

Редакционный совет серии:

Председатель совета
ректор Московского университета
В.А. Садовничий

Члены совета:

Виханский О.С., Голиченков А.К., Гусев М.В.,
Добреньков В.И., Донцов А.И., Засурский Я.Н.,
Зинченко Ю.П. (ответственный секретарь),
Камзолов А.И. (ответственный секретарь),
Карпов С.П., Касимов Н.С., Колесов В.П.,
Лободанов А.П., Лунин В.В., Лупанов О.Б.,
Мейер М.С., Миронов В.В. (заместитель председателя),
Михалев А.В., Моисеев Е.И., Пушаровский Д.Ю.,
Раевская О.В., Ремнева М.Л., Розов Н.Х.,
Салецкий А.М. (заместитель председателя),
Сурин А.В., Тер-Минасова С.Г.,
Ткачук В.А., Третьяков Ю.Д., Трухин В.И.,
Трофимов В.Т. (заместитель председателя), Шоба С.А.



ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В двух книгах
Под редакцией академика Ю.А. Золотова

1 Общие вопросы Методы разделения

Издание третье, переработанное и дополненное

Рекомендовано
Министерством образования
Российской Федерации
в качестве учебника для студентов
химического направления
и химических специальностей
высших учебных заведений



Москва
«Высшая школа»
2004

Уважаемый читатель!

Авторы:

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

Рецензенты: кафедра аналитической химии Казанского государственного
университета (зав. кафедрой проф. Г. К. Будников) и проф. Р. К. Чернова
(Саратовский государственный университет)

Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы.

О 75 Методы разделения: Учебник для вузов/Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова,
В. И. Фадеева и др. Под ред. Ю. А. Золотова. — 3-е изд., перераб. и доп.
— М.: Высш. шк., 2004. — 361 с: ил. — (серия «Классический уни-
верситетский учебник»).

ISBN 5-06-004732-6

В первой книге освещаются методологические вопросы аналитиче-
ской химии. Рассмотрена метрология химического анализа, в том числе
понятие об аналитическом сигнале, статистических критериях правильно-
сти и воспроизводимости результатов анализа. Приведены теоретические
основы и приемы пробоотбора и пробоподготовки. Излагаются основные
положения кинетики и термодинамики, лежащие в основе методов химиче-
ского анализа. Рассмотрены основные закономерности равновесий и про-
текания реакций: кислотно-основных, окислительно-восстановительных,
комплексобразования и осаждения. Изложены общие принципы разделе-
ния и концентрирования веществ; описаны основные химические и физи-
ческие методы разделения и концентрирования. Отдельная глава посвяще-
на хроматографии. В учебнике разбираются типовые задачи и их решения.
В конце глав приведены вопросы.

Второе издание — 2002 г.

Для студентов университетов, химико-технологических, педагогиче-
ских и медицинских вузов.

УДК 543
ББК 24.4

ISBN 5-06-004732-6 (кн. 1)
ISBN 5-06-004735-0

© Издательство «Высшая школа», 2004
© МГУ им. М.В. Ломоносова,
художественное оформление, 2004

Вы открыли одну из замечательных книг, изданных в серии «Клас-
сический университетский учебник», посвященной 250-летию Мос-
ковского университета. Серия включает свыше 150 учебников и учеб-
ных пособий, рекомендованных к изданию Учеными советами фа-
культетов, редакционным советом серии и издаваемых к юбилею по
решению Ученого совета МГУ.

Московский университет всегда славился своими профессорами и
преподавателями, воспитавшими не одно поколение студентов, впо-
следствии внесших заметный вклад в развитие нашей страны, соста-
вивших гордость отечественной и мировой науки, культуры и образо-
вания.

Высокий уровень образования, которое дает Московский универ-
ситет, в первую очередь обеспечивается высоким уровнем написанных
выдающимися учеными и педагогами учебников и учебных пособий, в
которых сочетаются как глубина, так и доступность излагаемого мате-
риала. В этих книгах аккумулируется бесценный опыт методики и ме-
тодологии преподавания, который становится достоянием не только
Московского университета, но и других университетов России и всего
мира.

Издание серии «Классический университетский учебник» нагляд-
но демонстрирует тот вклад, который вносит Московский университет
в классическое университетское образование в нашей стране и, несо-
мненно, служит его развитию.

Решение этой благородной задачи было бы невозможным без ак-
тивной помощи со стороны издательств, принявших участие в издании
книг серии «Классический университетский учебник». Мы расценива-
ем это как поддержку ими позиции, которую занимает Московский
университет в вопросах науки и образования. Это служит также свиде-
тельством того, что 250-летний юбилей Московского университета -
выдающееся событие в жизни всей нашей страны, мирового образова-
тельного сообщества.

Ректор Московского университета
академик РАН, профессор

В. Садовничий
В. А. Садовничий

Предисловие к третьему изданию

Химический анализ служит средством контроля производства и качества продукции в ряде отраслей народного хозяйства — химической, нефтеперерабатывающей и фармацевтической промышленности, в металлургии и горнодобывающей индустрии. На результатах анализа в значительной степени базируется разведка полезных ископаемых. 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, оснащенности лабораторий методами, приборами и реактивами зависит развитие многих наук.

