в том, что некоторые вещества (ионообменники) при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака. Свойствами ионообменников обладают многие природные и синтетические материалы. Наибольшее практическое применение нашли синтетические органические иониты. Полимер может быть использован в качестве ионообменника только после введения в его матрицу ионогенных групп. Ионогенная группа состоит из двух ионов. Один из них прочно фиксируется за счет ковалентной связи и называется *функциональной группой (фиксированным ионом)*. Ионы противоположного заряда связываются с фиксированным ионом за счет электростатического взаимодействия, они называются *противоионами*. Эти ионы могут обмениваться на эквивалентное количество ионов того же заряда из раствора.

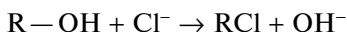
В соответствии с характером фиксированных ионов ионообменники классифицируют следующим образом:

- *катионообменники* — содержат фиксированные группы $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{AsO}_3^{2-}$;
- *анионообменники* — содержат фиксированные группы $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $=\text{NH}_2^+$, $\equiv\text{NH}^+$ и др.;
- *амфотерные ионообменники* — содержат фиксированные анионы и катионы.

Между катионообменником и раствором происходит обмен катионов, между анионообменником и раствором — обмен анионов. Химические формулы катионообменников схематически можно изобразить следующим образом: RSO_3H , RSO_3Na (или $\text{R}-\text{H}$, $\text{R}-\text{Na}$). В первом случае катионообменник находится в H^+ -форме, во втором — в Na^+ -форме; R — полимерная матрица с фиксированными ионами. Катионообменные реакции записывают как обычные химические гетерогенные реакции:



Химические формулы анионообменников могут быть изображены следующим образом: RNH_3OH и RNH_3Cl (или $\text{R}-\text{OH}$, $\text{R}-\text{Cl}$). В первом случае анионообменник находится в OH^- -форме, во втором — в Cl^- -форме. Анионообменную реакцию можно записать в виде



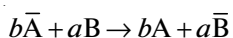
Ионообменники, содержащие однотипные (например, $-\text{SO}_3\text{H}$) кислотные (основные) группы, называют *монофункциональными*; ионообменники, содержащие разнотипные (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{COOH}$) кислотные (основные) группы, — *полифункциональными*. Характер ионогенных групп легко определить потенциометрическим титрованием (катионообменники титруют щелочью, анионообменники — кислотой). Кривые титрования ионообменников аналогичны кривым титрования растворимых сильных кислот, слабых кислот и их смесей.

Синтетические ионообменники получают реакциями поликонденсации либо полимеризации. Методом поликонденсации чаще получают полифункциональные ионообменники, методом полимеризации — монофункциональные. Поликонденсацию или полимеризацию необходимо провести так, чтобы полученные линейные цепи были достаточно разветвлены и связаны друг с другом «мостиками». При получении катионообменников полимеризационного типа часто в качестве сшивающего агента для создания межцепных (поперечных) связей применяют дивинилбензол. Пористость (сетчатость) ионообменника определяется степенью сшивания матрицы, которая характеризуется процентным содержанием дивинилбензола в полимерной смеси стиролов, чаще всего используемых для синтеза. Процесс сшивания управляем, поэтому можно получать ионообменники нужной пористости. Содержание дивинилбензола обычно составляет 1—16%. Наиболее часто используемые ионообменники содержат 4—9% дивинилбензола.

Максимальное количество ионов, которое может связать ионообменник, определяется его теоретической емкостью, последняя совпадает с содержанием в ионообменнике ионогенных групп. Емкость относят к единице массы или объема и обычно выражают в миллиэквивалентах или миллимолях на 1 г сухого или на 1 мл набухшего ионообменника в H^+ - или Cl^- -форме.

Ионообменники нерастворимы в воде, но если сухой ионообменник поместить в воду, он будет ее поглощать, происходит его набухание. Причиной набухания является наличие в структуре ионообменников гидрофильных ионогенных групп. Чем их больше, чем выше емкость сорбента, тем более он склонен к набуханию. Набухание зависит не только от числа ионогенных групп, но и от их природы, степени ионизации, заряда противоиона, концентрации внешнего раствора (чем она меньше, тем больше набухание). Конечно, чем больше плотность матрицы (т. е. содержание дивинилбензола), тем меньше набухание ионообменника. В аналитической практике набухание может играть отрицательную роль — нарушается упаковка колонки (слой «дышит»). Поэтому в высокоэффективной жидкостной хроматографии применяют ионообменники малой емкости со сравнительно прочной структурой матрицы (практически ненабухающие).

Ионообменное равновесие. Процесс ионного обмена обратим и стехиометричен. Состояние равновесия, к которому стремится система, называют *ионообменным равновесием*:



Здесь A , B — ионы в растворе; \bar{A} , \bar{B} — ионы в фазе ионообменника.

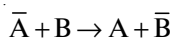
Константа равновесия (ионного обмена) определяется соотношением

$$K_{B/A} = \frac{[\bar{B}]^{1/b} [A]^{1/a}}{[\bar{A}]^{1/a} [B]^{1/b}}, \quad (8.33)$$

где $[A]$, $[\bar{A}]$, $[B]$, $[\bar{B}]$ — концентрации соответствующих ионов в растворе и в фазе ионообменника; a , b — заряд ионов А и В соответственно.

Физический смысл константы ионного обмена заключается в том, что она позволяет дать количественную характеристику способности ионита к обмену теми или иными ионами из раствора, т. е. выражает преимущественную сорбцию одного из обменивающихся ионов. Поэтому константа ионного обмена может быть названа коэффициентом селективности.

Для обмена однозарядных противоионов процесс ионного обмена описывается уравнением



и выражение для коэффициента селективности приобретает вид

$$K_{B/A} = \frac{[\bar{B}][A]}{[\bar{A}][B]}. \quad (8.34)$$

Коэффициент селективности вычисляют из экспериментальных данных. Если обменивающиеся ионы имеют одинаковый по величине заряд, то коэффициент селективности не зависит от единиц измерения концентраций в фазах раствора и сорбента. При обмене ионов с разными зарядами значение $K_{B/A}$ зависит от размерности концентраций ионов в обеих фазах. Избирательность ионообменника в значительной степени зависит от зарядов обменивающихся ионов. Многозарядные ионы сорбируются, как правило, более избирательно. Однако на селективность ионного обмена влияет сродство обменивающихся ионов не только к ионообменнику, но и к раствору. Например, высокая склонность иона А к гидратации или его комплексообразование в растворе увеличит селективность ионообменника к иону В.

Для описания ионообменного равновесия на практике чаще используют коэффициент распределения D , который определяют в статических или динамических условиях. Коэффициент распределения иона равен отношению его концентраций в фазе ионообменника и в растворе.

При помощи коэффициента распределения рассчитывают удерживаемый объем разделяемых ионов:

$$V_R = V_m + DV_s. \quad (8.35)$$

Время удерживания ионов В при элюировании их подвижной фазой, содержащей ионы А, прямо пропорционально $K_{B/A}$, обменной емкости сорбента и объему сорбента и обратно пропорционально концентрации элюирующих ионов А и объемной скорости элюента.

Для понимания процессов ионного обмена и ионной хроматографии полезно кроме самого ионообменного равновесия рассматривать и скорость его установления.

Процесс ионного обмена между зернами ионообменника и хорошо перемешиваемым раствором сводится к трем последовательным стадиям:

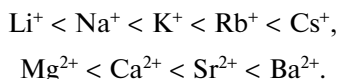
- 1) диффузия обменивающихся противоионов через стационарную пленку, окружающую зерно ионообменника (пленка Нернста);
- 2) диффузия их в зерне ионообменника;
- 3) химический обмен.

Последняя стадия протекает практически мгновенно, поэтому ионный обмен рассматривают как чисто диффузионный процесс, скорость которого определяется самой медленной стадией: либо диффузией в пленке (пленочная кинетика), либо диффузией в зерне (гелевая кинетика). Скорость обмена в большинстве хроматографических колонок определяется диффузией в зерне.

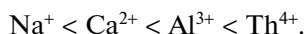
Селективность ионного обмена. Количественной характеристикой способности ионов удерживаться на ионообменнике является *коэффициент селективности* ионного обмена. Чем он больше, тем ион сильнее удерживается, а удерживание тем выше, чем больше заряд иона и меньше размер его гидратированного иона. Равновесие ионного обмена между определяемыми ионами и элюирующими ионами является основой оптимизации условий разделения. Для достижения селективности варьируют концентрацию и заряд элюирующих ионов, pH и ионную силу раствора.

Ионообменники, содержащие сильнокислотные или сильноосновные группы, вступают в реакции обмена с любыми ионами раствора, обладающими зарядом того же знака, что и знак противоиона. Такие ионообменники называют универсальными.

Экспериментально установлены ряды сродства, или селективности, ионов по отношению к ионообменникам. Так, при низких концентрациях раствора на сильнокислотных катионообменниках ионы с одинаковым зарядом сорбируются в такой последовательности:



Для ионов с разными по величине зарядами сорбируемость увеличивается с увеличением заряда:



Можно наблюдать обращение ряда с изменением условий проведения реакции ионного обмена.

Ряды сродства установлены и для анионообменников, например для сильного основного анионообменника сорбируемость анионов увеличивается в ряду:



Для решения практических задач варьируют условия разделения элементов подбором сорбента и подходящей подвижной фазы. При выборе сорбента и элюента руководствуются закономерностями ионообменной хроматографии. Селективность разделения многих ионов металлов в виде хлоридных комплексов можно повысить в присутствии органического растворителя в подвижной фазе, влияя на устойчивость и состав комплексов разделяемых компонентов (рис. 8.26).

Повышения селективности ионообменников можно добиться разными путями. Так, изменяя пористость сорбента, т. е. число поперечных связей в матрице, можно создать ионитовые сита, проницаемые для одних ионов и способные к их

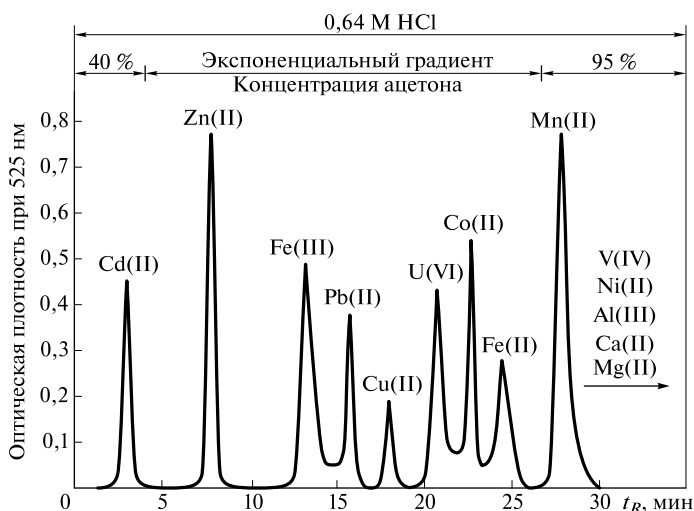


Рис. 8.26. Разделение анионных хлоридных комплексов Cd(II), Zn(II), Fe(III), Pb(II), Cu(II), V(IV), Mn(II), Ni(II), U(VI), Co(II), Fe(II) на анионообменнике амберлит-200 с использованием градиентного элюирования раствором HCl, содержащим ацетон

обмену и непроницаемые для других. Можно также изменить природу и взаимное расположение ионогенных групп, а также получить сорбенты, способные к селективным химическим реакциям за счет комплексообразования в фазе ионообменников.

Высокой селективностью обладают хелатообразующие ионообменники, содержащие комплексообразующие группы органических реагентов — диметилглиоксима, дитизона, 8-гидроксихинолина и др.

Так, сорбенты, содержащие краун-эфиры, поглощают ионы щелочных, щелочноземельных и некоторых других элементов.

Неподвижные фазы. В ионообменной и ионной хроматографии в качестве неподвижных фаз используют неорганические и органические ионообменные материалы. Наибольшее значение имеют синтетические макро- и микросетчатые органические ионообменники. Данные ионообменники имеют большую (3—7 ммоль/г) обменную емкость, их используют в классической ионообменной хроматографии, а также в ионной хроматографии в компенсационных колонках. Другим структурным типом ионообменников являются поверхностно-пленочные ионообменники, твердая сердцевина которых изготовлена из сополимеров стирола и дивинилбензола, стекла или силикагеля и окружена тонкой пленкой ионообменника. Толщина пленки порядка 1 мкм, общий диаметр частицы 40 мкм. Например, зерно латексного анионообменника состоит из трех слоев. Ядро представляет собой инертный сополимер стирола и дивинилбензола, затем следует катионообменный слой сольватированных сульфогрупп; последний слой (ионогенный) — аминированный латекс толщиной 0,1—0,5 мкм. Используют также поверхностно-модифицированные ненабухающие сополимеры стирола и дивинилбензола с ионогенными сульфо- или аминогруппами емкостью 0,01—0,2 ммоль/г и частицами диаметром 40—60 мкм. При использовании поверхностно-пленочных сорбентов с ионогенным слоем толщиной 1—3 мкм или поверхностно-модифицированных латексных анионообменников с ионогенным слоем

толщиной 0,1 — 0,5 мкм достигается высокая скорость массопереноса. Связано это с тем, что путь диффузии обменивающихся ионов чрезвычайно короткий, вклад продольной и вихревой диффузии в размывание хроматографической полосы уменьшается, что и обеспечивает получение высокоэффективных колонок. Большое распространение в высокоэффективной жидкостной хроматографии получили сорбенты со сферическими частицами диаметром 5—10 мкм. В ионной хроматографии применяют поверхностно-модифицированные ионообменники, практически не набухающие, емкостью 0,02—0,05 ммоль/г. Основой (сердцевинной) таких сорбентов могут быть сополимеры стирола и дивинилбензола (8—70 %), полиметилметакрилат или силикагель.

В ион-парной хроматографии используют «щеточные» сорбенты (см. подразд. 8.8.2) — силикагели с привитыми обращенными фазами C_2 , C_8 , C_{18} . Эти фазы легко превращаются в катионо- или анионообменник при поглощении из подвижной фазы ионогенных поверхностно-активных веществ, например алкилсульфатов или солей четвертичных аммониевых оснований.

Подвижные фазы. Хроматографическое разделение с использованием ионообменников чаще всего проводят в водных растворах, так как вода обладает прекрасными растворяющими и ионизирующими свойствами. Под действием воды молекулы соединений в пробе мгновенно диссоциируют на ионы, ионогенные группы ионообменников гидратируются и также переходят в полностью или частично диссоциированную форму. Это обеспечивает быстрый обмен противоионов. На элюирующую силу подвижной фазы основное влияние оказывают концентрация и природа элюирующего иона, pH, ионная сила раствора. В ион-парной хроматографии элюирующая сила определяется содержанием в элюенте органического растворителя и поверхностно-активного вещества.

Значение pH выбирают в зависимости от природы ионогенных групп разделяемых ионов, природы матрицы. С сильнокислотными и сильноосновными ионообменниками можно работать в интервале pH 2—12, со слабокислотными — pH 5—12, слабоосновными — pH 2—6. Сорбенты на основе кремнезема из-за растворения матрицы нельзя использовать при pH > 9. При разделении слабых оснований $pH = pK - 1,5$, а при разделении слабых кислот $pH = pK + 1,5$. Ионная сила подвижной фазы влияет на емкость ионообменника. Обычно с увеличением ионной силы сорбция ионов уменьшается, возрастает элюирующая сила подвижной фазы. Поэтому в начале разделения подвижная фаза должна иметь малое значение ионной силы (0,05—0,1 моль/л), конечное значение не должно превышать 2 моль/л. При градиентном элюировании часто используют буферные растворы с увеличивающейся ионной силой.

Для селективного элюирования поглощенных ионов можно использовать водные растворы минеральных (соляная, азотная, серная, фосфорная) и органических (фенол, лимонная, молочная, винная, шавелевая, ЭДТА) кислот, солей слабых кислот и слабых щелочей, а также буферные растворы (фосфатный, ацетатный, боратный, гидрокарбонатный и др.) с определенным значением pH и ионной силы.

