

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В ТРЕХ ТОМАХ

Под редакцией профессора Л. Н. МОСКВИНА

ТОМ 1

МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

*Допущено
Учебно-методическим объединением
по классическому университетскому образованию
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности «Химия»*



Москва
Издательский центр «Академия»
2008

УДК 681.54(075.8)

ББК 24.12я73

А64

Авторы:

А. А. Белюстин (гл. 7), *М. И. Булатов* (гл. 1—3), *А. И. Дробышев* (гл. 10), *С. С. Ермаков* (гл. 6, 8),
И. П. Калинин (гл. 12), *Л. Н. Москвин* (введение, гл. 1—9, 12, 14, 17),
В. М. Немец (гл. 9, 13, 16, 17), *В. Г. Семенов* (гл. 11, 14, 15), *Н. М. Якимова* (гл. 4, 5)

Рецензенты:

доцент кафедры аналитической химии химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
канд. хим. наук *А. В. Гармаш*;
зав. кафедрой аналитической химии химического факультета
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
академик *Ю. А. Золотов*;
зам. директора Государственного научно-исследовательского
и проектного института редкометаллической промышленности,
член-корр. РАН *Ю. А. Карпов*

Аналитическая химия. В 3 т. Т. 1. Методы идентификации и определения
А64 веществ : учеб. для студ. высш. учеб. заведений / [А. А. Белюстин и др.] ;
под ред. Л. Н. Москвина. — М. : Издательский центр «Академия», 2008. —
576 с.

ISBN 978-5-7695-3954-1 (т. 1)

В трех томах учебника изложены все важнейшие разделы современной аналитической химии, включая методы идентификации и определения, методы разделения и гибридные методы анализа; в отдельный том выделены прикладные аспекты аналитической химии, объединяемые общим понятием химический анализ.

В первом томе с позиций концепции характеристических свойств веществ систематически рассмотрены основы химических методов анализа, включая титриметрические, гравиметрические, кинетические и термические; представлены многочисленные варианты равновесных и неравновесных электрохимических методов. Особое внимание уделено аналитическим возможностям атомной и молекулярной спектроскопии, рентгеновских и ядерно-физических методов.

Для студентов высших учебных заведений, обучающихся по химическим специальностям. Может быть полезен аспирантам, научным работникам и специалистам-аналитикам.

УДК 681.54(075.8)

ББК 24.12я73

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

ISBN 978-5-7695-3954-1 (т. 1)
ISBN 978-5-7695-3955-8

© Коллектив авторов, 2008
© Образовательно-издательский центр «Академия», 2008
© Оформление. Издательский центр «Академия», 2008

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия относится к числу наиболее динамично развивающихся областей естествознания, поэтому важно отслеживать динамику этого развития — включать в учебники сведения о новых аналитических методах. При этом речь идет не столько о новой информации, необходимой для расширения общего курса аналитической химии, сколько о сведениях, которые позволяют дополнить специальные курсы для студентов, магистров и аспирантов, специализирующихся в области аналитической химии. Кроме того, в процессе преподавания общего курса по мере расширения объема аналитических знаний возникает потребность в переосмыслении содержания, роли и места аналитической химии в кругу других естественно-научных дисциплин, в изменении акцентов при оценке значимости и взаимосвязи отдельных разделов аналитической химии. Это переосмысление нашло отражение как в общей концепции учебника, так и в распределении материала по отдельным томам.

В рамках представлений об аналитической химии как о науке, изучающей характеристические свойства веществ, лежащие в основе методов их определения и разделения, в первом томе последовательно рассматриваются важнейшие методы определения аналитов непосредственно в объектах анализа. Второй том посвящен методам разделения и гибридным методам, основанным на сочетании методов разделения и определения. Наконец, в третьем томе рассматриваются практические аспекты выполнения химических анализов: метрология химических измерений, правила пробоотбора анализируемых сред, находящихся в различном агрегатном состоянии, а также разные варианты химического анализа: качественный и количественный, изотопный, элементный, молекулярный; кроме того, обсуждается специфика анализа важнейших объектов.

Философскую концепцию учебника характеризует девиз всех естествоиспытателей, провозглашенный Г. Галилеем: «Меряйте все, что вы можете измерить, и делайте измеряемым то, что вы не можете сейчас измерить». В соответствии с этим девизом задача учебника — помочь новому поколению химиков овладеть арсеналом известных аналитических методов и научиться «мерять все», что можно с их помощью измерить. Другая не менее важная задача учебника — привлечь в аналитическую химию молодых людей, способных «сделать измеряемым то, что сейчас нельзя измерить», будущих ученых-аналитиков, призванных создавать новые методы химического анализа.

Учебник написан коллективом авторов, представляющих Санкт-Петербургский государственный университет: Л. Н. Москвиным, А. А. Белюстиным, А. И. Дробышевым, С. С. Ермаковым, И. Г. Зенкевичем, А. А. Карцовой,

А.Л.Москвиным, В.М.Немцем, Д.Н.Николаевой, О.В.Родинковым, В.Г.Семеновым, Н.И.Слесарь, М.Н.Слядневым, Н.М.Якимовой и Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет): М.И.Булатовым и И.П.Калинкиным.

Учебник по содержанию и объему фактического материала полностью соответствует программе общего курса аналитической химии для классических университетов и, кроме того, по многим разделам охватывает содержание специальных курсов, входящих в программы подготовки профессиональных химиков-аналитиков — специалистов, магистров и аспирантов в российских университетах. Авторы надеются, что учебник окажется также полезным для слушателей системы подготовки и переподготовки профессиональных аналитиков.

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук Н.М.Якимовой за помощь в координации работ по подготовке рукописи, кандидату физико-математических наук В.В.Панчуку и А.А.Беляеву за помощь в подготовке иллюстраций к рукописи.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A — оптическая плотность (absorbance) атомного пара или раствора
- a_i — активность иона i
- $C(X)$ — молярная концентрация вещества X , моль · л⁻¹
- $C_0(X)$ — исходная (аналитическая) молярная концентрация вещества X , моль · л⁻¹
- $C(f_{\text{эКВ}}(X)X)$ — молярная концентрация эквивалента вещества X (нормальная концентрация), моль · л⁻¹
- D — коэффициент диффузии
- E — окислительно-восстановительный потенциал системы, В
- $E_{\text{Ox/Red}}^\circ$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары, В
- $E_{\text{Ox/Red}}^{\circ'}$ — условный (формальный) стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары, В
- F — число Фарадея; гравиметрический фактор
- $F(L)$ — функция закомплексованности
- $f_{\text{эКВ}}(X)$ — фактор эквивалентности вещества X
- $f_{\text{эКВ}}(X)X$ — эквивалент вещества X
- G — энергия Гиббса, Дж
- h — постоянная Планка
- I — ионная сила раствора; интенсивность электромагнитного излучения
- K_p^0, K_c, K_p' — константы равновесия термодинамическая, концентрационная, условная соответственно
- K_b^0, K_b, K_b' — ступенчатые константы устойчивости термодинамические, концентрационные, условные соответственно
- K_a, K_b — константы диссоциации (кислотности, основности) слабой кислоты и слабого основания соответственно
- K_D — коэффициент распределения
- K_c — коэффициент селективности
- K_s^0, K_s, K_s' — произведение растворимости (константы растворимости) термодинамическое, концентрационное, условное соответственно
- K_w — ионное произведение воды
- L — лиганд (комплексообразующий реагент)
- m — масса вещества, г
- $M(X)$ — молярная масса вещества X , г · моль⁻¹

- $M(f_{\text{эКВ}}(X)X)$ — молярная масса эквивалента вещества X, г · моль⁻¹
 N_A — число Авогадро
 n — координационное число
 $n(X)$ — количество вещества X, моль
 $n(f_{\text{эКВ}}(X)X)$ — количество эквивалентов вещества X, моль
 \bar{n} — функция образования (среднее координационное число лигандов)
 Ox — окисленная форма редокс-пары
 pH, pM, pe — логарифмический показатель активности (концентрации) ионов водорода, ионов металла и электронной активности соответственно
 $[M^{n+}], [A^{n-}], [R]$ — равновесные концентрации стехиометрических (реакционных) форм
 Red — восстановленная форма редокс-пары
 R — универсальная газовая постоянная, Дж · моль⁻¹ · К⁻¹
 S — растворимость, моль · л⁻¹
 T — температура, К; пропускание света
 V — объем раствора, л
 v — скорость химической реакции
 $[X]$ — суммарная концентрация всех равновесных исходных форм вещества X до вступления в рассматриваемую реакцию, моль · л⁻¹
 z_i — заряд иона i
 $z_{\text{эКВ}}(X) = f_{\text{эКВ}}^{-1}(X)$ — число эквивалентности вещества X
 α — мольная доля равновесной формы компонента; функция распределения; степень диссоциации
 β^L, β, β' — полная (общая) константа устойчивости термодинамическая, концентрационная и условная соответственно;
 γ_i — коэффициент активности иона i
 Δ — систематическая погрешность; ошибка титрования, %
 ϵ_λ — молярный коэффициент поглощения, л · моль⁻¹ · см⁻¹
 η — индекс крутизны кривой титрования; вязкость; перенапряжение
 λ — длина волны электромагнитного излучения
 μ — химический потенциал
 ν — частота излучения
 ρ — плотность раствора, г · см⁻³
 τ — степень оттитрованности, %
 φ — объемная доля
 $\Phi_{\text{КВ}}, \Phi_{\text{ЭН}}$ — соответственно квантовый и энергетический выход люминесценции
 ω — массовая доля
(г.) — газообразное состояние
(ж.) — жидкое состояние
(р.) — состояние в растворе
(тв.) — твердое состояние
 \circ — стандартное состояние