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

При подготовке учебника коллектив авторов стремился приблизиться к современному уровню научной аналитической химии и принять во внимание относительную значимость отдельных направлений и методов для практического химического анализа. Авторы руководствовались требованием по возможности сочетать общехимическую подготовку студента, в которую существенный вклад вносит курс аналитической химии, с обучением наиболее важным методам анализа — даже если они не являются по природе своей химическими. Эта нелегкая, противоречивая задача, до конца разрешить ее не удастся.

Авторский коллектив состоит из преподавателей кафедры аналитической химии Московского университета.

В это издание введены новые разделы о сверхкритической флюидной хроматографии и капиллярном электрофорезе. Внесены изменения и исправления во всех главах, прежде всего в разделах о комплексообразовании и окислительно-восстановительном равновесии. Обновлено рекомендуемая литература.

Предисловие и гл. 1 написал Ю. А. Золотов; гл. 2 — И. Ф. Долманова, раздел 2.1 — Е. Н. Дорохова; гл. 3 — И. Ф. Долманова; гл. 4 — Е. Н. Дорохова, А. В. Гармаш и И. Ф. Долманова; гл. 5 — Е. Н. Дорохова, А. В. Гармаш и В. И. Фадеева; гл. 6 — Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и А. В. Гармаш, раздел 6.2.7 — В. И. Фадеева и В. М. Иванов; гл. 7 — В. И. Фадеева; гл. 8 — Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина и О. А. Шпигун.

Авторы выражают признательность доценту С. Г. Дмитриенко за помощь при подготовке гл. 7. Мы благодарны также многим нашим коллегам, которые своими замечаниями помогли при работе над настоящим изданием.

Авторы

Глава 1. Введение

1.1. Общие замечания

Книга, которую читатель держит в руках, велика по объему и содержит много разнообразных сведений. Оторопь берет, когда думаешь, что с этим материалом надо ознакомиться, более того, овладеть нужной и важной информацией, чтобы потом использовать ее на практике. Однако наука, которой посвящен этот учебник, заслуживает того, чтобы ей уделили столь много внимания.

Аналитическая химия — не просто 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, богатый полигон для творческих исканий. Не случайно за создание многих методов анализа присуждены Нобелевские премии: это органический микроанализ, полярография, разные виды хроматографического анализа, так называемая фотоэлектронная спектроскопия и другие методы.

Что должен уметь аналитик? Казалось бы, просто: делать химические анализы. Однако не будем спешить с ответом. Надо еще разобраться с самим понятием «аналитик».

Есть аналитик-исследователь, призванный развивать аналитическую химию как науку. Его задача — прежде всего создавать, совершенствовать, теоретически обосновывать методы анализа, придумывать, конструировать средства химического анализа, особенно аналитические приборы; создавать аналитические реактивы и 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 создает методики анализа различных объектов.

Есть и аналитик-практик. Вот он то и делает анализы, подчас разные, каждый раз новые, интересные, а бывает и однотипные, массовые.

Имеется еще одна очень распространенная категория специалистов, выполняющих анализы не постоянно, а по ходу какой-либо другой деятельности. Это может быть химик-органик или специалист по химической кинетике, медик-клиницист или агрохимик, геолог, почвовед.

Сказанное позволяет сделать заключение: нужно различать аналитическую химию и аналитическую службу.

Аналитическая химия — это наука об определении химического состава веществ 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, например установить степень окисления 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. Сфера аналитической службы может быть, в принципе, не связана с методической работой, с созданием или даже усовершенствованием химико-аналитических методов. Однако как аналитик-исследователь, разрабатывающий методики, должен уметь делать реальные, конкретные анализы, иначе он создаст такие методики, которыми никто не сможет пользоваться, так как аналитик, проводящий серийные анализы, если он хочет быть хорошим специалистом, не может не заниматься методическими усовершенствованиями, не может оставаться в стороне от научной аналитической химии и должен уметь делать анализы творчески, с современных научных позиций, самыми подходящими методами и средствами.

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 подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров и т. д.

Методы и средства анализа постоянно изменяются: привлекаются новые подходы, используются новые принципы, явления, часто из далеких областей знания. Например, при проведении химического анализа сейчас 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 разрабатываются в этой области знания? Среди таких вопросов: отбор 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.

В учебнике мы будем использовать термин «химический анализ». Под химическим анализом мы понимаем совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта. В зависимости от поставленной задачи определяют элементный, молекулярный, фазовый состав и т. д.

Надо 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. 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.

1.2.1. Структура современной аналитической химии

Можно выделить три функции аналитической химии как области знания: 1) решение общих вопросов анализа (например, развитие его метрологии); 2) разработка аналитических методов; 3) решение конкретных задач анализа (например, создание аналитической химии пестицидов).

Рассмотрим далее виды химического анализа. Можно выделить *качественный и количественный анализы*. Первый решает вопрос о том, какие компоненты

включает анализируемый объект, второй дает сведения о количественном содержании всех или отдельных компонентов. При определении микропримесей грань между этими видами анализа подчас стирается. Можно предложить другие классификации видов анализа: *валовой* — *локальный*; *деструктивный* — *недеструктивный*; *контактный* — *дистанционный*; *дискретный* — *непрерывный*. Классификация может базироваться на масштабе работы, объеме или массе пробы: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро- и субмикроанализы.