При элюировании сильноудерживаемых гидрофобных ионов используют подвижные фазы с добавкой полярных органических растворителей (ацетонитрил). Эмпирический выбор элюента заключается в том, что способность элюируемого и определяемого ионов удерживаться на ионообменнике должны быть близки. Для определения слабоудерживаемых ионов используют слабые элюенты, при

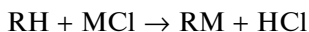
разделении средне- и сильноудерживаемых ионов элюирующая способность подвижной фазы должна быть выше.

Ионная хроматография. Этот экспрессный метод определения органических и неорганических ионогенных соединений сочетает ионообменное разделение с высокочувствительным кондуктометрическим детектированием. Последнее возможно только при низкой фоновой электропроводности. Используют двух- и одноклоночный варианты ионной хроматографии.

В основу классического варианта метода положено: элюентное ионообменное разделение катионов или анионов в разделяющей колонке, заполненной ионообменником низкой емкости; подавление фонового сигнала элюента в подавляющей (компенсационной) колонке, заполненной ионообменником с высокой емкостью; кондуктометрическое детектирование ионов после разделения (двухколоночный вариант).

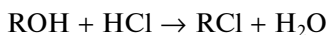
Элюенты, используемые в ионной хроматографии, должны отвечать двум основным требованиям. Во-первых, они должны быстро и селективно разделять определяемые ионы в разделяющей колонке. Во-вторых, после прохождения подавляющей колонки элюент должен превращаться в соединение, электропроводность которого максимально отличается от электропроводности соединения, в виде которого будут элюировать определяемые ионы. Концентрация элюентов для двухколоночной хроматографии колеблется от 1 до 10 ммоль/л. Катионы обычно элюируют разбавленными растворами сильных кислот, анионы — разбавленными растворами солей слабых кислот. Концентрация анионов в растворах слабых кислот зависит от pH: она растет при его увеличении. При элюировании анионов их время удерживания уменьшается с ростом pH, что связано с увеличением концентрации элюирующих ионов. При значительном увеличении pH возможно изменение состава элюента и связанное с этим изменение элюирующей способности. Например, в растворе карбоната натрия при повышении pH кислотнo-оснoвное равновесие сдвигается в сторону образования карбонат-ионов, имеющих больший заряд и, следовательно, бoльшую элюирующую способность, чем гидрокарбонат-ионы. В табл. 8.4 показаны наиболее часто используемые элюенты при определении анионов с подавлением и дана сравнительная характеристика их элюирующей способности.

При разделении катионов с использованием в качестве элюента 0,001 М раствора HCl в разделяющей колонке с катионообменником происходит ионный обмен и разделение катионов:

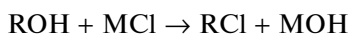


В подавляющей колонке на анионообменнике в OH⁻-форме происходит обмен анионов элюента и анионов разделяемых солей на OH⁻-группы анионообменника:

- для элюента



- для разделяемых ионов

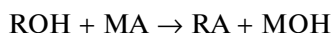


В результате элюент преобразуется в воду, а разделяемые ионы M⁺ кондуктометрически детектируют в виде гидроксидов (сильные электролиты).

Некоторые элюенты для определения анионов и их элюирующая способность

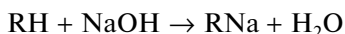
Элюент	Элюирующий ион	Элюирующая способность	Продукт подавительной реакции
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	BO_3^-	Слабая	H_3BO_3
NaOH	OH^-	Слабая	H_2O
$\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$	Средняя/сильная	H_2CO_3

При разделении анионов с использованием в качестве элюента 0,001 М раствора NaOH в разделяющей колонке, заполненной анионообменником, происходит анионный обмен и разделение анионов:

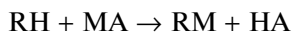


В подавляющей колонке на катионообменнике большой емкости катионы образца и элюента обмениваются на противоионы катионообменника, в результате чего элюент преобразуется в воду, анионы A^- детектируют в виде сильных кислот (HA):

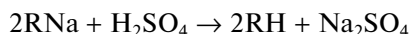
- для элюента



- для разделяемых ионов



Если подавляющая колонка с катионообменником полностью переходит в солевую форму, ее регенерируют 0,25 М раствором серной кислоты:



При разделении анионов в качестве элюентов часто используют растворы карбоната натрия и гидрокарбоната натрия, тогда реакции в подавляющей колонке можно записать так:

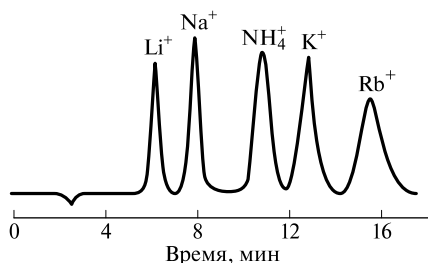
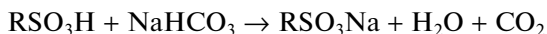
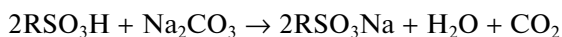


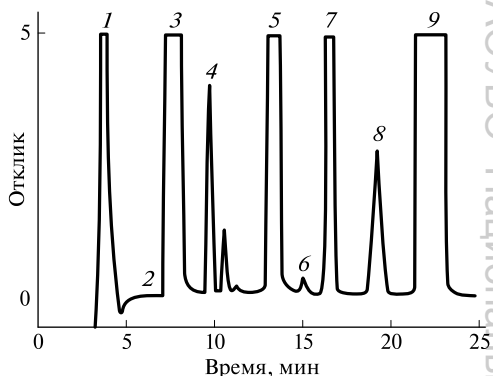
Рис. 8.27. Разделение микроколичеств однозарядных катионов методом ионной хроматографии

При использовании элюентов с низкой электрической проводимостью кондуктометрический детектор присоединяют непосредственно к разделяющей колонке. Такой вариант ионной хроматографии назван одноколоночным. В качестве элюентов применяют ароматические кислоты или их соли; pH элюентов варьируют от 3 до 8.

Используют и другие детекторы, например спектрофотометрический, люминесцентный, амперометрический; в этом одно из преимуществ одноколоночного варианта. Однако пределы обнаружения ионов в одно-

Рис. 8.28. Разделение анионов, содержащихся в лечебно-минеральной воде, на ионообменнике IonPac AG11; подвижная фаза — $9,0 \cdot 10^{-3}$ М раствор карбоната натрия:

1 — F^- (0,8); 2 — BrO_3^- (0,01); 3 — Cl^- (122); 4 — NO_2^- (0,5); 5 — Br^- (46); 6 — ClO_3^- (0,07); 7 — NO_3^- (1,5); 8 — PO_4^{3-} (1,6); 9 — SO_4^{2-} (51,0); в скобках указано содержание ионов (мг/мл)



колоночном варианте ионной хроматографии обычно выше, чем в двухколоночном, а линейность градуировочного графика отвечает более узкому интервалу.

Примеры эффективного разделения методом ионной хроматографии приведены на рис. 8.27, 8.28.

Ион-парная хроматография. Этот метод расширяет возможности использования высокоэффективной жидкостной хроматографии и сорбентов на основе силикагеля с привитыми алкильными группами $C_8 - C_{18}$ и позволяет определять ионизированные вещества. Последние обычно слабо удерживаются на неполярной поверхности силикагеля, содержащей связанные алкильные группы, из-за высокой растворимости в полярной подвижной фазе (например, в водно-ацетонитрильной смеси), быстро элюируют и поэтому плохо разделяются. Для увеличения взаимодействия ионогенных соединений с неполярной неподвижной фазой ее динамически модифицируют, т. е. в элюент вводят небольшое количество ($10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л) вещества, называемого ион-парным реагентом, обычно имеющим достаточно большой органический фрагмент и хорошо адсорбирующимся алкилированным силикагелем. Адсорбированный реагент модифицирует поверхность сорбента таким образом, что она становится аналогичной поверхности обычного ионообменника.

В качестве ион-парного реагента часто используют алкиламины, алкилсульфонаты, алкилсульфаты и другие ионогенные поверхностно-активные вещества.

Возможны два механизма удерживания и разделения ионных соединений методом ион-парной хроматографии.

1. Ион-парный реагент сорбируется на обращенной фазе за счет неспецифических взаимодействий, например с октадецилсиланом. В зависимости от природы ион-парного реагента полученный при этом сорбент можно рассматривать как катионо- или анионообменник. Так, для разделения ионов $Ag(I)$, $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Co(II)$, $Au(III)$, $Fe(III)$ в виде анионных комплексов с цианид-ионами в качестве ион-парного реагента в подвижную фазу (метанол) вводят водный $2,5 \cdot 10^{-3}$ М раствор гидросульфата тетрабутиламмония (65 : 35). Обращенная фаза превращается в анионообменник, на котором за 30 мин может быть выполнен анализ смеси рассматриваемых анионов. Если поверхность неполярного сорбента модифицировать алкилсульфонатом (RSO_3^-) или алкилсульфатом (RSO_4^-), то сорбент будет выступать в роли катионообменника.

2. Ион-парный реагент образует с разделяемыми соединениями в растворе ионную пару, которая в соответствии со своими свойствами затем сорбируется гидрофобизированным силикагелем. Примером является разделение ароматичес-

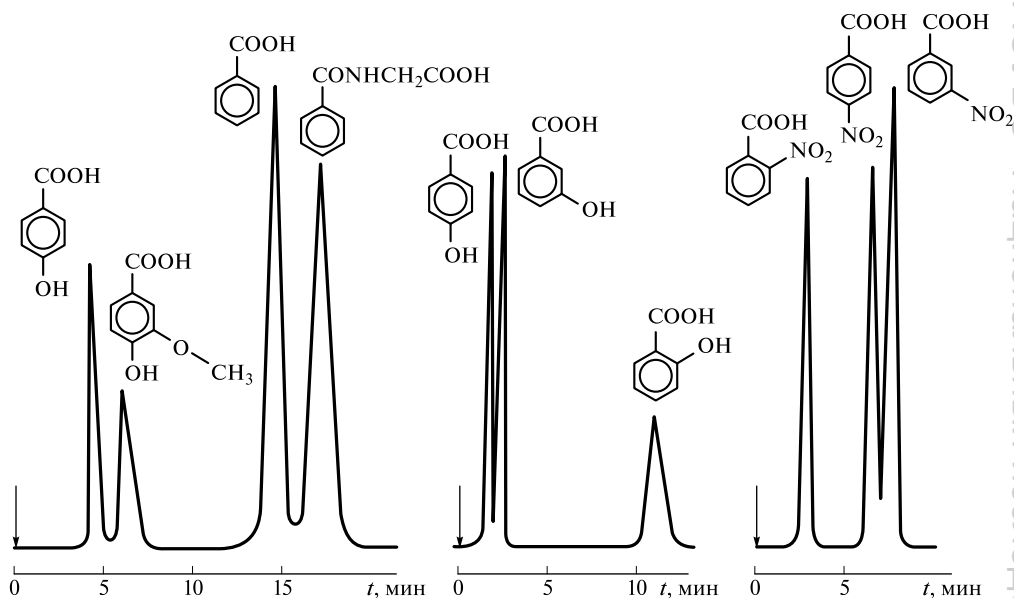
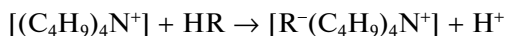


Рис. 8.29. Хроматограммы ароматических кислот, полученные на колонке размером $20 \times 0,4$ см с силикагелем КСК-2 с привитой алкильной цепью C_{16} при температуре $50^\circ C$; элюент — смесь (95 : 5) вода — изопропанол + $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор бромид тетрабутиламмония

ких кислот (HR). В подвижную фазу системы вводят хлорид тетрабутиламмония, что приводит к образованию ионных пар в подвижной фазе:



Эти пары лучше удерживаются поверхностью силикагеля по сравнению с несвязанными кислотами и более селективно разделяются за счет неспецифических взаимодействий с привитыми алкильными цепями (рис. 8.29).

Лигандообменная хроматография. Сущность метода заключается в том, что ион-комплексообразователь (Ag^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} и др.), жестко связанный с ионогенной группой ионообменника, неподвижен и может обменивать координированные им лиганды на другие, находящиеся в подвижной фазе. Основное условие лигандообменной хроматографии — лабильность комплексных соединений, образуемых ионом металла с разделяемыми лигандами. Только в этом случае происходит быстрое замещение одного лиганда в фазе сорбента другим. Например, для выделения диамина из разбавленного аммиачного раствора хроматографическую колонку, заполненную ионообменником, насыщают аммиаком меди $Cu(NH_3)_2^{2+}$.

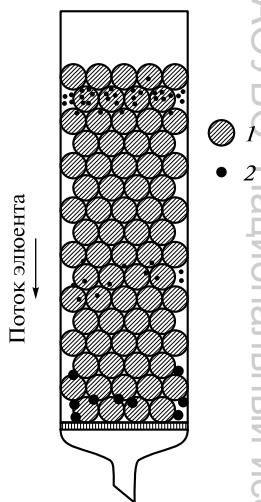
8.8.6. Эксклюзионная хроматография

Эксклюзионная хроматография — это разновидность жидкостной хроматографии, в которой разделение компонентов основано на распределении молекул в соответствии с их размером между растворителем, находящимся в порах сор-

Рис. 8.30. Промежуточная стадия элюирования из колонки в эксклюзионной хроматографии:

1 — зерна пористого сорбента; 2 — разделяемые молекулы различного размера

бента, и растворителем, протекающим между частицами сорбента. В процессе разделения небольшие молекулы попадают в сетку полимера, в порах которой растворитель служит неподвижной фазой, и удерживаются там; большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из колонки подвижной фазой (рис. 8.30).



Вначале элюируют самые большие, затем средние и далее небольшие молекулы (рис. 8.31). Поэтому эксклюзионную хроматографию называют также молекулярно-ситовой. Эксклюзионная хроматография подразделяется на гель-проникающую и гель-фильтрационную. В гель-проникающей хроматографии разделение осуществляют на полимерах, набухающих в органических растворителях; если же полимеры набухают в воде, то обычно говорят о гель-фильтрационном варианте.

Удержание молекул в эксклюзионной хроматографии определяется их диффузией в поры сорбента и зависит как от размера молекул, так и от размера пор неподвижной фазы. Если на механизм такого распределения молекул не накладываются другие побочные эффекты, например адсорбция или ионный обмен, то изотерма распределения линейная (т. е. концентрация частиц в неподвижной фазе всегда пропорциональна концентрации в подвижной фазе) и хроматограммы имеют форму кривой Гаусса.

В этом варианте жидкостной хроматографии коэффициент распределения равен единице, так как подвижная фаза и неподвижная фаза, в порах которой находится тот же растворитель, имеют одинаковый состав. Это условие соблюдается для самых маленьких молекул, которые движутся через колонку медленнее.