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ААСА — атомно-абсорбционный спектральный анализ
АЭСА — атомно-эмиссионный спектральный анализ
АФСА — атомно-флуоресцентный спектральный анализ
ВДЭ — вращающийся дисковый электрод
ВРКЭ — вращающийся ртутный капающий электрод
ГЭ — графитовый электрод
ДИП — дифференциальная импульсная полярография
ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия
ДТА — дифференциальный термический анализ
ДЭС — двойной электрический слой
ИВА — инверсионная вольтамперометрия
ИК — инфракрасный
ИМС — интерметаллическое соединение
ИСП — индуктивно-связанная плазма
ИСПТ — ионоселективные полевые транзисторы
КТТ — конечная точка титрования
НАА — нейтронно-активационный анализ
НИП — нормальная импульсная полярография
ОЭС — оже-электронная спектроскопия
ПАВ — поверхностно-активное вещество
ППМ — пластифицированные полимерные мембраны
РГЭ — ртутно-графитовый электрод
РКЭ — ртутный капающий электрод
РФА — рентгенофлуоресцентный анализ
РЭА — рентгеноэмиссионный анализ
РАА — рентгеноабсорбционный анализ
РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
СРКЭ — статический ртутный капающий электрод
УПЭ — угольный пастовый электрод
УПЭЭ — угольный пастовый электроактивный электрод
УФ — ультрафиолетовый
ФЭУ — фотоэлектронный умножитель
ЭМИ — электромагнитное излучение
IUPAC — Международный союз теоретической и прикладной химии
(International Union of Pure and Applied Chemistry)

ВВЕДЕНИЕ

Аналитическая химия. Основные вехи истории. Аналитическая химия в своих практических приложениях начиналась с органолептических методов, к которым в видоизмененной форме — в виде методов биотестирования и биодетектирования — она вернулась на последнем этапе развития. Если говорить об аналитической химии как о научной дисциплине, в качестве ее основоположника следует признать Роберта Бойля (1627—1691), мысли которого, высказанные в XVII в., сохраняют актуальность и для современной аналитической химии, остающейся преимущественно экспериментальной наукой. Р. Бойль писал, что если бы интересы истинной науки люди принимали к сердцу ближе, чем свои личные интересы, то они оказали бы величайшую услугу миру, посвятив все свои силы производству опытов и собиранию наблюдений, а не высказыванию теорий, не проверенных опытным путем. О правоте Р. Бойля можно судить по тому факту, что предложенная им лакмусовая бумажка пережила века и ныне трансформировалась в разнообразные тест-методы, а теории того времени, например теория флогистона, не пережили и одного века. Наконец, сохранилась предложенная им методология научного познания в аналитической химии, основанная на обобщении экспериментальных наблюдений. Приведенное высказывание Р. Бойля и комментарии к нему никак не умаляют роль теории в современной химии и, в частности, аналитической. Речь идет о приоритетах. Для аналитической химии приоритетным по-прежнему остается эксперимент, а для обобщения накопленных экспериментальных данных и выбора направлений экспериментальных исследований необходима теория.

Существенное влияние на развитие аналитической химии оказали М. В. Ломоносов (1711—1765) и А. Л. Лавуазье (1743—1794), которые сделали важный шаг, перейдя в химии от качественных наблюдений к количественным измерениям. Так, в «Курсе истинной физической химии» (1754) М. В. Ломоносов доказывал необходимость изучения количественного состава исследуемых объектов: «Для объяснения частных качеств тел и их изменений обязательно требуется познание их состава. Отсюда задача химии — исследовать как состав доступных чувствам тел, так и то, из чего впервые образуются составные тела, — именно начала». При этом под «началами» М. В. Ломоносов понимал «первоначальные частицы», т. е. атомы, из которых сложены все тела. Он говорит об общей задаче химии, но необходимо помнить, что в то время химия не делилась на аналитическую и другие основополагающие разделы.

Значимым для аналитической химии стал 1860 г., когда содружество профессора химии Р. В. Бунзена (1811—1899) и профессора физики Г. Р. Кирхгофа (1824—1887) привело к созданию первого спектрального метода анализа —

пламенного варианта атомно-эмиссионной спектроскопии. С этого события в аналитической химии появились физические методы.

Год 1869 — год открытия Д. И. Менделеевым (1834—1907) Периодического закона одинаково значим для всех химиков, но для аналитиков особенно. Появилась возможность обобщить и систематизировать многочисленные экспериментальные данные о характеристических свойствах химических элементов, накопленных к этому времени.

В XX в. точкой отсчета основных событий, повлиявших на развитие и формирование аналитической химии в ее современном виде, можно назвать открытие в 1903 г. русским ботаником М. С. Цветом (1872—1919) хроматографии. По мнению самого создателя хроматографии, сущность этого открытия заключалась в создании, с одной стороны, нового метода разделения веществ, а с другой — метода абсорбционного анализа. В последнем случае хроматография явилась первым и до сих пор остается важнейшим гибридным методом — методом, сочетающим процессы разделения и определения. О самом термине «гибридные методы» и истории его возникновения в дальнейшем будет сказано более подробно. Близким по времени открытия (1919 г.) и практической важности для аналитической химии явилось создание Ф. Астоном (1877—1945) масс-спектрографа. Открытие масс-спектрометрии расширило арсенал гибридных методов анализа. Масс-спектрометрические методы и в первую очередь различные варианты хроматографических методов стали важнейшими и наиболее востребованными в химическом анализе. Достаточно сказать, что более 50 % анализов, ежегодно проводимых в мире, выполняются хроматографическими методами.

Позднее в аналитической химии наряду с гибридными методами все большую роль начинают играть инструментальные методы — электрохимические и спектральные, в основе которых использование соответствующих аналитических приборов. Здесь необходимо отметить создание Я. Гейровским (1890—1967) в 1925 г. полярографического метода, удостоенное Нобелевской премии. В развитии спектральных методов элементного анализа наиболее значимыми событиями явились создание А. Уолшем в 1955 г. пламенного варианта атомно-абсорбционной спектроскопии и разработка Б. Львовым в 1961 г. ее электротермического варианта. Эти события произошли почти через 100 лет после появления атомно-эмиссионной спектроскопии и наряду с постоянным расширением возможностей последней за счет совершенствования техники возбуждения и регистрации атомных спектров способствовали существенному прогрессу методов элементного анализа.

Аналитическая химия второй половины XX в. впитывала важнейшие открытия и достижения в различных естественных науках (в первую очередь в физике) и технике. И если в «неторопливом» XIX в. временной разрыв, например, между открытием гальванического элемента и его применением в анализе составил 12 лет, то в XX в. временного разрыва между появлением новых технических идей и их воплощением в аналитических приборах практически нет. Во многих случаях аналитическая химия стала полигоном для испытаний и проверки возможностей новых процессов, технологий и технических устройств. Появились лазеры и практически сразу же возникли лазерные методы анализа. Микропроцессоры и персональные компьютеры органично вписались как в старые, так и во вновь создаваемые аналитические приборы.

При этом речь идет не о простом применении открытий, сделанных в других сферах человеческой деятельности, для решения аналитических задач, а об органичном слиянии идей и рождении новых методов анализа на стыке аналитической химии, физики и техники.