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

Когда говорят «сделайте 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. Однако задачи аналитической химии этим не ограничиваются.

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

В *вещественном анализе* определяют, в какой форме присутствует интересующий нас компонент в анализируемом объекте и каково содержание этих форм. Например, в какой степени окисления присутствует элемент (мышьяк (III) или (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 примером является анализ смеси газов. Например, определение в воздухе основных компонентов (азот, кислород, диоксид углерода, инертные газы, озон) и таких примесей, как оксиды азота или серы. Среди методов молекулярного анализа ныне главенствующее место занимают хроматографические.

Для химиков-органиков существен еще один вид анализа, промежуточный между элементным и молекулярным, — *структурно-групповой анализ*. Это прежде всего определение функциональных групп, т. е. отдельных групп органических соединений — карбоксильной, гидроксильной, аминной и др.

Упомянем еще *фазовый анализ* — анализ включений в неоднородном объекте, например минералах. Так, сульфид и оксид меди не распределены в минерале гомогенно, а образуют отдельные фазы.

1.2.2. Методы аналитической химии

Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов, обнаружения (идентификации) и определения. Существуют гибридные методы, сочетающие 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-то 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 характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала. Методы определения делятся на *химические*, *физические* и *биологические*. Химические методы базируются на химических (в том числе электрохимических) реакциях. Сюда можно отнести и методы, часто называемые физико-химическими. Физические методы основаны на физических явлениях и процессах (взаимодействие вещества с потоком энергии), биологические — на явлении жизни. Эта 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) применяются и для структурно-группового или молекулярного анализа. Главным методом изотопного анализа является масс-спектрометрия, но ее используют и в элементном, структурно-групповом и молекулярном анализе. Типичный метод молекулярного анализа — газовая хроматография — применяется для элементного анализа органических веществ в CHN-анализаторах.

Основные требования к методам аналитической химии: правильность и хорошая воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения нужных компонентов, избирательность, экспрессность, простота анализа, возможность его автоматизации. В специальных случаях важны локальность определений, анализ на расстоянии (без непосредственного контакта с ана-

лизируемым объектом), анализ без разрушения образца. Для массовых анализов большое значение приобретает фактор экономичности определений. Все эти требования отражают основные тенденции развития аналитической химии. Выполнение этих требований возможно на основе широкой «инструментализации» химического анализа. Тенденция к увеличению роли инструментальных методов анализа несомненна, хотя и традиционные методы играют большую роль. Одна из важных черт развития науки в наши дни — математизация, и аналитическая химия не составляет исключения.

Методы аналитической химии основаны на различных принципах, часто из областей науки, далеких от нее. Однако разные методы и направления химического анализа объединены общей целью, в результате под все методы и направления подводится единый фундамент. Так как основное, что роднит упомянутые методы и направления, связано с измерением количества вещества, особое значение приобретают метрологические аспекты химического анализа.

1.3. Аналитическая служба.

Значение и области использования химического анализа

В нашей стране аналитическая служба представляет собой совокупность аналитических служб отдельных ведомств, например в области промышленности, геологии, сельского хозяйства, ведомств охраны природы, здравоохранения и др. В США есть государственные аналитические службы, например в агентствах по защите окружающей среды, по авиации и исследованию космического пространства; далее система распадается на подразделения, обслуживающие корпорации; иногда аналитические обслуживающие центры создаются в высших учебных заведениях.

В промышленности различают контроль технологических процессов и контроль сырья и готовой продукции. Первый, как правило, должен быть оперативным, часто непрерывным, желательно автоматизированным. Второй, иногда будучи непрерывным (анализ сырья на ленте транспортера, например неразрушающими ядерно-физическими методами), обычно все-таки дискретный, выборочный, но во многих случаях требует точности и определения нескольких компонентов и чаще выполняется в лаборатории.

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

Главная задача производственных лабораторий — в каждодневном обслуживании производства. Многие лаборатории ведут и методическую работу. Для эффективной работы контрольно-аналитические лаборатории должны постоянно получать новые методы, реактивы, приборы.

Многие прикладные лаборатории, располагающие квалифицированными кадрами и современным оборудованием, участвуют в научной работе. В крупных лабораториях организуются 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 настолько быстро, чтобы их можно было использовать для изменения технологического процесса, если это необходимо. Серьезнейшая задача производственного контроля, особенно экспрессного, — его автоматизация.

Есть еще один существенный аспект производственного аналитического контроля — его экономика. 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 технологических процессов.

Один из недостатков в организации аналитического контроля — неопределенность решений, которые должны приниматься по результатам анализов, а в связи с этим и недостаточная ясность в вопросе о том, где и когда анализы обязательны. Аналитический контроль в наибольшем объеме требуется при запуске нового производства и его освоения. По мере того как технологические процессы осваиваются и стабилизируются, число точек пробоотбора и частота анализа должны сокращаться. В сущности, контроль должен сохраняться в тех точках, где по тем или иным причинам есть колебания в составе веществ.