Основное уравнение колоночной хроматографии

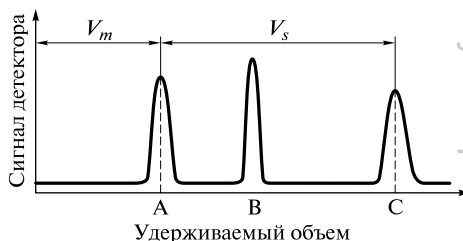
$$V_R = V_m + DV_s$$

при $D=1$ приобретает вид

$$V_R = V_m + V_s.$$

Из этого уравнения ясно, что объем элюирования растворенного вещества с молекулами малого размера складывается из свободного объема колонки V_m и объема растворителя V_s , заключенного в порах неподвижной фазы. Молекулы большого размера, не попадающие в поры неподвижной фазы, элюируют из ко-

Рис. 8.31. Эксклюзионная хроматограмма (пик А соответствует крупным молекулам, не проникающим в поры; С — малым молекулам, способным свободно диффундировать через пористый материал; В — молекулам промежуточного размера)



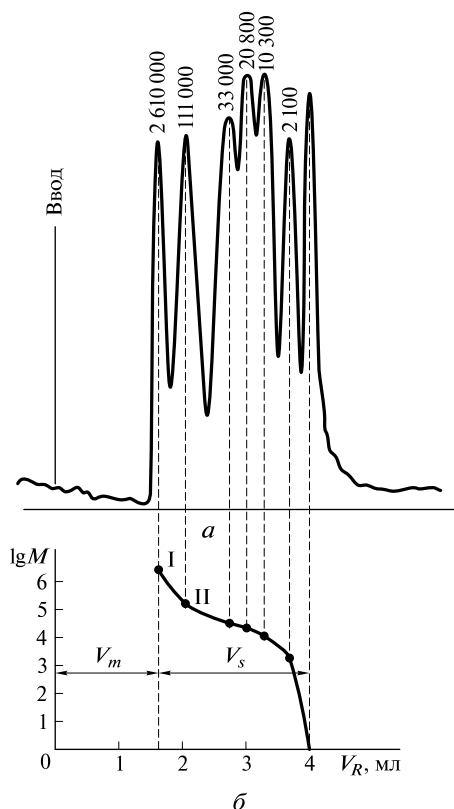
лонки вместе с подвижной фазой; для них $D = 0$, $V_R = V_m$. Такой диапазон значений D (от 0 до 1) характерен только для эксклюзионной хроматографии.

Все молекулы анализируемой смеси должны вымываться из колонки при пропуске небольшого объема растворителя (от V_m до $V_m + V_s$), и разделение заканчивается до выхода пика растворителя. Таким образом, в этом виде хроматографии всегда нужно использовать довольно длинные колонки с большим свободным объемом колонки V_m и большим числом пор в сорбенте.

При анализе многокомпонентных смесей часто используют две, иногда четыре последовательно соединенные колонки.

При использовании градиентного элюирования смесями растворителей разрешение пиков на хроматограмме улучшается. Фактор удерживания $k' = D(V_s/V_m)$ в эксклюзионной хроматографии обычно не используют, так как для большинства современных сорбентов $V_m \sim V_s$, $k' \approx D$.

Каждый сорбент характеризуется объемом пор, следовательно, и областью молекулярных масс разделяемых частиц, и градуировочной зависимостью. Градуировочная зависимость в этом варианте хроматографии имеет сложный вид, характеризующий связь между удерживаемым объемом и молекулярной массой или размером молекул (рис. 8.32). Молекулы массой $(1,0 - 2,6) \cdot 10^6$ не удерживаются в порах сорбента и вымываются растворителем, объем которого равен свободному объему колонки V_m (см. рис. 8.32). Молекулы массой $\leq 1 \cdot 10^5$ проникают в поры неподвижной фазы и элюируются растворителем, объем которого соответствует доле растворителя в порах сорбента V_s (участок I на градуировочном графике). Все компоненты при $D = 1$ должны элюироваться в пределах объема V_R . Участки I, II — это диапазон селективного разделения, т. е. линейные участки градуировочного графика, построенного в координатах $\lg M - V_R$. Нужно подбирать сорбент и длину колонки таким образом, чтобы разделение полистирола происходило в пределах линейного участка градуировочного графика.



Особенность эксклюзионной хроматографии — заранее известная продолжительность анализа в конкретной системе, выход всех компонентов пробы за достаточно короткое время, соответствующее $V_m + V_s$.

Неподвижные фазы в эксклюзионной хроматографии выбирают для решения

Рис. 8.32. Разделение полистиролов различной молекулярной массы (от 2 100 до $2,6 \cdot 10^6$) в бензоле:

а — хроматограмма; б — градуировочный график

конкретной аналитической задачи. Первоначально устанавливают, какая система растворителей может быть использована для анализа (водная или водно-органическая), что и определяет тип сорбента. Например, разделение водных смесей проводят на шитых декстранах (сефадекс) или полиакриламиде (биогель Р). С органическими растворителями разделение проводят на гидрофобных полистиролах с различной степенью сшивки (стирогель, поргель, биобид С). Подобные гидрофобные гели обладают хорошей разделяющей способностью только в том случае, если полимер набухает в органическом растворителе. Такие набухшие гели неустойчивы к давлению, скорость потока очень низкая. Для эксклюзионной хроматографии при высоких давлениях колонки заполняют устойчивыми к давлению неподвижными фазами с жесткими матрицами — силикагелями. Недостаток таких сорбентов — высокая адсорбционная активность, которую можно подавить силанизацией поверхности либо выбором подходящего по полярности элюента (см. подразд. 8.8.2). Например, используя в качестве подвижной фазы дихлорметан или тетрагидрофуран, на силикагеле можно разделить по молекулярным массам полистиролы.

Подвижные фазы в эксклюзионной хроматографии должны удовлетворять определенным требованиям, главные из них — полное растворение образца, хорошее смачивание сорбента, предотвращение адсорбции, низкая вязкость и токсичность. При анализе поливиниловых спиртов в качестве подвижной фазы часто используют тетрагидрофуран, при анализе полиэлектролитов — воду.

8.8.7. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии

Интерес к высокоэффективной жидкостной хроматографии обусловлен такими достоинствами метода, как универсальность, возможность автоматизации разделения и анализа сложных смесей органических и неорганических веществ, экспрессность, эффективность и высокая чувствительность. Интенсивно развиваются все варианты метода, области применения их разнообразны (табл. 8.5). Адсорбционная высокоэффективная жидкостная хроматография, как и газовая хроматография, — это серийный метод определения органических соединений многих классов; его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов.

В неорганическом анализе высокоэффективную жидкостную хроматографию применяют значительно реже, чем в органическом, хотя при определении следов металлов этот метод может быть весьма полезен, особенно при использовании селективных и высокочувствительных детекторов.

Метод распределительной хроматографии с успехом используют для разделения сильнополярных соединений, аминокислот, фенолов, фенолкарбоновых кислот. Примеры высокоэффективных разделений методами ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии были приведены в подразд. 8.8.5.

Эксклюзионную хроматографию широко используют при исследовании полимеров, определении их молекулярных масс, а также в биологии и медицине для анализа белков, крови и других объектов. Этот метод удобен для исследования образцов неизвестного состава, так как можно не опасаться нежелательных превращений веществ в колонках. Метод эксклюзионной хроматографии можно использовать и в неорганическом анализе. Например, при помощи не-

Примеры применения различных видов высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения органических соединений

Метод жидкостной хроматографии	Соединения	Сорбент	Подвижная фаза
Адсорбционная	Полициклические углеводороды (карбазол, пирен, фенантрен, нафталин и др.)	Оксид алюминия	<i>n</i> -Пентан — диэтиловый эфир (градиентное элюирование)
	Пластификаторы (фталаты, добавляемые в полимеры для их пластичности)	Силикагель	Изооктан
	Пластификаторы	Порасил С18	Метанол — вода (1 : 1)
	Углеводороды (входящие в состав бензина)	Силикагель + карбовакс-600 (70 : 30)	Изооктан
	Пестициды	Силикагель С18	Вода
	Ароматические углеводороды	Силикагель С16	Ацетонитрил — вода (70 : 30)
	Стероиды (стероидные гормоны насекомых)	Порагель РN	Метанол — вода (70 : 30)
Ионообменная	Аминокислоты	Сульфокатионообменник	Цитрат натрия рН 3—5 (градиентное элюирование)
	Наркотические и болеутоляющие средства	Анионообменник	Буферный раствор; рН 9,0
	Компоненты вазелинового масла	Анионообменник	Цитрат натрия (градиентное элюирование)
Ион-парная	Красители, сульфокислоты	Бондапак С18	Метанол; рН 2—4; противоион (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺
	Амины	Силикагель С18	0,1 М НСlO ₄ — ацетонитрил

Метод жидкостной хроматографии	Соединения	Сорбент	Подвижная фаза
Эксклюзионная	Фенолы и их производные	Сефадекс (гель декстрана)	Вода
	Белки	Сефадекс G-100	0,5 М NaCl; pH 8
	Пептиды (в биологических жидкостях)	Сефадекс	0,3 М $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ — мочевины; pH 6,0
	Полисахариды (декстраны молекулярной массой 1 000—7 000)	Сефадекс G-100	Вода

которых природных цеолитов можно разделить ионы в зависимости от их размера. Гидратированные ионы или многоатомные частицы не могут проникнуть в поры цеолита, их легко отделить от ионов малого размера, проникающих в матрицу цеолита. Таким образом, развитие и широкое внедрение методов жидкостной хроматографии в практику позволяет решить самые актуальные задачи.

8.8.8. Жидкостные хроматографы

Жидкостной хроматограф — более сложный прибор по сравнению с газовым хроматографом (см. рис. 8.8). Это связано с тем, что система подачи элюента включает ряд дополнительных узлов: систему дегазации, устройство для создания градиента, насосы и измерители давления. Насосы должны обеспечить постоянную скорость потока от 0,1 до 10 мл/мин при давлении до 400 атм. Тщательное обезгаживание всех используемых растворителей необходимо, поскольку появление пузырьков газа в детекторе делает невозможным его использование. Жидкостной хроматограф имеет достаточно сложное градиентное устройство, обеспечивающее отбор элюентов из 2—3 емкостей в смеситель, затем в колонку, а также дозаторы, работающие при высоких давлениях. Для ввода пробы используют дозаторы (рис. 8.33) с петлями различного объема (20—500 мкл).

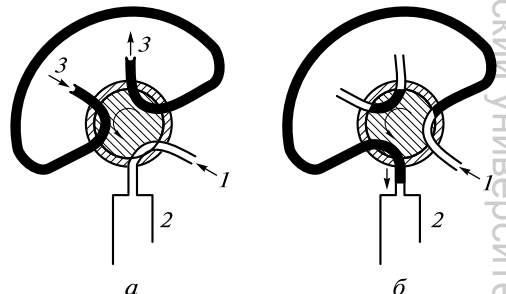


Рис. 8.33. Шестиходовой кран с петлей для образца:

a — заполнение петли образцом; *б* — перевод образца в колонку; *1* — элюент; *2* — колонка; *3* — образец

В жидкостных хроматографах обычно используют прямые колонки длиной 10, 15, 25 см и внутренним диаметром 2,0—5,5 мм. В микроколоночных хроматографах используют колонки длиной 5—6 см и диаметром 1—2 мм. Колонки изготавливают из стекла или нержавеющей стали. В жидкостных хроматографах часто используют автоматические коллекторы фракций, что позволяет анализировать количественно собранные вещества другими химическими или физическими методами. Объем всех соединительных трубок, колонок, ячеек детектора, ввода пробы должен быть по возможности минимальным, чтобы избежать внеколоночного размывания хроматографической зоны.

Для непрерывного контроля состава элюата, вытекающего из колонки, в жидкостной хроматографии обычно используют различные детекторы: дифференциальные рефрактометры, спектрофотометрические, флуориметрические, амперометрические и кондуктометрические детекторы.

Дифференциальный рефрактометр — это универсальный детектор. Он позволяет определять общий показатель преломления системы проба — элюент, т. е. сигнал дают все компоненты, показатель преломления которых отличается от показателя преломления элюента. Чувствительность детектора $\sim 10^{-6}$ г, диапазон линейности градуировочного графика составляет 4 порядка. Этот детектор чувствителен к изменению температуры, требует хорошего термостатирования.

Наиболее распространенным детектором в жидкостной хроматографии является *спектрофотометрический*. В специально сконструированной микрокювете измеряют оптическую плотность элюата при заранее выбранной длине волны, соответствующей максимуму поглощения определяемых веществ. Такие детекторы измеряют поглощение света в ультрафиолетовой или видимой области спектра, причем первый вариант используют чаще. Это связано с тем, что большинство химических соединений имеет достаточно интенсивные полосы поглощения в диапазоне длин волн 200—360 нм.

Конструкционно наиболее прост спектрофотометрический детектор для ультрафиолетовой области спектра; он работает при одной и той же длине волны, соответствующей наиболее интенсивной линии ртутной лампы низкого давления $\lambda = 253,7$ нм. Данный детектор более чувствителен, если молярные коэффициенты светопоглощения компонентов высоки, а элюент не поглощает в ультрафиолетовой области спектра. В последнем случае можно использовать метод градиентного элюирования. Объем проточной кюветы такого детектора меньше 10 мкм. При $\lambda = 254$ нм можно определять любые ароматические соединения, большинство кетонов и альдегидов ($\epsilon = 20 - 10^4$). Детектор может зафиксировать концентрации $\sim 10^{-9}$ г даже слабо поглощающих в ультрафиолетовой области веществ. Широкая (~ 5 порядков) область линейности детектора позволяет определять как примеси, так и основные компоненты смеси на одной хроматограмме.

Возможности спектрофотометрического детектора существенно расширились после появления его современного аналога — детектора на диодной матрице, работающего как в ультрафиолетовой, так и в видимой области при любой длине волны (190—650 нм). Можно регистрировать изменение поглощения во времени при определенной длине волны или регистрировать спектр в остановленном потоке элюента. В таком детекторе «матрица» фотодиодов (их более 200) постоянно регистрирует поглощение электромагнитного излучения в режиме сканирования. Это позволяет снимать при высокой чувствительности неискаженные спектры быстро проходящих через ячейку детектора компонентов. По сравнению с детектированием на одной длине волны анализ спектров, полученных в

процессе элюирования пика, позволяет идентифицировать разделяемые компоненты с гораздо большей степенью достоверности.

Получение сигнала *флуориметрического детектора* основано на способности многих соединений флуоресцировать под действием ультрафиолетового или видимого света. Детектор измеряет интенсивность флуоресценции. Возбуждение флуоресценции проводят в ультрафиолетовой области спектра, длины волн флуоресцентного излучения превышают длины волн поглощенного света. Флуориметрические детекторы обладают очень высокой чувствительностью и селективностью. Следует учитывать, что кислородсодержащие растворители гасят флуоресценцию. Наиболее важная область их применения — детектирование ароматических полициклических углеводородов, фенолов и производных аминокислот и аминов.

Амперометрический детектор применяют для определения органических соединений, которые могут быть окислены на поверхности твердого электрода. Аналитическим сигналом является сила тока окисления. В детекторе имеется, по крайней мере, два электрода — рабочий и электрод сравнения (хлоридсеребряный или стальной), иногда устанавливают вспомогательный электрод, необходимый для подавления влияния омического падения напряжения в растворах низкой проводимости. Успех анализа определяется выбором материала и потенциала рабочего электрода. Используют электроды из углеродных материалов (наиболее часто стеклоуглеродный) и металлические: платиновый и золотой. Потенциал рабочего электрода устанавливают в интервале от 0 до +1,3 В. Измерения можно проводить либо при постоянном потенциале, либо в импульсном режиме, когда задают трехступенчатую развертку потенциала, которая обеспечивает на разных стадиях окисление вещества, очистку электрода и его регенерацию. Ис-

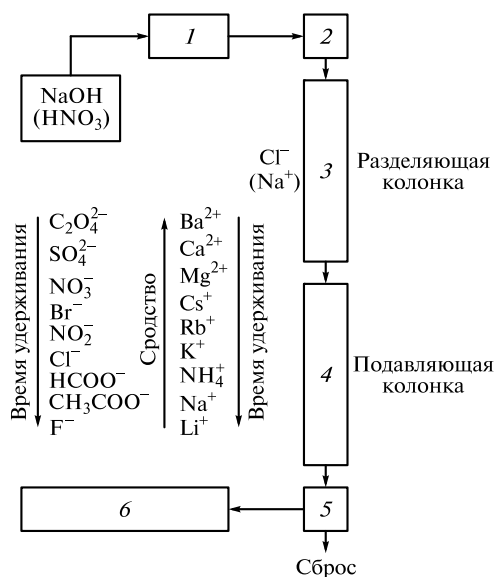


Рис. 8.34. Хроматографическая система фирмы Dionex:

1 — насос; 2 — кран для ввода пробы; 3 — анионообменник (или катионообменник); 4 — катионообменник (или анионообменник); 5 — кондуктометрическая ячейка; 6 — самописец, регистрирующий электрическую проводимость

пользование этого детектора особенно важно при определении фенольных соединений, гидразинов, биогенных аминов и некоторых аминокислот.