Трансформация взглядов на аналитическую химию и ее содержание. Дискуссии о содержании и назначении аналитической химии как области естественно-научных знаний продолжают до сих пор. Отошли в прошлое крайние точки зрения на аналитическую химию, с одной стороны, как на междисциплинарную область знаний — аналитику, поднимающуюся на один уровень с основополагающими естественно-научными дисциплинами, а с другой стороны — как на «кухарку для науки» или «науку о химических измерениях», по смыслу тождественную химической метрологии. Отделение аналитической химии Федерации европейских химических обществ на конференции «Евро-анализ» в 1993 г. приняло следующее определение: «Аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени)». Данное определение послужило основой при подготовке единого учебника по аналитической химии для университетов Европы: «Analytical Chemistry: The Approved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry» (Eds R. Keller, J.-M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer. — N. Y.: Wiley-VCH, 1998). В 2004 г. этот учебник был переведен на русский язык: «Аналитическая химия. Проблемы и подходы» (в 2 т.; пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. — М.: Мир; АСТ, 2004).

При всем уважении к ведущим преподавателям аналитической химии в Европе, принявшим участие в написании упомянутого выше учебника, нельзя безоговорочно принять приведенное определение аналитической химии, а значит, и согласиться с основанной на нем концепцией общеевропейского учебника. Содержанием научной дисциплины не может быть применение чего бы то ни было. Даже прикладные разделы естественных наук призваны создавать новые методы и технологии, находить новые технические решения, а не только применять их.

Стремление включить в определение аналитической химии глагол «применяет» идет от сторонников трактовки содержания этой науки как чисто утилитарной сферы деятельности в соответствии с такими упоминавшимися выше ее определениями, как «кухарки для науки» или «науки о химических измерениях». Это стремление идет от ошибочного отождествления аналитической химии как науки с областью ее практических приложений — химическим анализом. Подобное отождествление аналогично тому, как если пытаться подменить неорганическую химию технологией неорганических материалов или неорганическим материаловедением. В обоих случаях при всей важности практических приложений знаний, получаемых в рамках основополагающих разделов химических наук, эти приложения не могут подменить собственно фундаментальные науки. Одним из негативных следствий подобного отождествления является стирание грани между теми, кто согласно Г. Галилею «меряет все», что можно измерить доступными средствами, и теми, кто стремится сделать «измеряемым то, что сейчас невозможно измерить», т.е. создает новые методы химического анализа. Однако даже если из обсуждаемого определения убрать глагол «применяет», на долю аналитиков остается только «раз-

вите методов, средств и общей методологии получения информации о составе и природе вещества». Тем самым признается, во-первых, что изначально методы и средства рождаются в недрах других научных дисциплин; во-вторых, что эти разрозненные методы и средства существуют без основополагающей идеи, их объединяющей.

В качестве альтернативного нами предложено следующее определение аналитической химии: «*Аналитическая химия* — это научная дисциплина, которая изучает характеристические свойства веществ, обусловленные их химическим составом, создает и развивает методы химического анализа». Именно на основе этого определения разработана программа преподавания общего курса аналитической химии в Санкт-Петербургском государственном университете, в соответствии с которой и создан предлагаемый учебник.

Аналитическая химия как наука о характеристических свойствах веществ.

Характеристическое свойство — это свойство, проявляемое только одним каким-либо веществом или группой веществ в условиях определенных внешних воздействий на них. Наблюдая проявление характеристических свойств, можно обнаруживать и идентифицировать вещества, определять их содержание или отделять их друг от друга. Например, для ионов группы щелочноземельных элементов и свинца характеристическим является свойство образовывать малорастворимые сульфаты, для ионов Fe(III) — способность образовывать окрашенные комплексы с тиоцианат-ионами и т. п. Внешним воздействием на аналит в приведенных примерах является химическая реакция в растворе с определенным реагентом.

Понятие «характеристическое свойство» является относительным. Для ионов щелочноземельных элементов образование малорастворимых сульфатов характерно по отношению к ионам большинства других элементов Периодической системы, но не характерно по отношению друг к другу и к свинцу. Характеристические свойства веществ очень редко проявляются в естественных условиях. Такими характеристическими свойствами являются запах, вкус, цвет, форма кристаллов; на некоторых из них основаны органолептические методы обнаружения. Естественно, что человечество распознавание окружающих его веществ начинало с наблюдений за проявлениями этих свойств. Первыми аналитиками были дегустаторы вин, по вкусу и запаху контролировавшие процессы брожения и качество конечного продукта, а также древние металлурги, по цвету и геометрической форме кристаллов выбиравшие сырье для получения меди и железа. Эти свойства не потеряли своего значения. До сих пор для оценки качества вин или духов их производители в дополнение к самым современным методам химического анализа привлекают дегустаторов. Геологи продолжают поиск полезных ископаемых, изначально ориентируясь на внешние характеристические параметры минералов. Да и современный химик в лаборатории, забыв надписать колбы с реактивами, пытается отличить их по внешним признакам. И все-таки это исключение, а не правило. Во-первых, характеристические свойства, проявляемые в естественных условиях, дают информацию о веществе на качественном уровне. Во-вторых, как правило, они недостаточно характеристичны.

Еще в глубокой древности люди поняли, что желтый цвет — недостаточная характеристика, чтобы отличить золото от медных сплавов, и предпочли для распознавания золота использовать другое характеристическое свойство — его

химическую инертность. Но это свойство не проявляется в естественных условиях. И тогда было найдено решение, предопределившее все дальнейшие подходы к созданию аналитических методов. В каждом случае необходимо найти такие условия внешнего воздействия на вещество, чтобы заставить его «раскрыться», проявить присущие ему характеристические свойства. В случае с золотом таким внешним воздействием явился обжиг на воздухе. При этом медь и другие «неблагородные» металлы окислялись до оксидов и переходили в шлаки, а золото оставалось в элементарном состоянии. Интересно отметить, что этот метод получил название «купелирование» — испытание огнем. По аналогичной схеме развивался другой древнейший метод анализа, начинавшийся с визуальных наблюдений, — анализ на «пробирном камне», первое упоминание о котором относится к IV в. до н. э. Его сущность заключается в визуальном сравнении оттенков и ширины штрихов, оставляемых анализируемыми образцами, содержащими благородные металлы, на специальном «пробирном камне». Учитывая уже отмечавшуюся недостаточную характеристичность цвета металла, этот метод нашел развитие в дополнительной процедуре обработки штрихов растворами реагентов. В этом случае в качестве характеристического свойства металлов использовалась их способность растворяться в соответствующих средах. И купелирование, и анализ на «пробирном камне» до сих пор находят практическое применение при анализе объектов, содержащих благородные металлы.

В современной аналитической химии поиски характеристических свойств веществ и условий, в которых они могут проявиться, неразрывны. Более того, характеристические свойства при современном понимании строения вещества часто достаточно очевидны. Проблемы появляются при попытках заставить вещество проявить эти свойства. Простейший пример: каждому элементу присущ характерный изотопный состав с определенными массами и зарядами ядер; таким образом, абсолютные характеристические свойства элементов ясны априорно, а вот поиск наиболее рациональных условий, в которых эти свойства становятся носителями аналитической информации, продолжается до сих пор.

Характеристические свойства, изучаемые аналитической химией, как и основанные на них методы анализа, далеко не всегда являются химическими. Электрическая проводимость — физико-химическое характеристическое свойство растворов электролитов по отношению к растворам недиссоциированных в них веществ. Избирательное поглощение (или испускание) электромагнитных излучений в различных областях спектра — характеристическое физическое свойство атомов и молекул.

Часто в основе методов определения лежит сочетание двух или нескольких характеристических свойств. При этом одно из них может быть химическим, другое — физическим или физико-химическим. Простейший пример — гравиметрия. С точки зрения характеристического свойства и условий его проявления при проведении аналитических измерений, а именно при определении атомной или молекулярной массы аналита, это физический метод. В то же время важнейшей стадией гравиметрического анализа является избирательное образование осадка. На этой стадии характеристичной является способность определяемого вещества к образованию малорастворимого соединения в результате химической реакции. Кроме того, для расчета результатов анализа

необходимо знать стехиометрию образующих осадок компонентов, что также является характеристическим химическим признаком. По совокупности последних характеристических признаков и сложившейся традиции гравиметрию относят к химическим методам. Этот пример показывает, насколько условно отнесение разделов аналитической химии к той или иной области естествознания.

В то же время любое из упомянутых выше характеристических свойств связано с химической природой проявляющих их веществ. Поэтому изучение как самих характеристических свойств, так и закономерностей их проявления объединяется в рамках одной научной дисциплины — аналитической химии. А различная природа характеристических свойств химических веществ, лежащих в основе методов их определения, приводит к тому, что в современной аналитической химии в соизмеримой степени востребованы сведения о физических, химических, а в последние годы и о биохимических свойствах веществ, которые в максимальной степени для них характеристичны. При этом аналитическая химия не претендует на открытие и изучение процессов и явлений, лежащих в основе характеристических свойств веществ. Это задача соответствующих смежных областей естественных наук. Аналитическую химию интересует выявление корреляций в системе: химический состав — характеристические свойства, чтобы на основе установленных зависимостей создавать методы определения веществ. Так, есть атомная спектроскопия — раздел физики, изучающий природу атомных спектров, и есть атомная спектрометрия — раздел аналитической химии, изучающий возможности получения аналитической информации на основании регистрации спектров излучения или поглощения электромагнитного излучения атомами.