1.4. Методологические аспекты аналитической химии

Стимулы развития. «Ученый, — писал А. Пуанкаре, — 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 известны и другие слова. «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» (Ф. Энгельс, из письма Г. Штаркенбургу).

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

Действительно, оба стимула, о которых идет речь, обуславливают движение аналитической химии в одном направлении.

Связь 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 совершенно не означает, что аналитическая химия рвет с химией, уходит из нее; просто одной химии сейчас недостаточно. Аналитическая химия никогда не порвет связей с химией, как, став новой междисциплинарной наукой, кибернетика не порвала с математикой.

Связь аналитической химии с другими науками весьма многообразна. С одной стороны, аналитическая химия получает от различных научных дисциплин принципы, закономерности, на основе которых создаются методы анализа, а также технические приемы, способы регистрации аналитического сигнала, методы обработки результатов. С другой стороны, аналитическая химия обеспечивает многие науки методами и приборами, подчас в очень 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, которые затем стали одним из инструментов аналитиков — с их помощью осуществляют радиоактивационный анализ. Полупроводниковые детекторы, которые увеличивают возможности того же активационного анализа, нельзя было бы создать без разработанных ранее методов анализа полупроводниковых материалов.

В химических методах анализа используют достижения таких разделов химии, как учение о химическом равновесии, электрохимия, химическая ки-

нетика, неорганическая, органическая, коллоидная химия. Нельзя успешно работать в области органических аналитических реагентов, не впитывая постоянно того, что дает органическая химия. Невозможно плодотворное развитие электроаналитической химии в отрыве от электрохимии.

Из сказанного не следует, что химические методы анализа сводятся к соответствующим разделам химии. Утверждать это было бы так же неправильно, как неверно полагать, хотя это не раз пытались сделать, что вся физика сводится к математике, а биология — к химии и т. п. Если, скажем, химика-неорганика больше интересуют черты сходства элементов 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 анализов.

Аналитическая химия тесно связана с физикой. Химический анализ в значительной мере базируется на успехах спектроскопии (оптической, рентгеновской, радиочастотной), ядерной физики и других разделов физики. Многие методы анализа совершенствуются главным образом под влиянием постоянного развития соответствующих разделов физики и на базе прогресса в приборостроении.

Общим 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 эти данные получены.

Фундаментальный и прикладной аспекты. Даже имея четкие критерии деления научных дисциплин, мы столкнулись бы с тем, что с течением времени границы между фундаментальными и прикладными науками постепенно стираются. Общепринятых критериев для однозначного деления наук на фундаментальные и прикладные, по-видимому, не существует. Один из критериев — фундаментальные науки «узнают» (объективно существующее в природе и обществе), прикладные — «создают» (методы, средства, устройства). Если аналитическая химия — наука о методах определения химического состава вещества, то ее, руководствуясь указанным критерием, следовало бы отнести к прикладным наукам.

Однако более точным будет утверждение, что у большинства наук, в том числе и у аналитической химии, есть и фундаментальный, и прикладной аспекты. При таком подходе спор о том, фундаментальная ли наука аналитическая химия или прикладная, в значительной степени теряет смысл.

Стремление рассматривать аналитическую химию утилитарно, не видеть различия между аналитической химией и аналитической службой наносит

ущерб и аналитической химии как науке, и аналитическому сервису, так как может лишиться последний фундаментального задела, новых находок. Совершенствование аналитической службы возможно только на базе 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» (Я. Г. Вант-Гофф).

1.5. Краткий исторический очерк

Существует мнение, что интерес к истории дисциплины возрастает в периоды, когда данная наука переживает если не застой, то, во всяком случае, развивается спокойно, эволюционно. Во времена же «бури и натиска», когда одно открытие опережает другое, когда спешат проверить и реализовать возможности рождающихся друг за другом методов, — в такие времена, говорят, не до истории.

В таком высказывании есть определенный смысл, однако изучать историю науки необходимо и в бурные периоды развития; специалист должен быть знаком с историей. Знание истории науки вооружает ученого методологически. Знание истории своей дисциплины укрепляет любовь к науке, приближает к ней. Многие ученые, к мнению которых стоит прислушаться, полагают, что изучение истории служит даже 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.

«Наука захватывает нас только тогда, когда, заинтересовавшись жизнью великих исследователей, мы начинаем следить за историей их открытий» (Д.К. Максвелл).

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, когда новые элементы стали «делать» физики-ядерщики, да и то без химико-аналитической методологии обойтись они часто не могут.

Аналитическая химия прошла большой исторический путь. Можно выделить следующие периоды: наука древних; алхимия (IV—XVI вв.), иатро-

химия (XVI—XVII вв.), эпоха флогистона (XVII—XVIII вв.), период научной химии (XIX—XX вв.); современный период.

Анализ в древности. Химический анализ проводится с незапамятных времен. Первый аналитический прибор — весы — известен с глубокой древности. Анализ подвергали руды, сплавы, изделия из драгоценных металлов. У римского историка Плиния 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, отличали медь от железа (в растворе сульфата железа папирус чернел). В древности умели определять концентрацию по удельному весу; 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; способ этот применяется и до сих пор, например в инспекциях пробирного надзора.