Кондуктометрический детектор применяют в ионной хроматографии для измерения проводимости (Ом^{-1}) раствора, пропорциональной числу ионов в растворе, их подвижности. Сигнал детектора линейно зависит от концентрации ионов в широком интервале — от 10^{-8} до 10^{-1} г/мл. Кондуктометрическое детектирование обеспечивает предел обнаружения порядка 10^{-9} г/мл. Использование дополнительной концентрирующей колонки позволяет снизить предел обнаружения на 2—3 порядка.

Ионный хроматограф (рис. 8.34) помимо обычных узлов (резервуаров для элюента, разделяющей колонки, крана для ввода пробы, детектора и самописца) снабжен подавляющими колонками (компенсационными) либо мембранными подавляющими системами. Все соединительные трубки, колонки, краны выполнены из химически инертных материалов. Это позволяет работать с сильноокислотными и сильноосновными элюентами.

8.9. Плоскостная хроматография

К плоскостным видам жидкостной хроматографии относят бумажную и тонкослойную. Эти два вида жидкостной хроматографии просты по технике выполнения, экспрессны, не требуют дорогостоящего оборудования. Разделение этими методами может быть выполнено с использованием различных хроматографических систем, поэтому выделяют адсорбционную, распределительную, обращенно-фазовую и ионообменную бумажную и тонкослойную хроматографию. Тонкослойную хроматографию используют чаще, чем бумажную.

Бумажная и тонкослойная хроматографии сходны по технике выполнения анализа. В бумажной хроматографии в качестве носителя неподвижной фазы, например воды, используют целлюлозное волокно бумаги, в тонкослойной хроматографии — различные сорбенты (оксид алюминия, силикагель, целлюлозу и др.), нанесенные на пластинку тонким слоем. В обоих методах используют хроматографические системы жидкость — твердый сорбент и жидкость — жидкость — твердый сорбент, причем в качестве подвижной фазы выбирают различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Выбор состава подвижной фазы определяется характером взаимодействия между разделяемыми веществами и неподвижной фазой, сохраняются все закономерности, описанные выше для колоночной хроматографии. Хроматографическое разделение в плоскостных видах хроматографии, как и в колонке, обусловлено переносом компонентов подвижной фазой вдоль слоя неподвижной фазы с различными скоростями в соответствии с коэффициентами распределения разделяемых компонентов.

Разделяемые компоненты на пластинке или на полоске бумаги образуют отдельные зоны (пятна), положение которых на хроматограмме характеризуют относительной скоростью перемещения R_f компонентов в тонком слое или по бумажной полоске (рис. 8.35). Экспериментально величину R_f определяют как отношение расстояния x , пройденного веществом, к расстоянию L , пройденному растворителем от старта до линии фронта (рис. 8.36):

$$R_f = \frac{x}{L}.$$

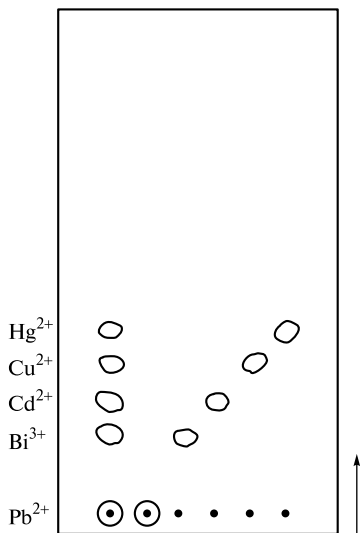


Рис. 8.35. Разделение диэтилдитиокарбаминатов металлов методом тонкослойной хроматографии: неподвижная фаза — силикагель; подвижная фаза — *n*-гексан — хлороформ — диэтиламин (20 : 2 : 1); значения R_f : $Pb^{2+} - 0$; $Bi^{3+} - 0,27$; $Cd^{2+} - 0,34$; $Cu^{2+} - 0,44$; $Hg^{2+} - 0,56$

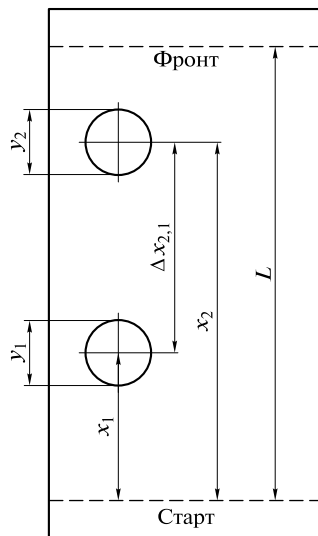


Рис. 8.36. Схема тонкослойной (бумажной) хроматографии

В соответствии с определением всегда $R_f \leq 1,00$. Величина R_f зависит от природы носителя (свойства бумаги, активность и природа сорбента, толщина слоя сорбента), качества и природы растворителя, способа нанесения пробы, техники эксперимента, температуры и некоторых других факторов. В идеальном случае (линейная изотерма) величина R_f не зависит от концентрации определяемого вещества и наличия других компонентов. Воспроизводимость значений R_f в тонкослойной хроматографии гораздо лучше, чем в бумажной, и составляет $\pm 0,05R_f$. Величину x_i формально отождествляют с удерживаемым объемом V_R или временем удерживания t_R , характеризующими скорость движения вещества вдоль колонки, а длину зоны (пятна) — с шириной w хроматографической полосы у основания. Основное уравнение колоночной хроматографии $V_R = V_m + DV_s$ применимо, очевидно, и в случае тонкослойной хроматографии.

Величина R_f , характеризующая положение зоны вещества на хроматограмме, связана с коэффициентом распределения в данной системе следующим уравнением:

$$D = \frac{V_m}{V_s} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right).$$

Это уравнение справедливо, поскольку существует определенная связь между основными параметрами удерживания в тонкослойной и колоночной хроматографии:

$$R_f = k_f \frac{t_m}{t_s},$$

Коэффициент k_f перехода от жидкостной колоночной хроматографии к тонкослойной рассчитывают из соотношения

$$k_f = \frac{(V_s/V_m)_{\text{ж.к.х.}}}{(V_s/V_m)_{\text{т.с.х.}}} \quad (8.36)$$

Здесь индексами «ж.к.х.» и «т.с.х.» обозначены параметры, относящиеся к жидкостной колоночной и тонкослойной хроматографии соответственно.

При $k_f = 1$ уравнение (8.36) принимает вид

$$\frac{V_s}{V_m} = \frac{1}{R_{f,\text{т.с.х.}}} - 1.$$

Число теоретических тарелок рассчитывают по формуле

$$N = 16 \frac{x^2}{y^2},$$

в этом случае $x = t_R$, $y = w$ (см. рис. 8.36).

Мерой эффективности разделения на бумаге или в тонком слое, как и в колоночной хроматографии, является величина H :

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L}{16} \frac{y^2}{x^2}.$$

Критерий разделения определяют исходя из хроматограммы по формуле

$$R_s = \frac{2\Delta x_{2,1}}{y_1 + y_2},$$

где индексами 1, 2 обозначены номера компонентов.

Разделение двух веществ с параметрами удерживания R_{f1} и R_{f2} возможно, если $R_{f1} > R_{f2}$ и $\Delta R_f = R_{f1} - R_{f2} > 0,1$.

Эффективность выбранного варианта тонкослойной хроматографии (адсорбционного, распределительного, ионообменного) и хроматографической системы можно оценить по фактору разделения (селективности) двух веществ с разными коэффициентами распределения:

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{1/R_{f2} - 1}{1/R_{f1} - 1}.$$

Получение и анализ плоскостных хроматограмм. На полоске хроматографической бумаги или на тонком слое сорбента проводят острым карандашом стартовую линию на расстоянии 1 см от нижней края бумаги (пластинки). Пробу наносят микропипеткой на линию старта. Диаметр пятна не должен превышать 2—3 мм; чем меньше пятно, тем лучше разделение. На рис. 8.37 показаны различные способы получения восходящих хроматограмм на бумаге. Иногда получают нисходящие (рис. 8.38) или круговые хроматограммы. Наиболее эффективный способ получения четких хроматограмм на бумаге — это получение двухмерных хроматограмм. Принцип двухмерной хроматограммы аналогичен повторному разделению. Этот метод особенно эффективен, когда смесь веществ не удается разделить в одном растворителе. Проводят повторное разделение в направле-

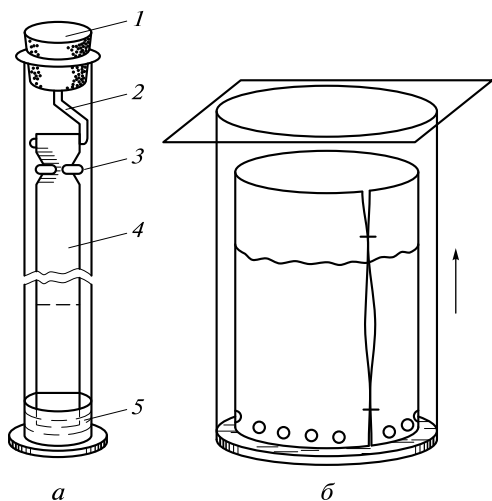


Рис. 8.37. Камера для получения восходящих одномерной (а) и двухмерной (б) хроматограмм:
1 — пробка; 2 — крючок; 3 — зажим; 4 — полоска бумаги; 5 — растворитель

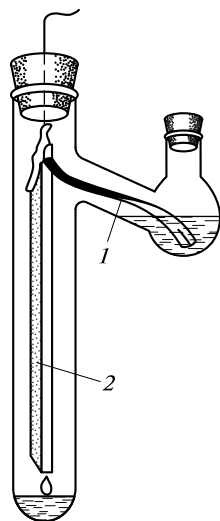


Рис. 8.38. Прибор для получения нисходящей хроматограммы на закрепленном слое:
1 — полоска фильтровальной бумаги; 2 — пластинка для тонкослойной хроматографии

нии, перпендикулярном первоначальному, с использованием другого растворителя, для которого исследуемые вещества имеют разные коэффициенты распределения. В этом случае применяют большие листы бумаги размером, например, 20 × 25, 30 × 35 см, в зависимости от размера камеры, герметично закрытой крышкой, в которую помещен растворитель.

В тонкослойной хроматографии чаще используют восходящий способ получения хроматограмм. Для этого применяют стеклянные, металлические или пластмассовые пластинки, покрытые тонким слоем сорбента (неподвижная фаза) обычно толщиной 100 — 300 мкм. Исследуемое вещество наносят микропипеткой на стартовую линию, как в бумажной хроматографии, и помещают пластинку в камеру, содержащую растворители (подвижная фаза) для разделения компонентов.

Хроматографирование в бумажной и тонкослойной хроматографии продолжают до тех пор, пока растворитель не пройдет от линии старта ~10 см. После этого хроматограмму вынимают из камеры и подсушивают на воздухе. Если образуются невидимые зоны, хроматограммы проявляют.

Качественный анализ. Если на хроматограмме образуются окрашенные зоны, то проводят визуальный анализ. Невидимые хроматограммы проявляют соответствующими реагентами, как правило групповыми. По характерной окраске образующихся цветных зон судят о составе анализируемой пробы. Примеры реагентов-проявителей для различных классов органических соединений приведены в табл. 8.6.

Примеры реагентов, используемых в качестве проявителей для неорганических ионов в методе тонкослойной хроматографии, приведены в табл. 8.7. Кроме того, например, при разделении смеси ионов железа(III), меди(II) и цинка(II) на

Реагенты для определения (проявления) некоторых органических соединений

Класс соединений	Реагент	Окраска пятен
Кислоты	Бромкрезоловый зеленый	Зеленое пятно на зеленом фоне
Спирты	Нитрат церия-аммония	Коричневое пятно на желтом фоне
	8-Гидроксихинолилат ванадия(V)	Красное пятно на зеленом фоне
Альдегиды	2,4-Динитрофенилгидразин	От желтого до красного на бледно-оранжевом фоне
Амины	Тиоцианат кобальта(II)	Голубое пятно на розово-белом фоне
Фенолы	Хлорид железа(III)	Красно-фиолетовая

бумаге или методом тонкослойной хроматографии проявляют хроматограммы раствором гексацианоферрата(II) калия. Образуются окрашенные зоны: синяя — для ионов Fe^{3+} , коричневая — для Cu^{2+} и белая на красноватом фоне — для Zn^{2+} . При использовании радиоактивных изотопов метод позволяет обнаруживать те или иные элементы в очень малой пробе.

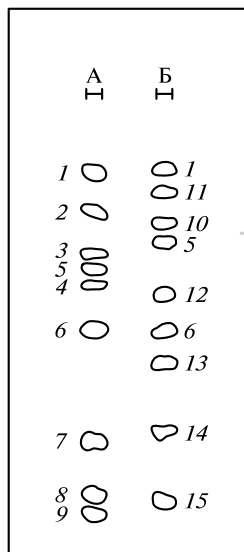
Для обнаружения аминокислот (рис. 8.39) и пептидов применяют нингидрин. Сухую хроматограмму погружают в раствор нингидрина в ацетоне, обычно 0,2%-й

Подвижные фазы, проявители, значения R_f некоторых катионов при разделении на микрокристаллической целлюлозе методом тонкослойной хроматографии

Катионы	Подвижная фаза	Проявитель	R_f
Hg^+ Ag^+ Pb^{2+}	<i>n</i> -Бутанол—вода (85 : 15); pH 3,0 (CH_3COOH)	Водный раствор K_2CrO_4	0,13 0,11 0,05
Ag^+ Hg^+ Pb^{2+}	<i>n</i> -Бутанол—вода (85 : 15); pH 2,1 (CH_3COOH)	Водный раствор K_2CrO_4	0,14 0,12 0,10
Hg^{2+} Cd^{2+} Bi^{3+}	Этанол—5 М раствор HCl (90 : 10)	H_2S	0,97 0,93 0,98
Sn^{2+} Sb^{3+} As^{3+}	<i>n</i> -Бутанол—2 М раствор HNO_3 — ацетилацетон (49,5 : 49,5 : 1)	H_2S	0,94 0,82 0,74
Zn^{2+} Fe^{3+} Co^{2+} Ni^{2+}	Этанол—5 М раствор HCl (90 : 10)	Дитизон Самоидентификация 1-Нитрозо-2-нафтол Диметилглиоксим	0,93 0,80 0,33 0,33

Рис. 8.39. Хроматограмма стандартных смесей А и Б аминокислот в системе растворителей *n*-бутанол — пиридин — уксусная кислота — вода (60 : 40 : 12 : 48):

1 — цистеиновая кислота; 2 — лизин; 3 — аргинин; 4 — серин; 5 — глутаминовая кислота; 6 — аланин; 7 — тирозин; 8 — фенилаланин; 9 — лейцин; 10 — гистидин; 11 — аспарагиновая кислота; 12 — треонин; 13 — пролин; 14 — валин; 15 — изолейцин



(при этом достигается однородное покрытие бумаги реагентом), сушат непродолжительное время. При комнатной температуре пятна аминокислот проявляются примерно через 1 ч, а их окраска достигает максимальной интенсивности примерно за 8 ч. Пятна пептидов обнаруживаются медленно. Проявление ускоряется, если хроматограмму нагревают при температуре 50—60 °С в сушильном шкафу.

Для обнаружения компонентов используют также метод, основанный на измерении значений R_f для стандартного и обнаруживаемого веществ в определенном растворителе. Идентификация компонентов этим способом может быть осуществлена, если проводить хроматографирование и определение значений R_f для стандартного и исследуемого растворов в одной камере, на одинаковых полосках бумаги или на одной и той же пластинке. После проявления обеих хроматограмм определяют значения R_f исследуемого и стандартного растворов. Сопоставляя их, делают заключение о наличии в исследуемом растворе тех или иных компонентов.