Независимо от природы характеристического свойства измеряемым параметром процесса, в котором проявляется это свойство аналита, является *аналитический сигнал*, величина которого прямо или косвенно связана с его концентрацией или количеством. Та химическая форма аналита, в которой он проявляет характеристическое свойство, называется *аналитической*. При этом аналит может изначально присутствовать в объекте анализа в аналитической форме. Чаще же ее образование является результатом специальных химических или физических превращений: химических реакций, процессов испарения, возбуждения, ионизации — в ходе проявления характеристических свойств аналитов.

Аналитические сигналы как параметры аналитического процесса непосредственно функционально связанные с концентрациями или количествами аналита, характерны для методов, основанных на физико-химических или физических явлениях. Такими сигналами являются разность потенциалов, сила тока или электропроводность в электрохимических методах. В методах, основанных на испускании или поглощении электромагнитного излучения, аналитическими сигналами могут быть спектры электромагнитного излучения, характеризующиеся интенсивностью излучения определенной длины волны, или интенсивностью излучения при определенной длине волны.

Косвенно связанные с проявлением характеристических свойств аналитов аналитические сигналы характерны для химических методов анализа. Например, в разнообразных титриметрических методах аналитическим сигналом является объем *титранта* — раствора реагента определенной концентрации,

необходимого для завершения аналитической реакции с аналитом. Однако этот аналитический сигнал не поддается непосредственной регистрации; для его измерения прибегают к регистрации других, косвенно связанных с ним, легко непосредственно измеряемых параметров аналитического процесса. Например, в титриметрических методах в качестве параметра аналитического процесса, позволяющего измерять аналитический сигнал, регистрируют разность потенциалов (или электропроводность) либо визуально наблюдают за изменением окраски индикатора, введенного в реакционную смесь раствора аналита и титранта.

Вид функциональной зависимости, связывающей аналитический сигнал с концентрацией, специфичен для каждого метода и определяется природой характеристического свойства. Различна и размерность аналитического сигнала. Например, в титриметрических методах аналитический сигнал будет выражаться в единицах объема титранта. В спектральных методах формально аналитический сигнал должен выражаться в единицах интенсивности электромагнитного излучения. Однако в специфической для каждого метода размерности аналитического сигнала обычно нет необходимости, так как, например, при регистрации светового потока с помощью фотоэлемента он непосредственно преобразуется в электрический сигнал. Обратное преобразование электрического сигнала в интенсивность светового потока не имеет смысла. Тенденция к представлению аналитического сигнала в электрических единицах является общей для аналитической химии независимо от природы процессов и явлений, выражающихся в характере функциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации аналита. Это позволяет унифицировать подходы к обработке и представлению аналитической информации.

Приняв концепцию характеристических свойств, покажем основные направления развития аналитической химии и проведем границу между «аналитической химией» и «химическим анализом» (рис. В1). На рисунке пунктирной линией обозначена условная граница между аналитической химией и химическим анализом.

Аналитическая химия как наука развивается в двух направлениях. С одной стороны, идет постоянный поиск процессов и явлений, в которых обеспечивается проявление индивидуальных характеристических свойств, позволяющих максимально избирательно определять минимальные количества веществ. С другой стороны, постоянно идет поиск новых методов разделения веществ, их концентрирования и выделения в удобных для последующего определения химических формах, агрегатных и фазовых состояниях.

Почему необходимо параллельно развивать методы определения и методы разделения? Укажем две основные причины. Во-первых, возможности создания простых и доступных методов прямого определения ограничены. Каждый новый шаг на этом пути связан с усложнением методов и соответственно с удорожанием аналитических приборов. Во-вторых, характеристичность индивидуальных свойств многих аналитов недостаточна для создания методов их непосредственного определения в объектах анализа. Так, если атомные спектры настолько характеристичны, что большинство задач элементного анализа может быть решено без предварительного отделения аналитов от сопутствующих примесей, то широкополосные молекулярные спектры обычно взаимно перекрываются и для анализа на молекулярном уровне более предпочтитель-



Рис. В1. Общая схема взаимосвязи разделов аналитической химии

ными оказываются гибридные методы, обеспечивающие дополнительную селективность определения аналитов за счет их предварительного разделения. Говоря о гибридных методах, необходимо отметить, что в англоязычной и русскоязычной литературе понятие «гибридные» имеет разный смысл. Английский вариант этого термина «hy-phenated» буквально переводится как «пишущийся через дефис», т. е. подчеркивается сложное словообразование, как минимум из двух корней. В русскоязычной литературе согласно идее академика Ю. А. Золотова, впервые предложившего этот термин, его суть — объединяющий методы разделения и определения. Согласно формулировке Ю. А. Золотова, гибридные методы анализа сочетают выделение (концентрирование) компонентов смеси и их количественное определение. Англоязычным содержанием термина «гибридный» можно объяснить тот факт, что в упоминавшемся выше общеευропейском учебнике гибридные методы по критерию сложности оказались объединенными в один раздел с проблемами миниатюриза-

ции аналитических систем и контроля технологических процессов. Исходя из схемы, представленной на рис. В1, в предлагаемом учебнике гибридные методы выделены в самостоятельный раздел, помещенный вместе с методами разделения как основой гибридных методов, во втором томе.

Говоря о границе между аналитической химией и химическим анализом, необходимо определить такие важнейшие понятия, как метод и методика. *Метод* в аналитическом понимании — это совокупность химических, физико-химических и(или) физических принципов получения информации о химическом составе объектов материального мира. *Методика* — это перечень аналитических процедур с указанием порядка, правил и средств их выполнения при проведении химического анализа конкретных объектов на принципах какого-либо метода анализа. В рамках науки аналитической химии создаются аналитические методы, т.е. проводится поиск новых характеристических свойств и устанавливается характер функциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации. Методики химического анализа создаются на стыке методов аналитической химии и правил выполнения химических анализов, относящихся к компетенции химической метрологии, являющейся одним из разделов химического анализа и одновременно разделом науки об измерениях вообще — метрологии.

Согласно логике представленной на рис. В1 схемы взаимосвязи разделов аналитической химии, проблемы химической метрологии включены в третий том этого учебника, посвященный химическому анализу и, в частности, рассмотрению принципов разработки методик химического анализа. В третьем томе будут также представлены сведения о специфике химического анализа в зависимости от того, выполняется он дискретно или непрерывно, о математических приемах фильтрации и сглаживания аналитических сигналов в последнем случае и, наконец, о математических приемах получения аналитической информации в условиях дефицита экспериментальных данных, которые изучаются в рамках специального раздела химического анализа — хемометрики.

Открываемый настоящим введением первый том посвящен методам непосредственного обнаружения и определения веществ по присущим им характеристическим свойствам (левая ветвь развития аналитической химии на рис. В1). При этом рассматриваемые методы распределены по группам в зависимости от природы характеристических свойств, лежащих в их основе.

При описании методов анализа основное внимание будет уделено общим закономерностям, лежащим в их основе, и принципиальным схемам осуществления аналитических процессов, вызывающих проявление характеристических свойств и создающих условия для измерения аналитического сигнала. При этом не предполагается оценка методов с метрологических позиций, так как метрологические характеристики приложимы только к методикам анализа конкретных объектов.

РАЗДЕЛ I

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Глава 1

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ КАК ИСТОЧНИК АНАЛИТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

1.1. Общие принципы химических методов анализа

1.1.1. Основные понятия и законы

В соответствии с общей схемой систематизации методов обнаружения и определения веществ к группе *химических* относят методы, объединенные тем, что характеристические свойства аналитов проявляются в результате протекания химических реакций в растворах. В химических методах анализа используют все основные типы реакций, протекающих в растворах:

- реакции с переносом протонов — кислотно-основные;
- реакции с переносом электронов — окислительно-восстановительные;
- реакции комплексообразования;
- реакции образования малорастворимых соединений.