Во времена алхимии выполнен огромный объем экспериментальных работ, что обеспечило развитие техники химических операций и накопление обширной конкретной информации о свойствах веществ. Было найдено много способов различать вещества. Был 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 заключается в том, что изделиями из золота на поверхности пробного камня наносят 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 стали использовать растворы. Были открыты цинк, сурьма и висмут.

В период иатрохимии появились новые способы обнаружения веществ, основанные на переводе их в раствор. Например, была открыта реакция серебра 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».

Существенное место в истории аналитической химии занимает английский ученый Роберт Бойль (XVII в.), который ввел термин «химический ана-

лиз». Со времен Р. Бойля и до первой половины XIX в. аналитическая химия была основной частью химии.

Кажется, термин «химический анализ» впервые упомянут Р. Бойлем в письме к Ф. Клодию, написанном в 1654 г. в имении Бойля, которое находилось в Ирландии. «Я живу здесь в варварской стране, — пишет Бойль, — где химический дух так не правильно воспринимается, а химическим оборудованием так трудно себя обеспечить, что нечего и думать об алхимии, так как что-либо осуществить здесь невозможно... Что касается меня, то я не могу жить бесполезно или быть совершенно чуждым изучению природы. Поскольку я не имею колб и печей, чтобы выполнять химические анализы неживых объектов, я упражняюсь в анатомировании животных».

Р. Бойль систематически использовал экстракты растений (лакмус, фиалка 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 железа и меди было дополнено наблюдением, что интенсивность возникающей при этом окраски связана с содержанием металла в растворе. Известно, что Бойль судил о составе осадков по форме образующихся кристаллов; он проводил фракционную кристаллизацию. Бойль отделил химию от медицины, это был конец эпохи иатрохимии.

Время теории флогистона. В 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, а также много других открытий. Например, шведский ученый К. Шееле получил щавелевую кислоту, которую сам и предложил впервые как реагент на кальций. Одним из ведущих аналитиков XVIII столетия был А. Маргграф, который начал использовать микроскоп в химическом анализе, ввел новые методы, в том числе способ определения серебра с помощью хлорида.

В качестве курьеза отметим, что венгерский ученый Я. Винтерль опубликовал способ определения флогистона.

Крупнейшим аналитиком XVIII в. был шведский химик Т. Бергман (1735—1784). Он впервые провел различие между качественным и количественным анализом, обобщил накопленный к тому времени материал о применении паяльной трубки в анализе. В те времена паяльная трубка была мощным инструментом аналитического исследования; например, с ее помощью был установлен качественный состав многих минералов, открыто немало элементов. Особенно крупной заслугой 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 и был известен за две тысячи лет до Бергмана, этот шведский ученый придал ему статус отдельного направления науки — аналитической химии, создал первую схему качественного химического анализа.

Период научной химии. Конец XVIII — начало XIX вв. характеризовались общеизвестными 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. Рихтер посвятил свою диссертацию использованию математики в химии. Не будучи в сущности химиком, Рихтер ввел первые количественные уравнения химических реакций, стал использовать термин «стехиометрия», начал определять атомные веса.

Идея о том, что химические соединения имеют определенный, четко устанавливаемый 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 правильной, — пишут историки химии, — она разрушила бы всю теоретическую базу количественного анализа того времени».

Закон кратных отношений (Дальтон), шкала атомных весов — все это действительно легло в основу количественного химического анализа.

Знаменитый шведский химик Я. Берцелиус (1779—1848) продолжал линию И. Рихтера, на основе анализа оксидов он определил атомные веса почти всех известных тогда элементов, ввел символы элементов, химические формулы, активно проводил аналитические расчеты на основе правил стехиометрии. 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 Берцелиус применил фтористоводородную 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 появляется термин «аналитическая химия», термин приживается, например, в книге К. Праффа «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. Если еще раз взглянуть на историю качественного химического анализа, то можно отметить некоторые ее вехи. Р. Бойль, видимо, первым использовал сероводород как химический реагент для обнаружения олова и свинца. Бергман сделал сероводород одним из главных реактивов, используя его для получения осадков со многими металлами. В этом направлении много работали также Ж. Л. Гей-Люссак и другие химики XIX в. Отдельные качественные реакции накапливались еще со средних веков, в числе относительно новых можно назвать реакцию иода с крахмалом (Ф. Штраймер, 1815), фосфора с молибдатом (Л. Ф. Сванберг, 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 анализа к середине XIX в. оформились титриметрические, гравиметрические методы, способы элементного органического анализа, методы газового анализа.

Основы титриметрического метода были заложены еще в середине XVIII столетия, метод родился как ответ на требования промышленности. Это пример метода, который развивался под напором практических задач. Первыми и главными собственно 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 фиалковый экстракт. Важное прикладное значение имело использование титриметрии в процессе отбеливания тканей во Франции (Ф. Декрузиль и др.); в 1795 г. был предложен метод определения гипохлорита. Здесь были отработаны устройства для титрования — пипетки, бюретки, мерные колбы. Ж. Л. Гей-Люссак позднее предложил индиго в качестве индикатора для окислительно-восстановительного титрования. Он ввел и 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 филь-

ры, фильтрующие тигли Ф. Гуча (1878), органические осадители. Уже в XX в. появились осаждение «из гомогенного раствора», термогравиметрия.