Количественный анализ. Как правило, количественный анализ осуществляют непосредственно на хроматограмме (на слое сорбента или на бумаге) или анализируемое вещество (пятно) вымывают из слоя сорбента (с бумажной полоски) после вырезания зоны, и полученный раствор анализируют каким-либо способом.

Непосредственно на хроматограммах количественный анализ можно осуществлять по размеру пятна (полуколичественное определение), спектрофотометрическим методом по спектрам поглощения (фотоденситометрия) и по спектрам отражения, а также флуориметрическим, рентгенофлуоресцентным и радиометрическим методами. Определение компонентов после смывания можно выполнить, например, спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомно-абсорбционными методами. Предел обнаружения выражают в виде абсолютного количества вещества в слое, реже — в виде количества вещества, приходящегося на 1 г сорбента, но лучше всего — в виде концентрации в анализируемой пробе. Относительные стандартные отклонения при использовании спектрофотометрических методов анализа не превышают 1 %.

Современное состояние и перспективы. Плоскостная хроматография, главным образом тонкослойная, интенсивно развивается. Представляется важным развитие радиальной тонкослойной хроматографии: растворитель с регулируемой скоростью подают в центр пластины, заставляя зоны перемещаться от центра к периферии. Оказалось, что при этом существенно ускоряется процесс разделения (1—4 мин) сложной смеси, и для этого достаточно иметь пластины со слоем сорбента длиной 20—25 мм. За счет создания принудительного движения подвижной фазы с регулируемой скоростью, уменьшения размера частиц и насыщения

пространства над пластиной парами растворителя удалось существенно ускорить процесс и повысить четкость разделения. Возможно использование пластины (аналогично колонке в жидкостной хроматографии), через которую непрерывно проходит поток подвижной фазы.

Создан экспрессный ультрачувствительный вариант тонкослойной хроматографии, названный микротонкослойной хроматографией. Его основные преимущества: уменьшение времени анализа, минимальное размытие пятен, максимальная чувствительность — обусловлены использованием сорбентов с зернами размером 2—5 мкм, снижением пробега элюента до 5 см, использованием пластинок размером 6×6 см с толщиной слоя 150—200 мкм. Примеры разделения катионов этим методом даны в табл. 8.7. Этим методом можно определять следовые количества токсичных элементов в воде, отходах, а потому он с успехом используется при анализе объектов окружающей среды. В настоящее время успешно развивается еще один вид планарной хроматографии — ультратонкослойная хроматография. Основное отличие пластинок для этого вида хроматографии от стандартных классических пластинок заключается в том, что вместо мелкодисперсного слоя сорбента, который фиксирован на подложке с помощью связующих материалов, используют сверхтонкий монолитный слой неподвижной фазы (силикагеля), непосредственно синтезированный на поверхности. Преимущества подобных пластинок заключаются в резком повышении скорости и эффективности разделения.

Создан анализатор для тонкослойной хроматографии, позволяющий после разделения автоматически извлекать компоненты прямо из слоя сорбента на пластинке для последующего определения. Этот компактный прибор выпускают промышленно для массовых анализов. В настоящее время сложная детектирующая система компьютеризирована. Активно используют изменение температуры вдоль хроматографической пластины, градиентное элюирование в процессе разделения и т.д. Применение компьютеров позволяет создать экспрессный и высокоточный метод высокоэффективной тонкослойной хроматографии, полностью автоматизировать процесс детектирования с использованием специально составленных программ. Так, с помощью автоматизированного прибора удалось одновременно проявить 32 вещества на пластине размером 10×10 см (метод микротонкослойной хроматографии).

Тонкослойную хроматографию широко используют для идентификации компонентов лекарств, биохимических препаратов, неорганических веществ.

Таким образом, бумажная и тонкослойная хроматография — простые методы для разделения не слишком сложных смесей. В более сложных случаях становятся очевидными ограничения этих методов и тогда используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Тем не менее набор инструментов для тонкослойной хроматографии должен входить в стандартное оборудование любой современной аналитической лаборатории.

8.10. Сверхкритическая флюидная хроматография

В методе сверхкритической флюидной хроматографии в качестве подвижной фазы используют вещества в сверхкритическом состоянии при высоких значениях давления и температуры, так называемые флюиды. Это могут быть диоксид углерода, *n*-пентан, *n*-гексан, *n*-бутан, пропан, этан, этилен, метан, изопропанол,

диэтиловый эфир, фреоны и другие соединения. Описано разделение со сверхкритическим ксеноном в качестве уникальной подвижной фазы в сочетании с ИК-фурье-спектрометром в качестве детектора. Однако чаще всего применяют диоксид углерода, который легче перевести в сверхкритическое состояние, он нетоксичен, не воспламеняется, является дешевым реагентом.

В отличие от подвижных фаз в газовой хроматографии сверхкритический флюид выполняет не только транспортную функцию, т. е. перемещает сорбаты в хроматографической системе, но является активным элюентом, как жидкие подвижные фазы в высокоэффективной жидкостной хроматографии. В сверхкритических флюидах достаточно сильны межмолекулярные взаимодействия, флюиды хорошо растворяют малолетучие органические вещества с большой молекулярной массой. Поэтому метод не требует предварительного перевода определяемого вещества в газовую фазу, что позволяет определять термически лабильные вещества с низкой летучестью, например фармацевтические препараты. Эти соединения можно определять также методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, однако экспрессность сверхкритической флюидной хроматографии гораздо выше. Кроме того, поскольку чистота флюида во много раз выше чистоты любого растворителя, методом флюидной хроматографии получают более чистые фракции разделяемых веществ.

Свойства сверхкритических флюидов и удержание сорбатов. Рассмотрим свойства сверхкритических флюидов, влияющие на параметры удерживания сорбатов. На фазовой диаграмме диоксида углерода (рис. 8.40) показаны области, соответствующие твердому, жидкому, газообразному и сверхкритическому состоянию вещества. При температуре выше критической T_c при постоянном давлении происходит непрерывный переход жидкость \rightarrow сверхкритический флюид, а при постоянной температуре по мере увеличения давления выше критического p_c происходит непрерывный переход газ \rightarrow сверхкритический флюид. В области сверхкритического состояния смены фаз не происходит.

Свойства сверхкритических флюидов — это нечто среднее между свойствами жидкости и газа. Помимо критических температур и давлений (табл. 8.8) хроматографически важными являются такие свойства сверхкритических флюидов, как плотность, вязкость и коэффициенты диффузии сорбатов (табл. 8.9).

Данные табл. 8.9 позволяют сравнить свойства различных подвижных фаз, а следовательно, и методы газовой, жидкостной и сверхкритической флюидной хроматографии. Плотность сверхкритического флюида, его вязкость и коэффи-

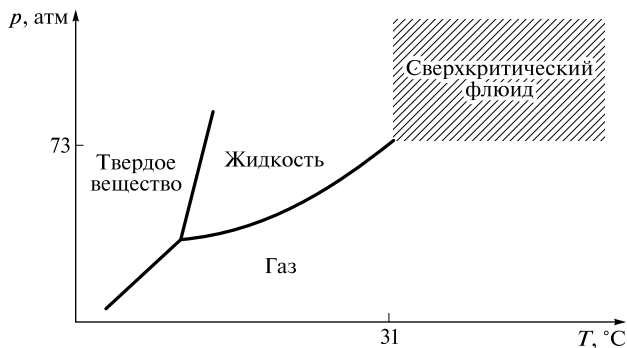


Рис. 8.40. Фазовая диаграмма диоксида углерода

Критические температуры и давления некоторых флюидов

Флюид	T_c , °C	p_c , атм
Оксид углерода(IV)	31,3	72,9
Оксид азота(I)	36,5	72,5
Аммиак	132,5	112,5
<i>n</i> -Пентан	196,6	33,3
<i>n</i> -Бутан	152,0	37,5
Ксенон	16,6	58,4

Плотность, вязкость и коэффициенты диффузии сорбатов в различных подвижных фазах

Подвижная фаза	Плотность, г/мл	Вязкость, Па · с	Коэффициент диффузии, см ² /с
Газ	$1 \cdot 10^{-3}$	$(0,5 - 3,5) \cdot 10^{-5}$	0,01 — 1,0
Сверхкритический флюид	0,2 — 0,9	$(0,2 - 1,0) \cdot 10^{-4}$	$(1,1 - 3,3) \cdot 10^{-4}$
Жидкость	0,8 — 1,0	$(0,3 - 2,4) \cdot 10^{-3}$	$(0,5 - 2,0) \cdot 10^{-5}$

коэффициенты диффузии сорбатов в нем зависят от давления и температуры. Чем ниже плотность подвижной фазы, тем выше коэффициенты диффузии сорбатов в этой подвижной фазе, тем большая эффективность и скорость анализа могут быть достигнуты на этой колонке.

Время анализа уменьшается в ряду: высокоэффективная жидкостная хроматография > сверхкритическая флюидная хроматография > газовая хроматография в соответствии с возрастанием коэффициентов диффузии сорбатов в этом ряду (см. табл. 8.9). При этом плотность, вязкость и коэффициенты диффузии сорбатов в сверхкритических флюидах легко варьировать, меняя давление на входе в колонку. В связи с этим при подаче подвижной фазы в случае флюидной хроматографии необходимо контролировать давление в системе, а не скорость потока. Постепенно увеличивая плотность подвижной фазы, можно уменьшать удержание сорбатов. Этот прием аналогичен программированию температуры в газовой хроматографии и градиентному элюированию в жидкостной. Однако в случае флюидной хроматографии программирование только температуры (рис. 8.41) или только плотности (рис. 8.42) подвижной фазы не обеспечивает элюирования всех компонентов, особенно при анализе смесей олигомеров.

Повысить эффективность разделения позволяет совместное программирование плотности и температуры, приводящее одновременно к увеличению летучести и возрастанию коэффициентов диффузии сорбатов.

Например, удалось элюировать все компоненты, входящие в состав пробы диметилполисилоксана (рис. 8.43). Для эффективного использования всех способов программирования необходимо знать зависимость хроматографических характеристик от физических или технических параметров.

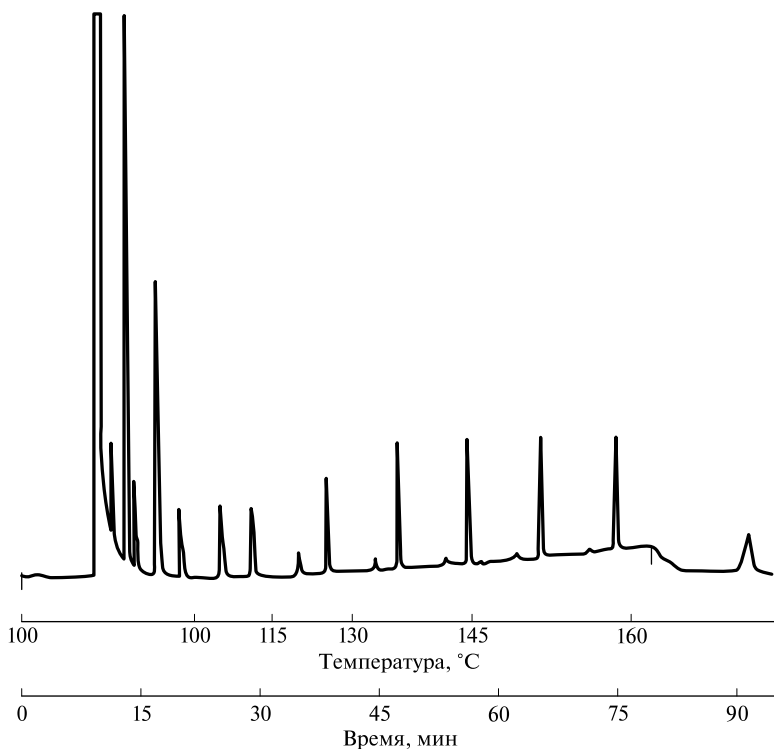


Рис. 8.41. Разделение диметилполисилоксанов при программировании температуры и постоянной плотности подвижной фазы (элюент CO_2 0,19 г/мл; колонки 10 м × 50 мкм; неподвижная фаза — диметилполисилоксан; детектор пламенно-ионизационный)

Природа подвижной фазы. Помимо температуры, давления и плотности подвижной фазы на удерживание сорбатов и разрешение влияет природа подвижной фазы. Для изменения удерживания сорбатов в сверхкритический флюид добавляют органический модификатор (метанол, диоксан, ацетонитрил и др.). Добавление модификатора влияет и на растворимость разделяемых веществ. Модифицированные подвижные фазы чаще применяют при работе с насадочными колонками, чем с капиллярными. Содержание органического модификатора в первом случае менее 1 %. При разделении на капиллярных колонках для заметного изменения удерживания в сверхкритический флюид (диоксид углерода) вводят 5—20 % модификатора. Как и в случае высокоэффективной жидкостной хроматографии, удерживание уменьшается, вероятно, из-за конкуренции молекул сорбата и модификатора за активные участки поверхности.

Модификаторы подвижной фазы улучшают форму пиков, получаемых при элюировании полярных соединений. Однако при введении модификаторов повышается фоновый сигнал и шум при работе с большинством детекторов. Кроме того, физические свойства смесей флюид — модификатор не всегда известны, а линейной зависимости между критическими параметрами и составом бинарной смеси элюентов не существует. Для решения проблемы элюирования полярных соединений большое значение имеет выбор неподвижных фаз.

Неподвижные фазы. При выборе подходящей неподвижной фазы руководствуются теми же правилами, что и в газовой и жидкостной хроматографии. Од-

нако учитывают сильную растворяющую способность флюидов. Используют насадочные колонки, заполненные химически связанными неэкстрагируемыми неподвижными фазами, такими как химически модифицированные силикагели с октильными, октадецильными, аминопропильными, цианогруппами и некоторыми другими, применяемыми в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Помимо высокой эффективности такие колонки обеспечивают малый расход подвижной фазы, совместимы с рядом детекторов, допускают программирование давления.

Лучшие неподвижные фазы представляют собой полимерные пленки или полимеры, нанесенные на внутреннюю поверхность капиллярных колонок или твердый адсорбент. Основные преимущества полимерных пленок — инертность и однородность. Это позволяет элюировать сорбаты в виде симметричных пиков.