Используемые в химических методах реакции называют *аналитическими*, потому что с их помощью можно непосредственно или опосредованно проводить идентификацию и(или) количественное определение аналитов. Аналитическая реакция должна приводить к таким изменениям в системе, которые можно надежно зарегистрировать либо визуально, либо инструментальными методами с помощью тех или иных приборов. Важное значение имеют тип химической реакции, условия и способы ее проведения. Критериями пригодности аналитической реакции для химических методов анализа являются полнота и высокая скорость ее протекания. При этом получение достоверной информации обеспечивается созданием оптимальных условий как для протекания химической реакции, так и для измерения аналитического сигнала. Сказанное относится в первую очередь к основным, признанным классическими методам химического анализа — гравиметрии и титриметрии. В случае гравиметрии характеристичность проявляется в способности аналита вступать в реакцию с реагентом в определенном стехиометрическом соотношении с образованием малорастворимого соединения. В титриметрических методах характеристической является способность аналитов к химическим превращениям в растворах при взаимодействии с реагентами определенных типов. В зависимости от природы превращений различают титриметрические методы, основанные на кислотно-основных, окислительно-восстановитель-

ных реакциях, реакциях комплексообразования и образования малорастворимых соединений.

Основные понятия. Для того чтобы понятие «количественный анализ» приобрело конкретное содержание, необходимо определить величину, принимаемую в химическом анализе за единицу количества вещества. Согласно Международной системе единиц (СИ) единицей количества вещества является моль.

Моль — это количество вещества, которое содержит столько определенных условных частиц (атомов, молекул, ионов), сколько атомов содержится в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C , а именно: $6,022 \cdot 10^{23}$ условных частиц.

При использовании термина «моль» условные частицы должны быть обязательно указаны. Для обозначения количества вещества X используют символ $n(X)$.

Молярная масса (M) — это масса 1 моля вещества, выраженная в единицах массы ($\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$). Таким образом, если общая масса n молей вещества составляет m граммов, то $M = m/n$.

Относительная молекулярная масса (M_r) — средняя масса «формульного» состава соединения, включающего атомы отдельных элементов в их природном изотопном составе, отнесенная к $1/12$ массы атома ^{12}C , принимаемой в качестве атомной единицы массы (а. е. м.).

Молярная масса и относительная молекулярная масса численно равны.

Из других количественных характеристик вещества необходимо отметить:

- для газообразных соединений — *молярный объем (V_m)* — это объем, занимаемый при нормальных условиях (н.у.) 1 молем газообразного вещества; молярный объем составляет $22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$;

- для ионных соединений — *молярный заряд (Q_m)* — общий заряд 1 моля однозарядных ионов или электронов, который равен постоянной Фарадея $F = 96\,495 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; для z -зарядных частиц $Q_m = Fz$ ($\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Основные законы. Химические методы количественного анализа базируются на законе сохранения массы веществ, законе постоянства состава вещества и законе химических эквивалентов.

Согласно *закону сохранения массы веществ*: общая масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна общей массе продуктов реакции.

В первоначальной формулировке М. В. Ломоносова, относящейся к 1748 г., речь шла о сохранении веса. Окончательная формулировка закона предложена А. Лавуазье в 1789 г.

Закон постоянства состава вещества утверждает: в каждом химическом соединении независимо от способа его получения соотношение масс составляющих его элементов является постоянной величиной.

Закон постоянства состава вещества был сформулирован Ж. Прустом в начале XIX в. и позднее был экспериментально подтвержден Дж. Дальтоном. Этот закон стал общепринятым, несмотря на сомнения в его справедливости, высказанные К. Бертолле еще в дискуссии с Ж. Прустом. Эти сомнения были экспериментально подтверждены в начале XX в., когда Н. С. Курнаков показал, что помимо соединений определенного состава, так называемых «дальтони-дов», существует широкий класс соединений переменного состава — «бертол-лиды». В результате закон постоянства состава вещества перестали принимать как универсальный химический закон, а стали рассматривать только как

частный случай более общих закономерностей. Однако этот закон сохранил свое значение для химических методов анализа, в которых в качестве аналитических реакций используют только реакции образования дальтони́дов.

Основой для всех количественных расчетов в аналитической химии, особенно в титриметрических методах анализа, является *закон химических эквивалентов*: в химических реакциях элементы или их соединения взаимодействуют друг с другом в строго определенных массовых количествах, соответствующих их химическим эквивалентам.

Понятие эквивалента. Под *эквивалентом* вещества X ($f_{\text{ЭКВ}}X(X)$) понимают такое его количество, которое способно в данной реакции присоединять или замещать:

- один ион водорода в кислотно-основных реакциях;
- один электрон в окислительно-восстановительных реакциях;
- один лиганд в реакциях комплексообразования.

При использовании термина «эквивалент» необходимо указывать, к какой химической реакции он относится, так как эквивалент одного и того же вещества может быть различным в разных химических реакциях. Например, при взаимодействии фосфорной кислоты H_3PO_4 с гидроксидом натрия NaOH в зависимости от образующихся конечных продуктов NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 или Na_3PO_4 эквивалентами H_3PO_4 являются H_3PO_4 , $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$, $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$ соответственно.

Единицей эквивалента вещества является моль эквивалента. Число молей эквивалента, содержащихся в 1 моле вещества, называют *числом эквивалентности* ($z_{\text{ЭКВ}}$); оно равно числу присоединяемых или замещаемых протонов в кислотно-основных реакциях или числу электронов, участвующих в полуреакциях окисления — восстановления.

Дополнительной характеристикой является *фактор эквивалентности* ($f_{\text{ЭКВ}}$) вещества в данной реакции, равный обратной величине числа эквивалентности:

$$f_{\text{ЭКВ}} = 1/z_{\text{ЭКВ}}$$

Фактор эквивалентности показывает, какая доля* условной частицы (атома, иона, молекулы) вещества, вступающей в определенную реакцию, эквивалентна по своему действию одному иону водорода или гидроксил-иону в кислотно-основных реакциях или одному электрону в реакциях окисления — восстановления. Фактор эквивалентности химического элемента, выступающего в роли центрального атома в реакции комплексообразования, показывает, какая доля атома элемента эквивалентна одному лиганду образующегося комплексного соединения.

В качестве примера приведем значения числа эквивалентности и фактора эквивалентности для некоторых реакций:

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$; $z_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1$;
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$; $z_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 2$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$;
- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$; $z_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 5$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1/5$;
- $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e = \text{MnO}_2\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$; $z_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 3$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{MnO}_4^-) = 1/3$.

* В реакциях комплексообразования фактор эквивалентности лигандов может превышать единицу ($f_{\text{ЭКВ}} \geq 1$).

Число эквивалентности часто совпадает с зарядом (положительным или отрицательным) реагирующей частицы; например, для реакции $3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow$ получим $z_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}^{2+}) = 2$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{Ca}^{2+}) = 1/2$; $z_{\text{ЭКВ}}(\text{PO}_4^{3-}) = 3$; $f_{\text{ЭКВ}}(\text{PO}_4^{3-}) = 1/3$.

Молярная масса эквивалента вещества X ($M(f_{\text{ЭКВ}}(\text{X})\text{X})$) равна отношению молярной массы вещества к числу эквивалентности

$$M(f_{\text{ЭКВ}}(\text{X})\text{X}) = \frac{M(\text{X})}{z_{\text{ЭКВ}}}$$

или произведению молярной массы вещества на его фактор эквивалентности

$$M(f_{\text{ЭКВ}}(\text{X})\text{X}) = M(\text{X})f_{\text{ЭКВ}}(\text{X}).$$

Бытующий взгляд на классические методы анализа как на устаревшие и потерявшие свое значение для современной аналитической химии не отражает реальной ситуации. По сравнению с большинством других методов они обеспечивают получение наиболее точных результатов, поэтому сохраняют свою «экологическую нишу» по крайней мере в двух случаях: во-первых, при определении основных компонентов объекта анализа и, во-вторых, при подготовке стандартных образцов состава для градуировки аналитических приборов, функционирующих на принципах других менее точных методов. Кроме того, титриметрические методы пережили второе рождение после появления множества инструментальных средств фиксации конечных точек титрования и решения проблемы их автоматизации в форме автотитраторов. Однако эти новации не повлияли на общие принципы классических химических методов анализа и лежащие в их основе закономерности, рассматриваемые далее в гл. 1.