По существу, гравиметрическим был и элементный анализ органических веществ. Первые анализы такого рода выполнял А. Л. Лавуазье; он нашел, например, что в спирте соотношение C:H равно 3,6:1 (истинное 4:1). Основную классическую схему анализа на углерод и водород разработал немецкий химик Ю. Либих в первой половине XIX в. Француз Ж. Б. Дюма предложил (1831) метод определения азота, но сейчас 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», написанный Н. А. Меншуткиным, издававшийся 16 раз, в том числе и после революции.

Аналитические реагенты традиционно были неорганическими и органическими (экстракты дубильных орешков или фиалок, щавелевая кислота). Во второй половине XIX в. число органических соединений, используемых для анализа, увеличивается. Предложен (1879) реактив Грисса на нитрит-ион (смесь α -нафтиламина и сульфаниловой кислоты дает с нитритом красное окрашивание). М. А. Ильинский (1885) использовал 1-нитрозо-2-нафтол в качестве реагента на кобальт. Большое значение имели работы Л. А. Чугаева, применившего диметилглиоксим для обнаружения и определения никеля.

Так называемые инструментальные методы анализа известны тоже давно — если считать весы аналитическим прибором. Первые попытки использовать электрогравиметрию относят к началу XIX столетия, количественные определения (меди, никеля, серебра) этим методом проводятся с 1864 г.

Важной вехой была разработка атомно-эмиссионного спектрального анализа (Германия, 60-е годы XIX в., физик Г. Кирхгоф и химик Р. Бунзен). Колориметрические, фотометрические методы восходят еще к упоминавшемуся наблюдению Бойля о зависимости интенсивности окраски от содержания 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 столетий проводил анализы, которые мы сегодня назвали бы колориметрическими. В 1846 г. описан способ определения меди по синей окраске ее комплекса с аммиаком, а в 1852 г. — метод определения железа по окраске тиоцианатного комплекса. Первый колориметр Дюбоска появился в 1870 г.

В самом конце XIX в. сложилась теория химических взаимодействий, используемых в аналитической химии. Это заслуга немецкого физико-химика В. Оствальда, опубликовавшего в 1894 г. свою очень известную книгу о теоретических основах аналитической химии. В основу были положены

теория электролитической диссоциации и учение 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 и до сих пор, хотя круг ее действия ограничен химическими методами анализа, уже не занимающими такого доминирующего положения, как во времена Оствальда.

Новейший 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 до сих пор. А. Мартин и Р. Синдж за работы по распределительной хроматографии были удостоены Нобелевских премий, А. Тизелиус — за исследования по электрофорезу и «адсорбционному анализу». Был предложен и развит метод полярографии, за который чехословацкий ученый Я. Гейровский тоже был удостоен Нобелевской премии.

Значительным дополнением к титриметрическим методам было развитие так называемого комплексонометрического титрования — метода, основанного на использовании (в качестве титранта) полиаминополикарбоновых кислот, названных «комплексонами». Собственно говоря, почти все методы базировались на применении одной кислоты — этилендиаминтетрауксусной. Вклад в это направление внесен прежде всего швейцарским химиком Г. Шварценбахом, а также чехословацким ученым Р. Пршибилом и др. (30—50-е годы).

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, 50-е годы).

О развитии аналитической химии в России упоминалось ранее. 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, полупроводники 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 комплексообразования 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 электрохи-

мических 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.

Сегодняшний день аналитической химии характеризуется многими изменениями: расширяется арсенал методов анализа, особенно в сторону физических и биологических; автоматизация и математизация анализа; создание приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа; подход к решению 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 поднялась роль аналитического контроля, особенно объектов окружающей нас среды.

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 механизме химических реакций, лежащих в основе тех или иных аналитических методов.

Глава 2. Метрологические основы аналитической химии

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

Химический анализ — сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: постановка задачи, выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, проведение измерения, обработка результатов измерений. Это деление условно: каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий. В настоящей главе рассмотрим выбор метода химического анализа и обработку результатов измерений, а также некоторые общие положения этапа «измерение».

Основная задача химического анализа — определение количества вещества, поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению этапов анализа, условимся о единицах количества вещества и способах выражения концентрации, которые будут использованы в этой книге.

2.1. Единицы количества вещества и способы выражения концентраций

Единицы количества вещества. *Моль.* За единицу количества вещества принят один моль. Это такое количество вещества, которое содержит столько условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12, 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 условные частицы существуют реально (молекула H_2 , ион IO_3^-), другие — чисто условно (молекула $NaCl$ в растворе, половина молекулы, протон в растворе). Поэтому единица «моль» условных частиц удобна и обычно используется для выражения количества микрообъектов.