В капиллярной флюидной хроматографии разделение проводят на неподвижных фазах на основе полисилоксана, которые химически связывают с внутренней поверхностью колонок или полимеризуют с образованием поперечных связей. Наиболее популярна неподвижная фаза SE-54. Фазы на основе полисилоксана характеризуются достаточно высокими коэффициентами диффузии сорбатов, а включение в их состав различных функциональных групп позволяет менять эффективность колонки и удерживание сорбатов. Низкие значения коэффици-

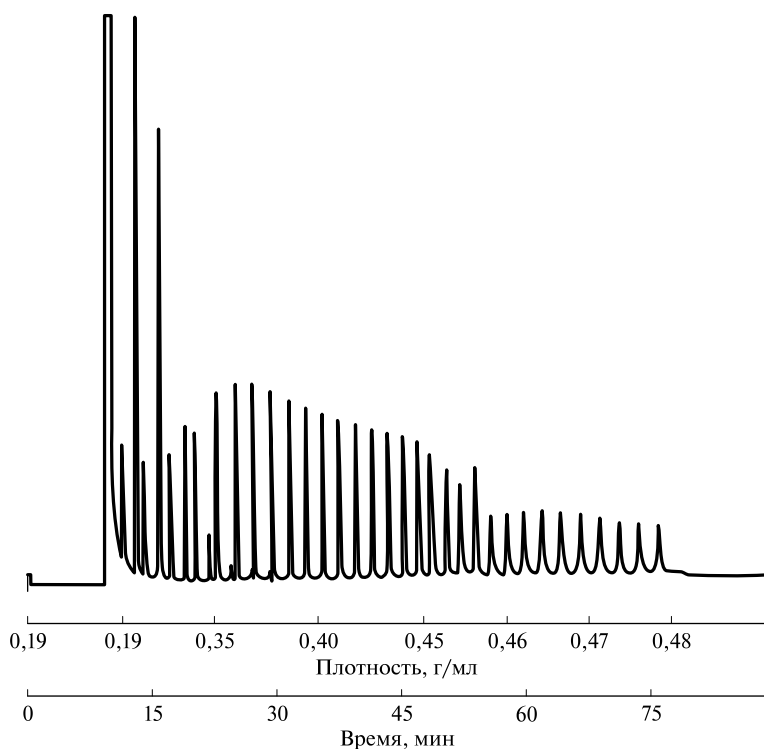


Рис. 8.42. Изотермическое разделение диметилполисилоксанов при программировании плотности подвижной фазы (элюент CO_2 ; температура 100°C ; колонка $10 \text{ м} \times 50 \text{ мкм}$; неподвижная фаза — диметилосан; детектор пламенно-ионизационный)

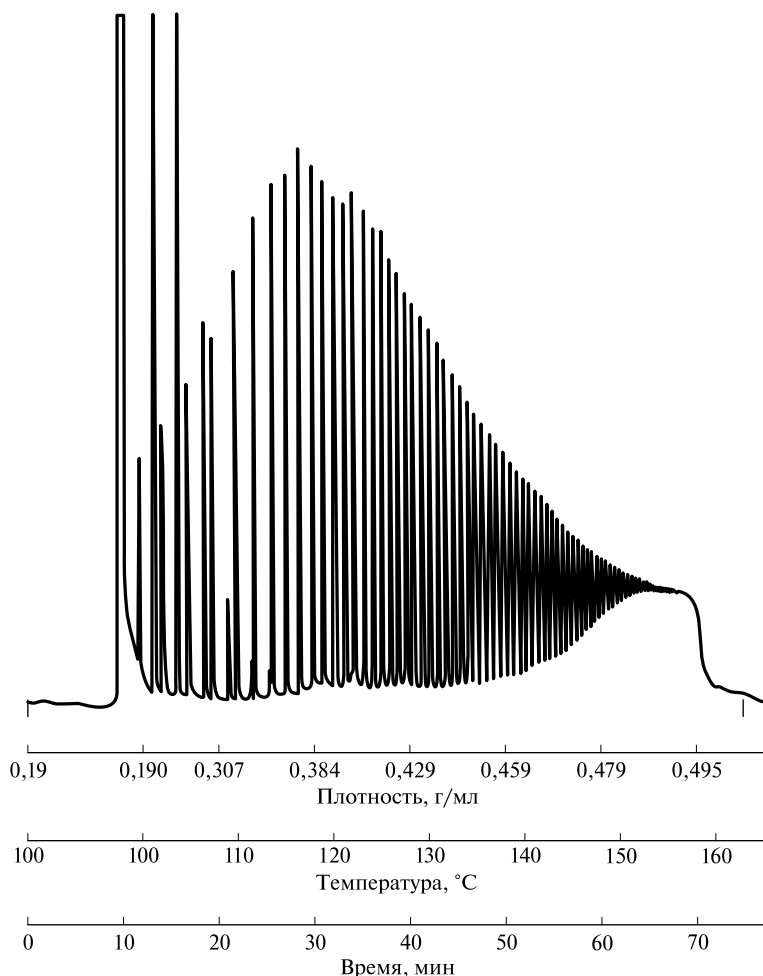


Рис. 8.43. Разделение диметилполисилоксанов при одновременном программировании плотности и температуры (элюент CO_2 ; колонка 10×50 мкм; неподвижная фаза — диметилполисилоксан; детектор пламенно-ионизационный)

ентов диффузии сорбатов в неподвижной фазе и неравномерная толщина пленки приводят к уменьшению эффективности колонки.

Чтобы пленка неподвижной фазы не экстрагировалась подвижной фазой, поступающей в колонку, неподвижную фазу (полисилоксан) подвергают свободно-радикальной полимеризации одним из стандартных методов, используемых при изготовлении капиллярных колонок для газовой хроматографии. Приготовление капиллярных колонок малого ($50 - 100$ мкм) диаметра для флюидной хроматографии — более сложная операция, чем приготовление капиллярных колонок внутренним диаметром $200 - 500$ мкм для газовой хроматографии.

Следует отметить, что экспрессность флюидной хроматографии на насадочных колонках значительно больше, чем на капиллярных. Скорость анализа нельзя увеличить, повышая линейную скорость потока.

Таким образом, в отличие от газовой и жидкостной хроматографии, добиться хорошей селективности и высокой эффективности колонки в случае флюидной хроматографии можно, изменяя четыре параметра: температуру, давление, неподвижную и подвижную фазы. В газовой хроматографии изменяют температуру и неподвижную фазу, в жидкостной — подвижную и неподвижную фазы.

Сверхкритические флюидные хроматографы. Особенности аппаратуры для флюидной хроматографии связаны с необходимостью в процессе хроматографирования поддерживать в системе давление и температуру выше критических параметров флюида. Так, принципиальное различие систем для флюидной и высокоэффективной жидкостной хроматографии состоит в том, что в первой имеется стабилизатор, поддерживающий давление в системе выше критического давления флюида. Давление в флюидном хроматографе снижается до атмосферного лишь после стабилизатора. Чтобы избежать пульсаций давления, часто используют шприцевые насосы. Кроме того, в сверхкритическом флюидном хроматографе предусмотрен нагреватель колонки, поддерживающий температуру подвижной фазы выше критической температуры флюида. Такой хроматограф позволяет работать с микронасадочными и капиллярными колонками. Часто используют капиллярные колонки длиной 10—15 м, спектрофотометрический, термоионный и масс-спектрометрический детекторы.

Применение сверхкритической флюидной хроматографии. Сверхкритическая флюидная хроматография — особый вариант хроматографии, который занимает промежуточное положение между капиллярной газовой хроматографией и высокоэффективной жидкостной и дополняет возможности этих методов. Достоинства метода особенно ярко проявляются при определении малолетучих и лабильных соединений. Этот метод используют для анализа тяжелых нефтепродуктов, полимеров, фармацевтических препаратов, содержащих лабильные и полярные соединения, для определения глицеридов в пептидах. Наиболее важные области применения — пищевая, нефтехимическая и фармацевтическая промышленность.

8.11. Капиллярный зонный электрофорез

Вообще говоря, электрофорез — не хроматографический метод, но капиллярные электросепарационные методы дополняют жидкостную хроматографию. Они относятся к зонным методам, основанным на миграции веществ из узких зон.

В электрофорезе миграция вещества из узкой зоны происходит под действием внешнего электрического поля. Разделяемые вещества (мигранты) перемещаются обычно в буферном растворе электролита. Чтобы исключить конвективное перемешивание электролита, приводящее к размыванию зон, электромиграционное разделение веществ проводят либо в пористой среде (на носителе), либо в капилляре.

Метод электрофореза на носителе во многом подобен хроматографии. Особое внимание в настоящее время уделяют электромиграционному разделению в капилляре. Капиллярный вариант электрофореза интенсивно развивается. Этому способствует совершенствование техники микродетектирования.

Капиллярный зонный электрофорез используют при исследовании сложных смесей водорастворимых неорганических и органических соединений, аминокислот, белков, олигонуклеинов, фармацевтических препаратов, ДНК, хромосом, т. е.

метод применим практически в тех же областях, что и жидкостная хроматография.

Иногда жидкостную хроматографию и капиллярный зонный электрофорез рассматривают как смежные методы. Однако по эффективности разделения капиллярный зонный электрофорез значительно превосходит жидкостную хроматографию, поскольку на разделение в капилляре под действием электрического поля влияние диффузионных, сорбционных и других процессов, приводящих к размыванию, мало.

Преимущества капиллярного зонного электрофореза по сравнению с жидкостной хроматографией связаны не только с большей эффективностью (до $1,5 \cdot 10^7$ теоретических тарелок), малым расходом реактивов и экспрессностью, но и с простотой аппаратного оформления.

Аппаратурное оформление. Получение электрофореграммы. При капиллярном зонном электрофорезе разделение происходит в термостатированном ($10 - 50^\circ\text{C}$) гибком кварцевом капилляре с внешним полиимидным покрытием под действием электрического поля (рис. 8.44). Длина капилляра обычно $30 - 100$ см, внутренний диаметр $50 - 75$ мкм, внешний диаметр — 365 мкм. Концы капилляра, заполненного электролитом, погружены в два содержащих один и тот же электролит сосуда. В эти же сосуды введены электроды. Схема прибора включает также источник высокого (до 30 кВ) напряжения, устройство для ввода пробы (~ 2 нл) в капилляр. Как правило, детектирование осуществляют непосредственно в капилляре. Большинство приборов оснащено фотометрическими детекторами, аналогичными детекторам для жидкостной хроматографии, хотя возможно использование люминесцентного, кондуктометрического и других детекторов. В зоне детектирования компонентов имеется прозрачное для ультрафиолетового излучения окно — участок капилляра, с которого удалено полиимидное покрытие. Дополнительные устройства позволяют автоматизировать подачу образцов, обрабатывать данные по специальным компьютерным программам.

После введения пробы в капилляр, заполненный подходящим буферным раствором (электролитом), и подачи напряжения к концам капилляра компоненты пробы анализируемого раствора перемещаются по капилляру с разной скоростью, зависящей от их заряда и массы, и в разное время достигают зоны детектирования. В этой зоне возможно прямое или косвенное детектирование соединений. Для косвенного детектирования катионов щелочных и щелочноземельных металлов в фоновый электролит вводят катионы ароматических аминов (протонированный бензимидазол), а для косвенного детектирования анионов — хроматионы.

Таким образом получают электрофореграмму, которая как и хроматограмма, используется для идентификации и количественного определения компонентов смеси. Качественной характеристикой является время миграции, количествен-

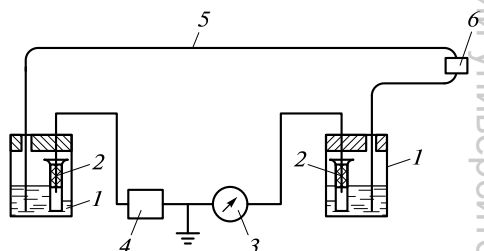


Рис. 8.44. Схема прибора для капиллярного электрофореза:

1 — сосуды; 2 — платиновые электроды; 3 — амперметр; 4 — источник высокого напряжения; 5 — гибкий кварцевый капилляр; 6 — зона детектирования

ной — высота или площадь пика. Время получения электрофореграммы составляет от десятков секунд до десятков минут.

Миграция ионов и массоперенос. Капиллярный зонный электрофорез основан на явлениях электрофореза и электроосмоса. Эти электрокинетические процессы протекают в капилляре при наложении электрического поля вдоль оси капилляра. Рассмотрим их подробнее.

При наложении электрического поля возникает электромиграция катионов пробы к катоду, анионов — к аноду в соответствии с их электрофоретической подвижностью. *Электрофоретическая подвижность иона* — скорость перемещения частицы, отнесенная к единице напряженности электрического поля. Практически это — расстояние в сантиметрах, пройденное частицей за 1 с под действием электрического поля напряженностью 1 В/см. При одних и тех же условиях скорость движения частиц — величина постоянная. При изменении условий подвижность частиц должна определяться экспериментально, поскольку их движение зависит одновременно от нескольких факторов. Чем больше размер и меньше заряд иона, тем медленнее он движется под действием электрического поля. Незаряженные частицы, а также частицы, имеющие одинаковое число положительно и отрицательно заряженных групп, не должны двигаться в процессе электрофореза. Однако при действии электрического поля в капилляре возникает электроосмотический поток, который переносит незаряженные частицы и существенно влияет на скорость перемещения заряженных частиц.

Как же возникает в капилляре электроосмотический поток? Поверхность кварцевого капилляра, контактирующего с электролитом, при $pH > 2,5$ заряжена отрицательно благодаря диссоциации поверхностных силанольных групп ($K_a = 4 \cdot 10^{-3}$). Это приводит к образованию в капилляре двойного электрического слоя, диффузная часть которого подвижна. Теоретически показано, что фактически — это вся жидкость, заполняющая капилляр. При наложении электрического поля катионы диффузной части двойного электрического слоя вместе со всей жидкостью в капилляре перемещаются к катоду. Возникает электроосмотический поток, скорость которого зависит от pH и концентрации электролита. Чем больше значение pH и меньше концентрация буферного раствора, тем больше скорость электроосмотического потока.

Электроосмотический поток осуществляет пассивный перенос частиц. Обычно скорость электроосмотического потока больше электрофоретической подвижности и составляет примерно 2 мм/с. Таким образом, массоперенос определяется электрофоретической подвижностью частиц и электроосмотическим переносом жидкости в капилляре. Общая электромиграционная скорость равна сумме электрофоретической и электроосмотической скоростей. Частицы одинаковой формы с равной плотностью поверхностного заряда в условиях капиллярного зонного электрофореза имеют одинаковую электрофоретическую подвижность (μ).

В условиях конкретного эксперимента

$$\mu = \frac{l}{E\tau},$$

где l — расстояние, на которое переместился компонент; τ — продолжительность миграции.

Расстояние между зонами двух мигрантов Δl пропорционально $\Delta l = \Delta\mu E\tau$.

В капилляре на электрофоретическую подвижность частицы оказывают влияние ее свойства (знак, заряд, размер, форма) и параметры буферного электро-

лита (состав, ионная сила, рН, вязкость, температура). Истинное перемещение l мигранта складывается из экспериментально зафиксированного расстояния $l_{\text{эксп}}$ и расстояния $l_{\text{осм}}$, пройденного вместе с осмотическим потоком: $l = l_{\text{эксп}} \pm l_{\text{осм}}$. Знак в этом выражении характеризует направление перемещения мигранта и электроосмотического потока — в одну и ту же сторону или в противоположные. Разность увеличивается с ростом приложенного напряжения и продолжительности миграции. Чем выше значение E , тем быстрее будут перемещаться ионы. Для разделения двух компонентов необходимо, чтобы выполнялось условие $\Delta l > 3\sigma$, где σ — стандартное отклонение распределения концентрации компонента в зоне.

Рассмотрим, как происходит разделение анализируемой смеси в капилляре.

Разделение катионов. Если полярность входной части кварцевого капилляра положительная (анод), то при введении пробы анализируемой смеси электроосмотический поток будет переносить ее к катоду. Катионные компоненты пробы, отличающиеся от компонентов ведущего электролита, будут обгонять электроосмотический поток и в соответствии со своей электрофоретической подвижностью в разное время будут достигать катодного выхода из капилляра, вблизи которого установлен детектор.

Нейтральные компоненты пробы будут перемещаться пассивно только с электроосмотическим потоком. Они также детектируются, и на электрофореграмме им соответствует системный пик.

Разделение анионов. Поведение анионов зависит от соотношения скоростей электроосмотического потока и электромиграции анионов. Только в том случае, если скорость миграции анионов меньше скорости электроосмотического потока, они могут быть зафиксированы на электрофореграмме после выхода катионов и системного пика. Если скорость электромиграции анионов больше скорости электроосмотического потока, то он не достигает детектора. Схема разделения частиц представлена на рис. 8.45.

Чтобы методом капиллярного зонного электрофореза разделить и определить различные анионы, изменяют полярность прикладываемого напряжения и модифицируют поверхность кварцевого капилляра катионным поверхностно-активным веществом (ПАВ) или полимером, вводя его в буферный раствор. Катионмодификатор сорбируется на поверхности капилляра, поверхность приобретает положительный заряд. Таким образом, первый слой двойного электрического слоя становится положительным, а второй, в том числе его диффузная часть, — отрицательным. Электроосмотический поток движется от входной части капилляра к зоне детектирования. Быстрее, чем электроосмотический поток, к этой зоне мигрируют анионы, происходит разделение в соответствии с их электроосмотической подвижностью.