1.1.2. Растворы и их основные характеристики

Растворами называют гомогенные системы, состав которых можно изменять непрерывно в широких пределах. Таким образом, растворы можно рассматривать как однородные смеси молекул, атомов или ионов, являющиеся фазами переменного состава. В зависимости от агрегатного состояния различают жидкие и твердые растворы и газовые смеси. В случае аналитических реакций, как правило, если это не оговаривается особо, речь идет о жидких растворах. Несмотря на неэквивалентные соотношения растворенного вещества и растворителя, растворы нельзя рассматривать как просто механические смеси. Более того, по некоторым признакам растворы близки к химическим соединениям. В частности, при растворении веществ всегда поглощается или выделяется тепловая энергия и происходит неаддитивное изменение объема. Во многих случаях при растворении веществ образуются непрочные соединения частиц растворенного вещества с молекулами растворителя — *сольваты*, а в частном случае водных растворов — *гидраты*. Гидратная вода иногда настолько прочно связана с растворенным веществом, что при выделении последнего из раствора молекулы воды входят в состав его твердой фазы, образуя кристаллогидраты, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Процесс растворения, как правило, обратим, т.е. одновременно с *растворением* — переходом вещества из исходного твердого состояния в растворенное — на поверхности еще нерастворенного вещества выделяется какое-то число молекул уже растворенного вещества, которое увеличивается по мере возрастания концентрации растворенного вещества. Наконец, наступает такой момент, когда за единицу времени в твердую фазу выделяется столько же молекул, сколько и растворяется; отвечающий этому равновесному состоянию раствор называют *насыщенным*. Он содержит максимально возможное для данного объема растворителя и данной температуры количество растворенного вещества.

Для априорного выбора растворителей определенных классов веществ до сих пор используют эмпирическое правило: подобное растворяется в подобном. Сущность этого правила заключается в том, что если молекулы растворителя неполярны или малополярны (например, углеводороды, бензол, эфир), то он будет хорошо растворять вещества, молекулы которых неполярны или малополярны, хуже — вещества, молекулы которых полярны, и практически не будет растворять вещества ионного типа. Наоборот, растворитель с полярными молекулами (например, вода) будет, как правило, хорошо растворять вещества, образованные полярными молекулами или имеющие структуру ионных кристаллов.

Интегральной характеристикой полярности молекул растворителя является *диэлектрическая проницаемость* (ϵ), которая показывает, во сколько раз меньше притяжение или отталкивание между электрическими зарядами в этой среде по сравнению с вакуумом ($\epsilon_0 = 1$). Различают растворители с высокой ($\epsilon > 50$), средней ($\epsilon \sim 12-50$) и низкой ($\epsilon < 12$) диэлектрической проницаемостью. Диэлектрическая проницаемость жидкостей понижается с увеличением температуры. Например, для воды при увеличении температуры от 20 до 100 °C значение ϵ уменьшается от 80,4 до 55,1.

При образовании растворов изменяются свойства не только растворенного вещества, но и растворителя, так как происходит уменьшение концентрации его свободных молекул. Важными следствиями уменьшения концентрации свободных молекул растворителя при образовании растворов являются понижение давления пара, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания. Согласно закону Рауля — Вант-Гоффа эти изменения свойств растворов происходят прямо пропорционально числу растворенных частиц, т.е. молярной концентрации растворенного вещества. Однако в случае водных растворов кислот, оснований и солей наблюдается долго не находившее объяснения существенное расхождение между экспериментальными данными и предсказываемыми теорией изменениями перечисленных выше свойств растворов по отношению к чистой воде.

Теория электролитической диссоциации. В поисках объяснений наблюдаемой аномалии С. Аррениус сопоставил эффект изменения свойств водных растворов кислот, оснований и солей, непропорционального концентрации растворенных частиц, с тем фактом, что именно эти растворы обладают электрической проводимостью, и выдвинул гипотезу об увеличении числа частиц за счет распада некоторых молекул растворенных веществ (кислот, оснований и солей) в воде — гипотезу о диссоциации молекул растворенных веществ. Распад молекул на ионы (*диссоциацию*) С. Аррениус рассматривал как чисто

физический процесс. Возможность взаимодействия растворенного вещества с растворителем при этом не обсуждалась.

Принятое в настоящее время понимание процессов диссоциации молекул в растворах стало возможным лишь на основе синтеза гипотезы С. Аррениуса и химической теории растворов Д. И. Менделеева, в дальнейшем развитой И. А. Каблуковым, согласно которой в водных растворах содержатся не свободные, а гидратированные ионы, причем именно гидратация, а в общем случае сольватация и являются основной причиной диссоциации молекул. Такая трактовка процесса диссоциации молекул растворенных веществ в настоящее время является общепринятой. Растворитель вызывает диссоциацию молекул тем в большей степени, чем выше его диэлектрическая проницаемость, так как чтобы вызвать распад молекулы растворенного вещества на ионы, энергия электростатического взаимодействия последних с диполями молекул растворителя должна превысить энергию химической связи ионов в молекуле. В растворителях менее полярных, чем вода, энергия ион-дипольных взаимодействий оказывается значительно меньше, чем энергия химической связи в молекуле. Поэтому в большинстве малополярных органических растворителей, таких как диэтиловый эфир или тетрахлорметан, распад молекул на ионы вообще не происходит. И лишь в незначительной степени ионизация может происходить в растворителях промежуточной полярности, таких, например, как метиловый или этиловый спирт.

Вещества, растворы которых способны проводить электрический ток, получили общее название *электролитов*; вещества, растворы которых не проводят электрический ток, — *неэлектролитов*. Соответственно обобщенная теория, объясняющая процесс ионизации молекул в растворе, получила название *теории электролитической диссоциации*. Характер ионов, образующихся при диссоциации электролитов в водных растворах, различен. Принято считать, что при диссоциации кислот образуются ионы гидроксония H_3O^+ и соответствующие анионы, при диссоциации оснований — гидроксил-ионы OH^- и катионы, при диссоциации солей — катионы и анионы.

В настоящее время доказано, что протон присутствует в водных растворах в виде иона H_9O_4^+ , имеющего пирамидальное строение (рис. 1.1); центральная молекула воды иона связана водородными связями с тремя другими молекулами воды. Гидроксил-ион присутствует в воде также в форме сложного иона H_7O_4^- . Поэтому форма записи реакции диссоциации воды $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ или

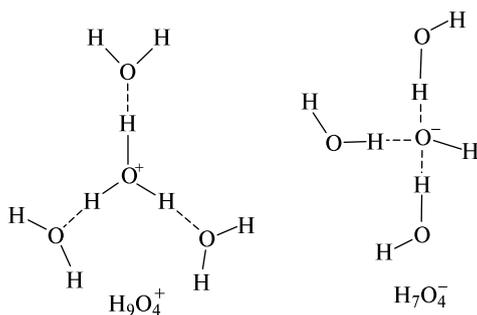


Рис. 1.1. Строение ионов H_9O_4^+ и H_7O_4^-

гидратации протона $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+$ является данью традиционным представлениям. Далее для удобства будем использовать именно такую форму записи.

Процесс ионизации молекул является обратимым. Количественными характеристиками равновесного состояния процесса электролитической диссоциации являются:

- *константа диссоциации* — константа равновесия реакции диссоциации;
- *степень диссоциации* (α) — отношение числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу растворенных молекул.

При этом к *сильным электролитам* относят вещества, которые в водных растворах практически полностью распадаются на ионы ($\alpha \approx 1$); к *слабым электролитам* — вещества, для которых $\alpha \ll 1$. Степень диссоциации электролитов зависит от концентрации раствора. При разбавлении раствора равновесие смещается в сторону ионизации, поэтому степень диссоциации электролита при разбавлении раствора увеличивается.

Способы выражения концентрации растворов. Важнейшей аналитической характеристикой растворов является *концентрация* — содержание входящих в раствор компонентов. В аналитической практике используют различные способы выражения концентрации растворов.

Молярная концентрация (C) — число молей вещества, содержащегося в 1 л раствора; размерность — моль \cdot л⁻¹ (или М).

Молярная концентрация эквивалента $C(f_{\text{экр}}(X))$ — число молей эквивалента вещества X, содержащегося в 1 л раствора; размерность — моль \cdot л⁻¹.

Моляльная концентрация — число молей вещества, содержащегося в 1 кг растворителя; размерность — моль \cdot кг⁻¹; этот способ выражения концентрации в аналитической химии используется редко.

Массовая концентрация — отношение массы растворенного вещества $m(X)$ к объему раствора (V); размерность — кг \cdot л⁻¹. Массовую концентрацию, выраженную в граммах на миллилитр (г/мл), называют *титром* (T) и широко используют в титриметрических методах анализа для выражения концентрации стандартного раствора титранта.

Титр по определяемому веществу — масса определяемого (титруемого) вещества, выраженная в граммах, соответствующая 1 мл стандартного раствора титранта.

Помимо перечисленных выше широко распространенных способов выражения концентрации существуют и другие, реже встречающиеся, специфические для аналитической химии.

Парциальная доля — отношение числа частей какого-либо компонента к общему числу частей, содержащихся в объекте и выраженных в одинаковых единицах. В зависимости от выбранных единиц различают молярную (α), массовую (ω) и объемную (φ) долю i -го компонента:

$$\alpha_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}; \quad \omega_i = \frac{m_i}{\sum_i m_i}; \quad \varphi_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i},$$

где n_i , m_i , V_i — соответственно число молей, масса и объем i -го компонента в системе.