Для обозначения количества молей вещества используют символ n . Запись $n(H^+) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль означает $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-6}$ протонов; $n(HCl) = 0,01$ моль

— $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,01$ моль условных частиц HCl ; $n(1/5KMnO_4) = 0,05$ моль — $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,05$ условных частиц $1/5KMnO_4$; $n(e) = 1$ моль — $6,02 \cdot 10^{23}$ электронов. В практике химического анализа такая информация редко бывает нужна.

Молярная масса (M) — это масса 1 моль вещества. Если имеется вещество массой m , то $M = m/n$. Молярная масса имеет размерность $г \cdot моль^{-1}$. Численно молярная масса равна относительной молекулярной массе, т. е. суммарной массе всех атомов в частице, отнесенной к $1/12$ массы атома углерода. Относительная молекулярная масса — безразмерная величина, ее легко вычислить по таблицам атомных масс элементов.

Молярный объем (V_0) — это объем 1 моль вещества при нормальных условиях. Обычно эту величину используют для газов, в этом случае $V_0 = 22,4 л \cdot моль^{-1}$.

Молярный заряд (Q) — это общий заряд 1 моль вещества. Для однозарядных частиц $Q = 96485 Кл \cdot моль^{-1}$ (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 ($дм^3$), который в точности равен 1 л (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 $моль \cdot дм^{-3}$ или $моль \cdot л^{-1}$ (моль растворенного вещества в литре раствора), и часто обозначают как M . Например, $c(HCl) = 0,1 моль \cdot л^{-1}$ или $c(HCl) = 0,1 M$; $c(1/5KMnO_4) = 0,05 моль \cdot л^{-1}$ или $0,05 M (1/5KMnO_4)$ *

Рассмотрим и другие способы выражения концентрации.

Массовая концентрация — отношение массы растворенного вещества m_s к объему раствора V , единицы массовой концентрации $кг \cdot дм^{-3}$ или $кг \cdot л^{-1}$, а также кратные дольные единицы**.

Объемная концентрация — отношение объема растворенного вещества к объему раствора.

* Молярную концентрацию условных частиц раньше часто называли нормальной концентрацией и обозначали сокращенно n . В настоящее время использование этого термина не рекомендуется.

** Массовую концентрацию, выраженную в граммах вещества в миллилитре, называют *титром*. Эта единица дала название классическому методу анализа — *титриметрия*.

Часто состав раствора или других объектов выражают в *доле компонента* от общего количества вещества. Удобство такого способа выражения состава заключается в независимости от агрегатного состояния объекта. «Доля» означает отношение числа частей компонента к общему числу частей объекта. В зависимости от выбранной единицы различают молярную (α), массовую (ω), объемные (φ) доли:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n}, \quad \omega = \frac{m_i}{\sum m}, \quad \varphi = \frac{V_i}{\sum V}.$$

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

Пример 1. Содержание аскорбиновой кислоты в настое шиповника составляет 5,5 мг в 1 л. Выразите содержание аскорбиновой кислоты в массовой доле.

Найдем массовую долю аскорбиновой кислоты в растворе (учитывая, что 1 л имеет массу 10^3 г):

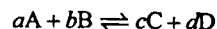
$$\omega = \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 5,5 \cdot 10^{-6}.$$

Это число неудобно для расчетов. Переведем его в единицы ppm или млн^{-1} :

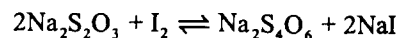
$$5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 5,5 \text{ млн}^{-1}.$$

Моляльность — количество вещества в единице массы (1 кг) растворителя. Преимущество моляльности — в независимости от температуры. Однако в аналитической химии эту единицу используют редко.

Эквивалент. Между условными частицами в соединении существуют определенные соотношения, называемые стехиометрическими. Например, в 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



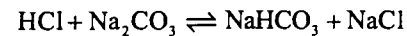
a условных частиц вещества А реагируют с b условными частицами вещества В. Следовательно, одна частица А эквивалентна $\frac{b}{a}$ частицам вещества В при условии, что $a \geq b$. Отношение $\frac{b}{a}$ называют *фактором эквивалентности вещества В* и обозначают $f_{\text{эк}}(\text{В})$. Например, в реакции



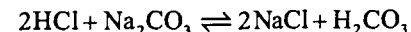
$f_{\text{эк}}(\text{I}_2) = \frac{1}{2}$, а эквивалентом является условная частица $\frac{1}{2}\text{I}_2$.

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

Эквивалент одного и того же вещества может быть разным в зависимости от реакции. Например, в реакции



эквивалент карбоната натрия — условная частица Na_2CO_3 ($f_{\text{эк}} = 1$). Тогда как в реакции



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

Вещества реагируют между собой эквивалентами — этот закон кратных отношений Дальтона в аналитической химии служит основой всех количественных расчетов, особенно в титриметрических методах анализа. На практике имеют дело не с отдельными эквивалентами или единичным химическим актом, а с большими совокупностями частиц. В этом случае стехиометрические соотношения между веществами проявляются в соотношении количеств веществ в молях:

$$n(\text{A}):n(\text{B}) = a:b.$$

2.2. Выбор метода анализа

Выбирая метод анализа, необходимо прежде всего четко знать цель анализа, задачи, которые при этом нужно решить, оценить достоинства и недостатки доступных методов анализа. Решаемые в химическом анализе задачи сложны и многообразны (разд. 1.2.1).