Разделение молекулярных форм соединений. Для разделения и определения молекулярных форм в пробах используют мицеллярную электрокинетическую хроматографию. Суть этого варианта капиллярного зонного электрофореза состоит в

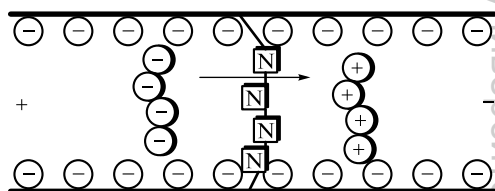


Рис. 8.45. Схема разделения частиц методом капиллярного зонного электрофореза (стрелка показывает направление электроосмотического потока; N — незаряженные частицы)

том, что в буферный электролит вводят анионное ПАВ, концентрация которого превышает критическую концентрацию мицеллообразования. В этом случае анионное ПАВ находится, главным образом, в виде отрицательно заряженных мицелл, которые не адсорбируются на поверхности кварцевого капилляра. При подаче на капилляр высокого напряжения они мигрируют к аноду. Если полярность входного конца капилляра положительная, в противоположном направлении — от анода к катоду — электроосмотический поток переносит зону пробы. При этом молекулярные компоненты пробы распределяются между мицеллярной фазой и фазой раствора в соответствии со своими коэффициентами распределения. В зону детектирования попадают индивидуальные молекулярные компоненты пробы, каждому из которых на электрофореграмме соответствует пик.

Таким образом, капиллярный зонный электрофорез позволяет анализировать водорастворимые объекты, компоненты которых находятся в форме катионов, анионов и нейтральных частиц, а также контролировать распределение частиц по форме и диаметру.

Селективность, эффективность и воспроизводимость капиллярного зонного электрофореза. Подвижность μ сферических частиц в электрическом поле описывается *формулой Стокса*:

$$\mu = \frac{ZeE}{6\pi r\eta},$$

где Z — число элементарных зарядов; e — заряд электрона; E — градиент потенциала; r — радиус частицы; η — коэффициент вязкости среды.

Коэффициент селективности α для электромиграционного метода равен отношению подвижностей разделяемых ионов:

$$\alpha = \frac{\mu_j}{\mu_i} = \frac{Z_j r_i}{Z_i r_j}.$$

Небольшой диапазон изменения значений Z и несущественные различия радиусов ионов обуславливают невысокую селективность электромиграционного метода разделения. Поэтому для эффективного разделения особенно важен выбор оптимальных условий, учет всех взаимосвязанных факторов, влияющих на разделение.

Например, можно изменить значения и знаки зарядов разделяемых веществ, варьируя или подбирая рН, вводя с электролитом подходящие для образования комплексных соединений лиганды и др. Так, от рН зависит степень ионизации молекул слабых кислот и слабых оснований, при некоторых значениях рН могут сосуществовать две ионизированные формы, перемещающиеся к электроду с разными скоростями. Помимо этого знак заряда можно изменять, используя комплексообразование.

Скорость и направление движения комплексных частиц зависят от их устойчивости в условиях эксперимента. Поэтому изменяя рН и концентрацию буферного раствора, природу лиганда, можно влиять на электрофоретическую подвижность частиц. Аналогичные приемы используют в хроматографических методах. Увеличение концентрации буферного раствора, приводящее к снижению подвижности частиц, позволяет улучшить разделение. С ростом напряжения уменьшается время анализа, увеличиваются эффективность разделения, разрешение и производительность. Однако повышение температуры электролита в капилляре

может увеличить размывание пиков на электрофореграмме. Обычно прикладывают максимально допустимое напряжение для достижения эффективного разделения за минимальное время. Градиент потенциала при этом составляет 200—400 В/см. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, в данном методе определяется как толщина слоя электролита, при миграции через который соотношения концентраций разделяемых компонентов меняется в α раз.

Современные приборы для капиллярного электрофореза обеспечивают воспроизводимость параметров: для времени миграции — 0,2—0,5 % и для сигнала детектора — 1—3 %. Для получения воспроизводимых результатов во время разделения необходимо поддерживать постоянными скорость потока и температуру капилляра. Повышение температуры на 1 °С приводит к увеличению подвижности примерно на 2 %. Кроме того, рекомендуют тщательное промывание капилляра, прецизионный ввод пробы.

Способы введения пробы в капилляр. Пробу в капилляр вводят (в зависимости от конкретной задачи) электрокинетическим (электрофоретическим) или пневматическим способом.

При электрокинетическом (электрофоретическом) вводе пробы на входной конец капилляра, погруженный в сосуд с анализируемым раствором, и выходной, погруженный в раствор электролита, на некоторое время подают высокое напряжение. Значение напряжения и время подбирают экспериментально. Возникающий электроосмотический поток втягивает пробу в капилляр. При этом ионы разного заряда движутся со скоростью большей или меньшей электроосмотической, а нейтральные молекулы со скоростью электроосмотического потока. Если электроосмотический поток отсутствует или подавлен, например при использовании модифицированных капилляров или высокой ионной силы буферного раствора, то при наложении высокого напряжения ионы пробы на определенное время попадут в капилляр в соответствии со своей электрофоретической подвижностью (электрофоретический способ).

При пневматическом вводе пробы в капилляре создают либо избыточное давление инертного газа в герметичном сосуде с пробой, либо вакуум на выходе из капилляра.

Во всех случаях предельная длина зоны пробы составляет не более 1—2 % длины капилляра, т. е. несколько миллиметров (или по объему — $(1—50) \cdot 10^{-9}$ л).

В некоторых случаях при вводе пробы используют специальные приемы для концентрирования ионов анализируемого раствора в сотни раз, что повышает чувствительность определения.

Применение капиллярного электрофореза. Наиболее часто капиллярный электрофорез используют для определения полярных заряженных компонентов неорганических катионов, анионов, низкомолекулярных карбоновых кислот. Следует отметить, что на разделение этим методом смеси, например анионов, требуется существенно меньшее время, чем методом жидкостной хроматографии.

Эффективно применение капиллярного электрофореза для определения фенолов, пестицидов и гербицидов в объектах окружающей среды. Последнее время капиллярный электрофорез все шире используют в биотехнологии для анализа макромолекул: белков, углеводов, нуклеиновых кислот.

Важной областью применения стала фармация: оценка чистоты лекарственных препаратов, их энантиомерного состава в настоящее время в мире на 90 % выполняется различными вариантами капиллярного электрофореза.

Контрольные задания

1. В чем преимущества элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?
2. Почему предпочитают использовать исправленный объем удерживания, а не удерживаемый объем?
3. Какие величины характеризуют эффективность хроматографической колонки? Как ее повысить?
4. Как оценивают степень разделения веществ в хроматографии?
5. Какие факторы влияют на величину разрешения?
6. Почему выражение $V'_R = DV_s$ считают основным уравнением хроматографии?
7. Какие значения может принимать высота, эквивалентная теоретической тарелке? Каково ее минимальное значение?
8. Объясните, почему при больших объемах элюирования хроматографические пики получают низкими и широкими.
9. Найдите длину хроматографической колонки, если $H = 0,1$ мм, $N = 10\ 000$.
10. Как влияет скорость потока на эффективность хроматографической колонки?
11. Постройте график зависимости высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от скорости потока для газовой и жидкостной хроматографии.
12. Предложите практические рекомендации для успешного разделения двух веществ исходя из теории теоретических тарелок, кинетической теории и основного уравнения хроматографии $V'_R = DV_s$.
13. Почему нежелательны слишком высокие и очень низкие значения коэффициентов распределения?
14. Площадь перекрытия пиков двух веществ с равными концентрациями при $R_s = 1,0$ составляет $\sim 2\%$ их общей площади; при каком значении R_s перекрытие уменьшится до $\sim 0,1\%$?
15. В каких случаях можно добиться удовлетворительного разделения двух веществ: если $\alpha \leq 1,1$ или $\alpha \geq 5$?
16. Какие условия хроматографирования следует изменить, чтобы уменьшить вклад в высоту, эквивалентную теоретической тарелке, трех составляющих уравнения Ван-Деемтера?
17. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
18. Укажите возможности и ограничения разных количественных методов хроматографического анализа.
19. Назовите источники систематических погрешностей при хроматографических определениях.
20. Какие вещества обычно служат образцами сравнения при определении индекса Ковача?
21. Почему результаты идентификации веществ более надежны, если использовать индексы удерживания, а не удерживаемый объем?
22. При анализе смеси трех компонентов методом газожидкостной хроматографии два оператора независимо друг от друга получили хроматограммы. Как подтвердить наличие одинаковых компонентов в смесях по полученным хроматограммам? Как оформляют хроматограммы? Какие данные должны быть приведены в подписях к ним?
23. В чем заключается градиентное элюирование в газовой и жидкостной хроматографии? Какое преимущество оно дает?
24. Предложите условия разделения углеводов нормального строения и ароматических соединений методом газожидкостной хроматографии. Какие неподвижные фазы и какие максимальные рабочие температуры нужно рекомендовать?
25. Как вы относитесь к следующему утверждению: газожидкостная хроматография — один из лучших хроматографических методов анализа неорганических веществ?

26. Какой детектор следует выбрать при анализе объектов окружающей среды на содержание хлорсодержащих пестицидов методом газовой хроматографии? Укажите условия приготовления образцов и условия проведения газохроматографического разделения.

27. Какова роль основных узлов газового и жидкостного хроматографов высокого давления? Что общего и каковы принципиальные отличия?

28. Сравните роль подвижных фаз в газо-жидкостной и жидкостной хроматографии.

29. Как влияет полярность подвижной фазы на времена удерживания органических соединений (например, бензола и его аналогов) при их разделении методом нормально-фазовой жидкостной хроматографии?

30. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в случае нормально-фазовой хроматографии при использовании в качестве элюента смеси *n*-гексана: а) с 10 % трихлорметана; б) с 10 % бензола; в) с 10 % ацетона? Полярность растворителей уменьшается в ряду: ацетон — трихлорметан — бензол — *n*-гексан.

31. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в случае нормально-фазовой хроматографии при использовании в качестве элюента смеси *n*-гептана: а) с 5 % трихлорметана; б) с 5 % толуола; в) с 5 % метанола. Полярность растворителей уменьшается в ряду: метанол — трихлорметан — толуол — *n*-гептан.

32. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в случае нормально-фазовой хроматографии при использовании в качестве элюента смеси *n*-гексан — изопропанол, если концентрация изопропанола составляет: а) 5%; б) 2%; в) 10%.

33. Какие компоненты входят в состав подвижной фазы при разделении соединений методом обращенно-фазовой жидкостной хроматографии?

34. Для элюирования нитроанилинов в случае нормально-фазовой жидкостной хроматографии используют смеси *n*-гексан — трихлорметан — изопропанол. Сравните времена удерживания веществ для подвижных фаз, содержащих 5 и 10 об. % изопропанола. Содержание трихлорметана в смеси составляет 5 об. %.

35. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в случае обращенно-фазовой жидкостной хроматографии при использовании смеси вода — ацетонитрил с соотношением компонентов: а) 50 : 50; б) 40 : 60; в) 60 : 40?

36. Как изменится элюирующая способность подвижной фазы в случае обращенно-фазовой жидкостной хроматографии при использовании смеси метанол — вода с соотношением компонентов: а) 50 : 50; б) 40 : 60; в) 60 : 40.

37. Сравните факторы удерживания для фенола, *o*-крезола и *n*-крезола (метилфенолы) при их разделении методом нормально-фазовой жидкостной хроматографии.

38. Сравните факторы удерживания для бензола, нафталина, фенантрена при их разделении методом обращенно-фазовой жидкостной хроматографии.

39. Какой вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии: нормально-фазовой или обращенно-фазовой — вы выбрали бы при разделении аминов, фенолов, ароматических углеводородов? Предложите условия (неподвижную и подвижную фазы) хроматографического разделения.

40. Предложите условия разделения методами ионообменной и ионной хроматографии: 1) смесей аминокислот; 2) ионов Al^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ; 3) ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

41. В чем разница между химически модифицированными и динамически модифицированными сорбентами? Какова роль модификаторов? Приведите примеры.

42. Какими детекторами следует пользоваться в ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии при разделении органических и неорганических веществ?

43. В чем заключается программирование температуры, почему оно позволяет улучшать разделение?

44. Какова последовательность элюирования соединений состава C_6H_{14} , $C_{10}H_{22}$, $C_{14}H_{30}$ с временами удерживания 14,0, 12,5, 10,8 с соответственно в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии с нормальными и обращенными стационарными фазами?

45. Для разделения анионов в ионной хроматографии в качестве элюентов используют 10^{-3} М растворы буры, гидрокарбоната и карбоната натрия. Расположите их в ряд по убыванию элюирующей способности.

46. Нарисуйте схематично и сравните хроматограммы смеси хлорид-, нитрат- и сульфат-ионов при их элюировании: а) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором NaHCO_3 ; б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором Na_2CO_3 .

47. Нарисуйте схематично и сравните хроматограммы смеси ионов калия, натрия и кальция при их элюировании: а) $1 \cdot 10^{-3}$ М раствором HCl ; б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором HCl .

48. Нарисуйте схематично и сравните хроматограммы смеси ионов лития, натрия и магния при их элюировании: а) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором HNO_3 ; б) $5 \cdot 10^{-3}$ М раствором HCl .

49. Каковы преимущества двухмерной хроматографии по сравнению с простой одномерной бумажной или тонкослойной хроматографией?

50. Как идентифицировать пятна органических соединений при проведении тонкослойной хроматографии?

51. Как выполняют количественный анализ методом тонкослойной хроматографии?

52. Назовите перспективные хроматографические методы. Каковы пути их развития?

53. В чем общность хроматографических и электросепарационных методов анализа?

54. Как возникает электроосмотический поток в капилляре? Какова его скорость?

55. Охарактеризуйте понятие «электрофоретическая подвижность».

56. Как происходит массоперенос в условиях капиллярного зонного электрофореза?

57. Какие условия и почему необходимо поддерживать постоянными в процессе капиллярного зонного электрофореза?

58. Что можно сказать о селективности и эффективности капиллярного зонного электрофореза?

59. Какие проблемы можно решить с использованием капиллярного зонного электрофореза?

Список литературы

Белявская Т. А. Хроматография неорганических соединений / Т. А. Белявская, Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина. — М. : Высш. шк., 1986.

Вольнец М. П. Количественная тонкослойная хроматография в неорганическом анализе / М. П. Вольнец. — М. : Наука, 1993.

Количественный анализ хроматографическими методами / под ред. Э. Кэц. — М. : Химия, 1990.

Руденко Б. А. Высокоэффективные хроматографические процессы : в 2 т. / Б. А. Руденко, Г. И. Руденко. — М. : Наука, 2003.

Руководство по капиллярному электрофорезу / под ред. А. М. Волощука. — М. : Наука, 1996.

Сверхкритическая флюидная хроматография / под ред. Р. Смита. — М. : Мир, 1991.

Практическая газовая и жидкостная хроматография / [Б. В. Столяров и др.]. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 1998.

Сумина Е. Г. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение / Е. Г. Сумина, С. Н. Штыков, Н. В. Тюрина. — Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2002.

Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии / П. Схунмакерс. — М. : Мир, 1989.

Шатц В. Д. Высокоэффективная жидкостная хроматография / В. Д. Шатц, О. В. Сахарова. — Рига : Зинатне, 1988.