Массовую долю часто выражают в процентах. Концентрацию раствора в этом случае называют *процентной*.

Для перехода от процентной к другим концентрациям необходимо знать плотность (ρ) раствора, которую рассчитывают как отношение массы раствора к его объему: $\rho = m/V$ ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; $\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$).

Так, масса m_A (г) вещества А, содержащегося в растворе процентной концентрацией ω (%) объемом V (мл) плотностью ρ ($\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$), составит

$$m_A = \frac{\omega \rho V}{100}.$$

Титр по веществу А ($\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$) этого раствора будет равен

$$T_A = \frac{\omega \rho V}{100V} = \frac{\omega \rho}{100}.$$

Для выражения микроконцентраций аналитов в объектах анализа, особенно в англоязычной и научной литературе, используют массовые или объемные доли, выраженные как отношение числа частей аналита в единицах массы или объема аналита к определенному числу соответственно массовых или объемных частей матрицы:

- ppm — часть на миллион частей;
- ppb — часть на миллиард частей;
- ppt — часть на триллион частей.

При отсутствии дополнительных уточнений имеют в виду массовые соотношения. В случае объемных соотношений указывают ppmV и т. п.

Эти единицы связаны с соответствующими долями, например:

$$\text{ppm} = \omega \cdot 10^6; \text{ppb} = \omega \cdot 10^9; \text{ppt} = \omega \cdot 10^{12}; \text{ppmV} = \varphi \cdot 10^6.$$

Кроме перечисленных выше характеристик существует специальный показатель активности ионов гидроксония (a_{H^+}) — так называемый *водородный показатель*:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

Об этой характеристике будет подробно рассказано в главе, посвященной потенциометрическим методам анализа.

По аналогии с pH часто используют показатель

$$\text{pX} = -\lg a_{\text{X}^{\pm}},$$

где $a_{\text{X}^{\pm}}$ — активность ионов X^+ (X^-) или электронов.

Термодинамические характеристики растворов. Термодинамической характеристикой растворов, заменяющей концентрацию, является *активность* (a). При создании концепции активности ее автор Н. Дж. Льюис исходил из понятия «идеальная система». Для газа идеальная система — это идеальный газ, где отсутствуют любые взаимодействия кроме упругих соударений. Для раствора идеальная система — это идеальный (совершенный) раствор, где энергии взаимодействия частиц растворителя и растворенного вещества между собой и друг с другом одинаковы. Присутствие каждого компонента в системе характеризуется *химическим потенциалом* (μ). Для идеальной системы химический потенциал i -го компонента (μ_i) связан с мольной долей i -го компонента (α_i) раствора следующим образом:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln \alpha_i,$$

где μ_i^0 — химический потенциал i -го компонента при постоянных значениях температуры и давления.

Отклонение поведения системы от идеального, связанное с изменением характера и энергии взаимодействий по сравнению с идеальной системой, учитывают в виде слагаемого $\Delta\mu_i = RT \ln \gamma_i$, добавляемого к правой части равенства. Тогда выражение для потенциала i -го компонента в реальных системах (растворах) приобретает вид

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(\alpha_i \gamma_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln a_i,$$

где α_i — мольная доля i -го компонента; a_i — активность i -го компонента; γ_i — коэффициент активности i -го компонента; $\mu_i^0 = \mu_i$ при $a_i = 1$.

При использовании активности вместо концентрации все уравнения для описания термодинамических свойств растворов, а также их графическое представление сохраняют свой относительно простой вид (прямая пропорциональность, линейные зависимости), свойственный идеальным системам.

Поскольку величина, стоящая под знаком логарифма, должна быть безразмерной, коэффициентам активности приписывают размерность, обратную размерности концентрации, либо принимают, что коэффициент активности безразмерен, а концентрация отнесена к единичной концентрации той же размерности.

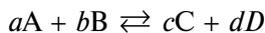
1.1.3. Химическое равновесие в растворе

В основе любой химической реакции лежит изменение свободной энергии системы ΔG (энергии Гиббса, или изобарно-изотермического потенциала):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔH , ΔS — соответствующие изменения энтальпии и энтропии системы.

Если в реакции



продукты C , D обладают меньшим запасом свободной энергии, чем исходные компоненты A , B ($\Delta G < 0$), то химическая реакция самопроизвольно идет в сторону образования конечных продуктов. В противном случае ($\Delta G > 0$) для того чтобы реакция осуществлялась, ей необходимо сообщить дополнительную энергию. Таким образом, изменение энергии Гиббса реакции можно считать движущей силой химической реакции, т. е. мерой химического сродства.

В системе, включающей несколько находящихся в растворе компонентов, претерпевающих взаимные превращения, последние происходят до тех пор, пока система не достигнет состояния *равновесия*, при котором концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции будут оставаться неизменными во времени. При этом если система является однородной по фазовому составу, т. е. реагирующие вещества и продукты реакции находятся в растворенном состоянии, то устанавливается *гомогенное равновесие*. Если система включает несколько сосуществующих фаз, например помимо растворенных реагирующих

веществ присутствует образовавшийся в результате их взаимодействия осадок, в системе устанавливается *гетерогенное равновесие*. Состояние химического равновесия в системе характеризуется неизменностью ее свободной энергии и других термодинамических характеристик, т. е. $\Delta G = 0$. Это единственное при конкретных условиях (T, p) устойчивое состояние данной системы. Соответствующие этому состоянию активности компонентов системы являются равновесными (что отмечено звездочками); их алгебраическое произведение представляет собой *термодинамическую константу равновесия* (K_p^0). Для обратимой химической реакции



термодинамическую константу равновесия рассчитывают по уравнению

$$K_p^0 = \frac{(a_C^*)^c (a_D^*)^d}{(a_A^*)^a (a_B^*)^b},$$

где a_A^* , a_B^* , a_C^* , a_D^* — равновесные значения активностей компонентов системы.

Данное уравнение является выражением *термодинамического закона действующих масс*.

В рассматриваемом случае действующие массы выражены через активности компонентов. Однако правомочным также является выражение константы равновесия (в этом случае речь идет о *концентрационной константе равновесия* K_C) через равновесные концентрации $[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$:

$$K_C = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

Значение константы равновесия характеризует полноту протекания реакции. При наличии побочных реакций, протекающих с участием компонентов основной аналитической реакции, состояние равновесия характеризуют с помощью *условных констант равновесия* (K_p'), которые учитывают влияние побочных реакций на равновесие и справедливы только для конкретных условий (с изменением состава раствора они могут изменяться).

Для рассматриваемого случая одновременного протекания основной и побочных реакций в общем виде условную константу равновесия можно записать в виде

$$K_p' = \frac{(C'_C)^c (C'_D)^d}{(C'_A)^a (C'_B)^b},$$

где C'_A , C'_B — суммарные равновесные концентрации всех форм исходных компонентов основной реакции, не связанных в продукты; C'_C , C'_D — суммарные равновесные концентрации всех форм продуктов реакции, содержащих компоненты C и D соответственно.

Если отношение равновесных концентраций реакционных форм участвующих в реакции компонентов к их суммарным равновесным концентрациям

во всех формах выразить через мольные доли, то получим зависимость между условными и концентрационными константами равновесия:

$$K'_p = \frac{[C]^c \alpha_A^a [D]^d \alpha_B^b}{[A]^a \alpha_C^c [B]^b \alpha_D^d} = \frac{[C]^c [D]^d \alpha_A^a \alpha_B^b}{[A]^a [B]^b \alpha_C^c \alpha_D^d} = K_C \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d},$$

где α_A, α_B — мольные доли реакционных форм исходных компонентов А и В реакции; α_C, α_D — мольные доли форм продуктов С и D реакции.

При этом под *реакционными* понимают химические формы аналита и реагента, участвующие в аналитической реакции в соответствии с ее уравнением. Относительное содержание (мольные доли) реакционных форм компонентов при заданных условиях рассчитывают с помощью функции закомплексованности (или функции распределения) с учетом всех побочных реакций, в которых участвуют компоненты аналитической реакции. Допустимая степень участия исходных компонентов аналитической реакции в побочных реакциях, при которой обеспечивается количественное протекание аналитической реакции, определяется минимальным значением условной константы равновесия: $K'_p = K_p \alpha_A^a \alpha_B^b \geq 1 \cdot 10^{3(a+b)}$, т.е. при $a = b = 1$ допустимая степень протекания побочных реакций определяется соотношением

$$\alpha_A \alpha_B \geq \frac{10^6}{K_p}.$$

Из всех возможных форм выражения констант равновесия наиболее строгими характеристиками химических реакций в растворах являются термодинамические константы; обычно их значения приводят в справочной литературе. Зная термодинамические константы, можно вычислить концентрационные константы при наличии априорной информации о коэффициентах активности компонентов реакции. Знание константы равновесия позволяет приблизительно оценить глубину протекания реакции. Если $K_p^0 \gg 1$, то реакция в основном протекает с образованием продуктов реакции; если $K_p^0 \ll 1$, то выход продуктов реакции незначителен. Общим приемом повышения полноты протекания реакции в сторону образования конечных продуктов является добавление в систему вещества или веществ, взаимодействующих с ними. Условная константа равновесия при этом увеличивается, обеспечивая более полное протекание аналитической реакции.

Например, константа равновесия реакции борной кислоты с щелочью составляет $7 \cdot 10^4$ и для повышения полноты протекания этой реакции в раствор вводят многоатомный спирт (глицерин, маннит, сорбит и др.), который связывает образующиеся по аналитической реакции борат-ионы. В растворе необходимо создать такую равновесную концентрацию комплексообразующего реагента R, чтобы выполнялось условие $K'_p C_{H_3BO_3} \geq 1 \cdot 10^6$ (при $C_{H_3BO_3} \approx C'_{BO_2^-}$), т.е. чтобы

$$\alpha_{BO_2^-} \leq \frac{7 \cdot 10^4}{1 \cdot 10^6} C'_{BO_2^-} = 0,07 C_{H_3BO_3}.$$

Для того чтобы рассчитать компонентный состав системы в условиях равновесия, недостаточно знать константы равновесия. Необходимо учитывать

условие материального баланса и условие электронейтральности. Под *условием материального баланса* понимают неизменность содержания определенного вида атомов (или групп атомов) в процессе химического превращения веществ в изолированной системе. Например, в растворе комплексобразователя М и реагирующего с ним лиганда L, где могут существовать комплексные частицы состава ML, ML₂, ..., ML_n, условие материального баланса будет описываться уравнениями

$$C_M = [M] + \sum_{i=1}^n [ML_i]; \quad C_L = [L] + \sum_{i=1}^n i [ML_i],$$

где C_M, C_L — общие аналитические концентрации соответственно комплексобразователя М и лиганда L во всех химических формах, моль · л⁻¹; [ML_i], [M], [L] — равновесные концентрации комплексов ML_i, компонентов М и L соответственно, моль · л⁻¹.

Если равновесные концентрации сосуществующих в растворе комплексных частиц ML_i выразить через их полные (общие) константы устойчивости (β_i^L) комплексов, получим условия материального баланса для М и L:

$$C_M = [M] \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^L [L]^i \right), \quad (1.1)$$

$$C_L = [L] + [M] \sum_{i=1}^n i \beta_i^L [L]^i, \quad (1.2)$$

где

$$\beta_i^L = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}.$$

Из уравнения (1.1) следует, что мольная доля отдельной комплексной формы [ML_i] от суммарной равновесной концентрации всех частиц, содержащих ион металла М, составит

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{C_M} = \frac{\beta_i^L [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i^L [L]^i}. \quad (1.3)$$

При этом если α_M = α₀ = [M]/C_M, то

$$\alpha_0 + \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1.$$

Наконец, сущность *условия электронейтральности* состоит в том, что раствор, содержащий различные ионы, всегда должен оставаться электронейтральным. При этом учитывают ионы каждого вида, присутствующие в растворе, в том числе и не принимающие непосредственного участия в рассматриваемом равновесии. Условие электронейтральности имеет вид

$$\sum_{i=1}^n C_i z_i = 0,$$

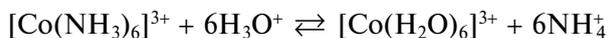
где C_i , z_i — соответственно концентрации и заряды каждого из i -х ионов, присутствующих в растворе.

Атомы, молекулы или ионы, образующие в результате реакции химическое соединение, входят в него в определенных соотношениях, называемых *стехиометрическими*. Соответственно между реагирующими веществами и продуктами реакции в состоянии равновесия также устанавливаются стехиометрические соотношения. Например, в реакции $aA + bB = cC + dD$, где a условных частиц вещества А реагируют с b условными частицами вещества В с образованием c частиц вещества С и d частиц вещества D, одна частица вещества А при возможности присоединения реагирующих с ней частиц вещества В стехиометрична b/a частицам последнего, а частица вещества В стехиометрична a/b частицам вещества А. Коэффициенты a , b , c , d называют *стехиометрическими*.

В химических реакциях стехиометрические отношения между реагирующими веществами проявляются в соотношении количеств этих веществ (n), способных прореагировать друг с другом: $n_A : n_B = a : b$.

1.1.4. Кинетика химических реакций в растворах

Термодинамика позволяет ответить на вопрос, в каком направлении и почему протекает химическая реакция в зависимости от того, как в ходе реакции изменяется свободная энергия системы. Однако далеко не всегда термодинамические данные позволяют надежно судить о протекании той или иной химической реакции. Дополнительно необходимы сведения о кинетике химической реакции. Скорость химической реакции можно рассматривать как один из видов проявления характеристических свойств реагирующих веществ. Например, комплексный ион $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ может существовать в слабокислых водных растворах только потому, что равновесие реакции



достигается только за несколько дней, хотя из значения константы равновесия этой реакции ($K \approx 10^{35}$) следовало ожидать немедленного разрушения аммиачного комплекса $\text{Co}(\text{III})$. Такие соединения (комплексы) называют *инертными*.

Кинетика помимо количественных закономерностей для оценки времени, необходимого для завершения реакции, позволяет установить механизм химических превращений реагирующих веществ и, что особенно важно для аналитиков, связь между концентрациями реагирующих веществ и скоростью реакции.

Скорость химической реакции определяется как изменение концентрации любого из реагирующих или образующихся в результате реакции веществ в единицу времени.

Скорость (v) обратимой химической реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ выражается следующим образом:

$$v = \frac{dC_i}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt},$$

где C_i — концентрация i -го вещества, участвующего в реакции или образующегося в результате ее протекания.

Для протекания элементарного акта рассматриваемой реакции необходимо одновременное участие a частиц вещества А и b частиц вещества В. Число частиц, вступающих во взаимодействие в элементарном акте, называют *молекулярностью реакции*. В зависимости от числа взаимодействующих частиц реакция может быть моно-, би- и тримолекулярной. Наиболее распространены в природе бимолекулярные реакции, так как вероятность столкновения двух молекул является максимальной, а мономолекулярные реакции относятся к частному случаю химически неустойчивых соединений.

Согласно *закону действующих масс*: скорость простой гомогенной химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ в степенях, равных числу частиц данного вещества, участвующих в элементарном акте:

$$v = k[A]^a[B]^b,$$

где k — константа скорости реакции.

Показатели степени в приведенном уравнении характеризуют *порядок реакции* по соответствующему реагенту, называемый иногда *частным порядком* в отличие от *общего порядка реакции*, равного сумме показателей степеней концентраций всех реагентов, участвующих в реакции, т.е. числу всех частиц, участвующих в одном элементарном акте. Таким образом, a — порядок данной реакции по веществу А; b — порядок реакции по веществу В; $(a + b)$ — общий порядок реакции.

Порядок реакции имеет разный смысл для простых и сложных реакций. В первом случае порядок реакции равен числу частиц, участвующих в элементарном акте. Он всегда положителен и целочисленен. В сложных реакциях, представляющих собой ряд последовательных стадий, порядок суммарной реакции обычно определяется порядком скоростьюопределяющей стадии. Поэтому частные порядки сложных реакций могут не совпадать со стехиометрическими коэффициентами. В самом общем случае порядок сложных реакций может быть как целочисленным, так и дробным, переменным и даже отрицательным. Выяснение порядка сложных реакций требует изучения механизма химической реакции. Соответствующие им сложные функциональные зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ не представляют практического интереса для аналитической химии.

Для аналитических целей наиболее интересны реакции первого порядка, когда $v = k[A]$.

В реакции $aA + bB = cC + dD$ к псевдопервому порядку по веществу А можно прийти, задавая по условиям эксперимента избыток реагента В. Тогда для этой реакции $v = k'[A]$, где $k' = k[B]^b$ — константа скорости реакции псевдопервого порядка по веществу А.

С позиции кинетики химических реакций состояние равновесия характеризуется равенством скоростей прямых и обратных реакций. В случае простых реакций скорость прямой v_+ и скорость обратной v_- реакций равны

$$v_+ = k_+[A]^a[B]^b; v_- = k_-[C]^c[D]^d,$$

где k_+ , k_- — константы скоростей прямой и обратной реакций соответственно.