Шпигун О. А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод / О. А. Шпигун, Ю. А. Золотов. — М. : Изд-во МГУ, 1990.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автопротолиз** 80
Адсорбенты
 — неполярные 175, 332
 — полярные 175, 332
 — щеточные 344
Адсорбция физическая 175
Активность 66
Актор 60
Акцептор 60
Анализ 5
 — вещественный 7
 — дистанционный 6
 — изотопный 6
 — качественный 6
 — количественный 6
 — локальный 6
 — молекулярный 7
 — стандартного образца 34
 — структурно-групповой 7
 — фазовый 7
 — химический 6
 — элементный 6
Аналитическая служба 5, 8
Аналитический сигнал 26
Антиауксохромные группы 135
Ауксохромные группы 135
- Буферная емкость** 89
Буферные растворы 87
Буферные свойства 91
- Воспроизводимость** 31
Время удерживания исправленное 303
- Дентатность** 93
Детектор 314
 — кондуктометрический 316
 — основные характеристики 314
 — пламенно-ионизационный 318, 330
 — по теплопроводности 329
 — фотометрический 354
 — электронного захвата 330
- Диализ** 199
Диапазон определяемых содержаний 46
 — верхняя граница 47
 — нижняя граница 47
Дисперсия 38
Дистилляция 193
 — в высоком вакууме 193
 — молекулярная 193
Дифференциальный рефрактометр 354
Диффузия 198
 — вихревая 309
 — молекулярная 309
Доверительный интервал 42
- Закон нормального распределения** 39
Зонная плавка 199
- Избирательность** 23
Изотерма сорбции 175
Индекс удерживания Ковача 317
Индуктор 60
Ион лиата, ион лиония 80
Ионообменники 180, 339
Ионообменное равновесие 300, 340
- Катализатор** 57
Коллектор 190
Комплексы
 — внешнесферные 97
 — внутрикисферные 95, 167
 — внутрисферные 94
 — инертные 59
 — лабильные 59
 — моноядерные 95
 — однороднолигандные 94
 — полиядерные 95
 — свойства 92
 — смешанолигандные 94
Константа
 — ассоциации 99
 — кислотности 81
 — основности 81

- равновесия
- — реальная 52, 70
- — термодинамическая 71
- — условная 71
- распределения 158
- устойчивости 54
- — общая 54
- — ступенчатая 54
- экстракции 159
- Концентрация 20
- массовая 20
- молярная 20
- объемная 20
- Концентрирование 152
- абсолютное 152
- групповое 153
- индивидуальное 153
- относительное 152
- Координационное число 93
- максимальное 93
- характеристическое 93
- Коэффициент
- активности 67
- диффузии 309
- емкости 304
- конкурирующей реакции 70
- концентрирования 155
- разделения 154
- разрешения 312
- распределения 154, 305
- селективности 312
- чувствительности 29
- Кристаллизация направленная 199
- Летучесть относительная 193
- Лиганды 93
- Маскирование 152, 245
- Маскирующие вещества 245
- Метод 21
- градуировочного графика 27
- добавок 28
- наименьших квадратов 29
- ограничивающих растворов 28
- расчета хроматограмм 316
- — внешнего стандарта 320
- — внутреннего стандарта 320
- — нормировки 319
- стандартов 27
- Методы диффузионные 198
- Моль 19
- Мольная доля 70
- Молярная масса эквивалента 19
- Объем удерживаемый исправленный 304
- Опыт контрольный 27
- Отгонка 193, 281
- Отклонение относительное стандартное 38, 41
- Пара сопряженная 79
- кислотно-основная 79
- окислительно-восстановительная 112
- Погрешность 30, 220
- абсолютная 30
- относительная 30
- промах 31
- систематическая 31, 221
- случайная 31
- Подвижность электрофоретическая 370
- Потенциал 116
- стандартный 117
- формальный 117
- Поток электроосмотический 370
- Правило циклов 95
- Правильность 33
- Пробирная плавка 200
- Произведение растворимости 125
- реальное 125
- термодинамическое 125
- условное 126
- Равновесие 77
- кислотно-основное 77
- окислительно-восстановительное 112
- ступенчатое 54
- химическое 52
- Разбавитель 165
- Разрешение пиков 312
- Рандомизация 36
- Распределение
- Стьюдента 39
- Фишера 44
- Раствор идеальный 50
- Растворимость 126
- ионная 126
- молекулярная 127
- осадка 126
- — влияние
- — — ионной силы 129
- — — конкурирующих реакций 130
- — — модификации осадка 132
- — — одноименных ионов 129
- — — размера частиц осадка 132
- — — растворителя 131
- — — температуры 131

- Растворители 161
 — амфипротные 79
 — апротонные 79
 — протофильные 79
 Расчет рН 83
 Реакция
 — автокаталитическая 57
 — быстрая 58
 — индуцированная 61
 — — сопряженная 61
 — — цепная 61
 — комплементарная 59
 — конкурирующая 130
 — медленная 58
 — некомплементарная 59
 Релятивизация 35
 Резэкстракция 156
- Седиментация 199
 Селективность 311
 — ионного обмена 342
 Совокупность выборочная, генеральная 37
 Сольватация 65
 Сопротивление массопереносу 308
 Сорбент 178
 Сорбция 174
 Специфичность 24
 Стандартный образец 34
 Степень извлечения 154
 Сушка лиофильная 194
- Теория кислот и оснований
 — Брёнстеда—Лоури 77
 — Льюиса 78, 101
 — Усановича 78
 Теория теоретических тарелок 306
 Термодинамика реакций 49
 Термодиффузия 198
 Типы экстрагирующихся соединений 166
 Трансфузия 198
- Ультрацентрифугирование 199
 Уравнение
 — Брунауэра—Эмметта—Теллера 175
 — Ван-Деемтера 273
 — Гендерсона—Хассельбаха 88
 — Генри 175
 — Дебая—Хюккеля 67
 — кинетическое 55
 — Ленгмюра 175, 272
 — материального баланса 72
 — Нернста 116, 158
 — Фрейндлиха 132
 — электронной нейтральности 69
 Уровень значимости 42
- Фаза 298
 — неподвижная 298, 325
 — подвижная 298
 Фактор
 — индукции 61
 — эквивалентности 21
 Фильтрация 199
 Флюид 171
 Формы хроматографического пика 303
 Функционально-аналитические группировки 137
 Функция образования 74
- Хелат 95
 Хелатный цикл 95, 140
 Хроматограмма 301
 — анализ и методы расчета 316
 — внешняя 301
 — внутренняя 301
 — способы получения 301
 Хроматография 298
 — адсорбционно-комплексобразовательная 300
 — вытеснительная 302
 — газовая 300, 321
 — — пиролизная 327
 — — реакционная 327
 — — сверхкритическая флюидная 362
 — жидкостная 331
 — — ионная 339
 — — ион-парная 339
 — — колоночная 300
 — — лигандообменная 348
 — — нормальнофазовая 332
 — — обращенно-фазовая 332
 — — плоскостная 356
 — — распределительная 300, 337
 — — эксклюзионная 348
 — колоночная 300
 — плоскостная 300
 — фронтальная 302
 — элюентная 302
 Хромофорные группы 135
- Цементация 196
- Число степеней свободы 41
 Чувствительность 22

Эквивалент 203
Экстрагент 156
— кислотный 165
— нейтральный 165
— основной 165
Экстракт 156
Экстракция 156
— непрерывная 161
— периодическая 159
— противоточная 161
Электродиализ 169
Электролиз 197
Электрофорез 197
— зонный 197, 368
Элюат 301
Элюент 301
Элюирование
— градиентное 302
— изократическое 302
Элюотропный ряд 334
Энергия 50
— внешняя 50
— внутренняя 50
— свободная 51
— связанная 50
Энтальпия 50
Энтропия 50
Эффект
— макроциклический 95
— растворителя
— — дифференцирующий 82
— — нивелирующий 82
— стерический 105
— хелатный 103
Эффективность колонки 307

ОГЛАВЛЕНИЕ

От авторов	3
Глава 1. Введение в аналитическую химию	4
1.1. Общие замечания	4
1.2. Аналитическая химия как наука	5
1.3. Аналитическая служба	8
1.4. Методологические аспекты аналитической химии	10
1.5. Краткая история аналитической химии	11
Глава 2. Метрологические основы аналитической химии	19
2.1. Основные понятия	19
2.2. Выбор метода химического анализа	21
2.3. Проведение химического анализа. Аналитический сигнал	26
2.4. Обработка результатов измерений. Погрешности химического анализа	30
2.4.1. Классификация погрешностей химического анализа	30
2.4.2. Систематические погрешности	32
2.4.3. Случайные погрешности	36
2.5. Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний	46
Глава 3. Термодинамика и кинетика химических реакций	49
3.1. Общие замечания	49
3.2. Термодинамика химических реакций	49
3.2.1. Основные понятия	49
3.2.2. Термодинамические функции состояния	50
3.2.3. Химическое равновесие	52
3.3. Кинетика химических реакций	54
Глава 4. Химическое равновесие в реальных системах	64
4.1. Факторы, влияющие на равновесие в реальных системах	64
4.2. Сольватационные эффекты	65
4.3. Учет электростатических взаимодействий	66
4.4. Учет химических взаимодействий	69
4.5. Термодинамическая и концентрационные (реальные и условные) константы равновесий	70
4.6. Расчет равновесных составов химических систем	72
Глава 5. Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии	77
5.1. Общие замечания	77
5.2. Кислотно-основные реакции	77
5.2.1. Основные понятия	77
5.2.2. Протолитическая теория	78

5.2.3. Сила кислот и оснований	81
5.2.4. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей	82
5.2.5. Расчет pH водных растворов	83
5.2.6. Буферные растворы	87
5.2.7. Расчет pH неводных растворов	91
5.2.8. Взаимодействие кислоты и основания	92
5.3. Реакции комплексообразования	92
5.3.1. Основные понятия	92
5.3.2. Типы комплексов	94
5.3.3. Равновесия реакций комплексообразования	97
5.3.4. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов	101
5.3.5. Кинетика реакций комплексообразования	106
5.3.6. Некоторые аналитически важные свойства комплексов	107
5.4. Окислительно-восстановительные реакции	112
5.4.1. Оценка окислительно-восстановительной способности	112
5.4.2. Уравнение Нернста	116
5.4.3. Влияние химических взаимодействий на электродный потенциал	119
5.4.4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций	123
5.4.5. Механизм окислительно-восстановительных реакций	124
5.5. Реакции образования малорастворимых соединений	125
5.5.1. Произведение растворимости	125
5.5.2. Растворимость	126
5.5.3. Факторы, влияющие на растворимость	129
5.6. Органические аналитические реагенты	132
5.6.1. Общая характеристика	132
5.6.2. Некоторые свойства органических аналитических реагентов	135
5.6.3. Применение органических аналитических реагентов в химическом анализе	140
5.6.3.1. Реагенты для определения металлов в виде хелатов или внутрикомплексных соединений	140
5.6.3.2. Реагенты для определения металлов в виде ионных ассоциатов	145
5.6.3.3. Реагенты для определения анионов	146
5.6.3.4. Реагенты для определения органических соединений	148
Глава 6. Методы разделения и концентрирования	152
6.1. Общая характеристика	152
6.2. Экстракция	156
6.2.1. Основы метода	156
6.2.2. Экстракция органических соединений	161
6.2.3. Экстракция ионов металлов	164
6.2.4. Сверхкритическая флюидная экстракция	171
6.4. Сорбция	174
6.4.1. Основы метода	174
6.4.2. Сорбенты	178
6.4.3. Сорбция органических соединений	182
6.4.4. Сорбция ионов металлов	185
6.5. Методы осаждения и соосаждения	189
6.6. Методы испарения	193
6.7. Другие методы разделения и концентрирования	196
Глава 7. Химические методы анализа	203
7.1. Общая характеристика	203
7.2. Титриметрические методы	203

7.2.1. Основы титриметрии	203
7.2.2. Стандартные растворы	207
7.2.3. Кривые титрования	208
7.2.4. Кислотно-основное титрование	213
7.2.4.1. Кривые кислотно-основного титрования	213
7.2.4.2. Индикаторы в кислотно-основном титровании	217
7.2.4.3. Погрешности кислотно-основного титрования	220
7.2.4.4. Проведение кислотно-основного титрования	223
7.2.4.5. Кислотно-основное титрование в неводных средах	226
7.2.5. Комплексометрическое титрование	228
7.2.5.1. Основные понятия	228
7.2.5.2. Кривые комплексометрического титрования	234
7.2.5.3. Индикаторы в комплексометрическом титровании	238
7.2.5.4. Погрешности комплексометрического титрования	241
7.2.5.5. Проведение комплексометрического титрования	243
7.2.6. Окислительно-восстановительное титрование	247
7.2.6.1. Кривые окислительно-восстановительного титрования	247
7.2.6.2. Способы индикации конечной точки окислительно-восстановительного титрования	250
7.2.6.3. Погрешности окислительно-восстановительного титрования	252
7.2.6.4. Проведение окислительно-восстановительного титрования	253
7.2.7. Осадительное титрование	259
7.2.7.1. Кривые осадительного титрования	259
7.2.7.2. Способы индикации конечной точки осадительного титрования	260
7.2.7.3. Погрешности осадительного титрования	262
7.3. Гравиметрические методы	263
7.3.1. Основы метода	263
7.3.2. Образование осадка	265
7.3.3. Коллоидное состояние	268
7.3.4. Загрязнение осадка	270
7.3.5. Старение осадка	276
7.3.6. Условия получения осадков	277
7.3.7. Применение гравиметрических методов	279
7.3.8. Методы отгонки	281
7.4. Кинетические методы анализа	282
7.5. Биохимические методы анализа	289
7.5.1. Общие замечания	289
7.5.2. Ферментативные методы анализа	289
7.5.3. Иммунохимические методы анализа	293
Глава 8. Хроматографические методы	298
8.1. Общая характеристика	298
8.2. Классификация хроматографических методов	300
8.3. Способы получения хроматограмм	301
8.4. Хроматографические параметры	303
8.5. Теория хроматографического разделения	305
8.5.1. Основные понятия	305
8.5.2. Теория теоретических тарелок	306
8.5.3. Кинетическая теория хроматографии	308
8.5.4. Оценка размывания хроматографической полосы	310
8.5.5. Селективность и разрешение	311
8.6. Аппаратура и обработка хроматограмм	313
8.6.1. Схема хроматографа	313

8.6.2. Общие сведения о детекторах	314
8.6.3. Анализ и методы расчета хроматограмм	316
8.6.4. Достоверность результатов и источники погрешностей	321
8.7. Газовая хроматография	321
8.7.1. Общие замечания	321
8.7.2. Газотвердофазная хроматография	322
8.7.3. Газожидкостная хроматография	324
8.7.4. Области применения газовой хроматографии	326
8.7.5. Газовые хроматографы	328
8.8. Жидкостная хроматография	331
8.8.1. Общие замечания	331
8.8.2. Адсорбционная жидкостная хроматография	332
8.8.3. Распределительная хроматография	337
8.8.4. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой	337
8.8.5. Ионообменная, ионная, ион-парная хроматография	339
8.8.6. Эксклюзионная хроматография	348
8.8.7. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии	351
8.8.8. Жидкостные хроматографы	353
8.9. Плоскостная хроматография	356
8.10. Сверхкритическая флюидная хроматография	362
8.11. Капиллярный зонный электрофорез	368
Предметный указатель	377

Учебное издание

**Большова Таисия Александровна,
Брыкина Галина Демьяновна,
Гармаш Андрей Викторович и др.**

Основы аналитической химии

Том 1

Под редакцией Ю. А. Золотова

Учебник

Редактор *И. Б. Ковалева*. Технический редактор *О. Н. Крайнова*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беляева*. Корректоры *Л. В. Гаврилина, А. П. Сизова*

Изд. № 105112551. Подписано в печать 10.04.2012. Формат 70 × 100/16.
Гарнитура «Ньютон». Печать офсетная. Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 31,2.
Тираж 1 000 экз. Заказ №

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
125252, Москва, ул. Зорге, д. 15, корп. 1, пом. 26б.
Адрес для корреспонденции: 129085, Москва, пр-т Мира, 101В, стр. 1, а/я 48.
Тел./факс: (495) 648-0507, 616-00-29.
Санитарно-эпидемиологическое заключение № РОСС RU. АЕ51. Н 16067 от 06.03.2012.

Отпечатано в Идел-Пресс.