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 безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу; **методика** — подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта. Например, в основу гравиметрического метода анализа положено определение массы соединения, содержащего или реже теряющего определяемый компонент. В методику гравиметрического определения компонента входят: описание условий осаждения малорастворимого соединения, способ отделения осадка от раствора, перевод осажженного ве-

щества в удобную для взвешивания форму и т. д. При определении компонента 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). Рассмотрим основные факторы, которые нужно принимать во внимание, выбирая метод и методику.

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

Концентрация определяемого компонента и количество образца, предоставляемого на анализ, могут меняться в широких пределах. 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 про-

дуктах необходимо определять уже в $n \cdot 10^{-7}$ — $n \cdot 10^{-5}$ %, а в особо чистых веществах — в $n \cdot 10^{-8}$ — 10^{-6} %. Количество образца, получаемое на анализ, в одних случаях может быть не лимитировано, а в других (определение вкраплений в минералах, анализ крови, биомасс, космических объектов и т. д.) очень мало (миллиграммы или даже доли миллиграмма).

Чувствительность метода или методики определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаруживать или определять данным методом, по данной методике (более строгое определение этого понятия и его количественное выражение см. далее в этой же главе). На рис. 2.1 приведена относительная характеристика чувствительности некоторых методов. Нижняя граница определяемого содержания демонстрирует возможности метода и наи-

лучший результат, достигаемый при определении ряда веществ.

Сопоставляя чувствительность различных методов и оценивая примерное содержание компонента в образце, химик 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 ожидаемых компонентов анализируемого объекта, оценив возможные помехи, выбирают как можно более *избирательный метод*, т. е. метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов. В химической 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 аммонийсодержащих веществ со щелочами, используемые для обнаружения иона аммония, специфичны.

Методику химического анализа можно сделать более избирательной, изменив условия проведения анализа (рН среды, концентрация реагентов,

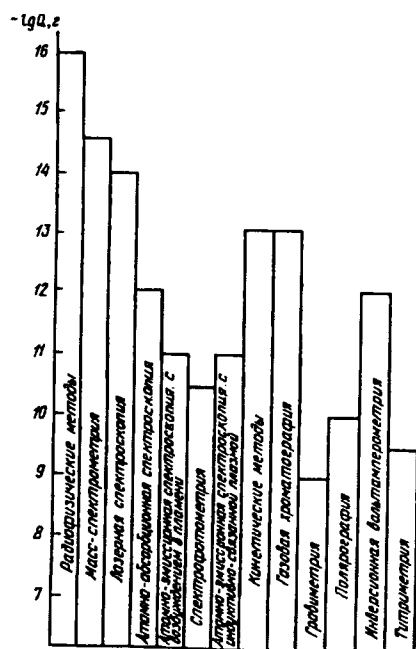


Рис. 2.1. Нижние границы определяемых содержаний компонентов ($-\lg Q, \%$) для некоторых методов анализа

растворитель и т. д.); устранив влияние мешающих компонентов переводением их в нереакционноспособную форму (маскирование) или отделив их (осаждение, экстракция, хроматография) от основного компонента. Примером высокоизбирательной методики может быть определение никеля в сталях гравиметрическим методом с использованием реакции осаждения мало-растворимого комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом. Осаждение проводят в слабоаммиачной среде, железо маскируют винной или лимонной кислотой.

Рассматривая методы и методики, следует сказать об их *универсальности* — возможности обнаруживать или определять многие компоненты. Особенно ценно иметь возможность обнаруживать или определять многие компоненты одновременно из одной пробы, т. е. проводить анализ многокомпонентных систем. 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. Методами атомно-эмиссионной спектроскопии с применением индуктивно связанной плазмы и квантометров можно определять из одной пробы (без разделения) 25—30 различных элементов.

Точность анализа — это собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость. 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 в 10—15%. В том случае, когда важно более точно знать как содержание основного компонента, так и содержание вредных примесей (например, в фармацевтической и пищевой промышленности), погрешность не должна быть выше 0,1—1%. Для полупроводников же погрешность определения основных компонентов должна быть ниже 0,1%, а по возможности и 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. Но у химиков-аналитиков всегда

должно быть собственное понимание необходимости достижения той или иной точности при проведении анализа. Неоправданное требование высокой точности определения обычно удлинит и удорожает химический анализ. Так, при увеличении точности определения ряда компонентов с 2 до 0,2% время анализа увеличивается более чем в 20 раз. Завышение требований к точности часто приводит 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*, т. е. быстрой проведения анализа, часто выдвигается как одно из основных требований 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 также в течение нескольких минут определить в крови или тканях больного концентрацию биологически активного соединения (мочевина, глюкоза, лекарственный препарат и т. п.).

Есть 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 ион-селективные, в том числе ферментные электроды, время отклика которых на содержание компонента составляет 0,5—1 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 следует выбирать для уменьшения времени анализа 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, ЯМР- и ЭПР-спектроскопии, в 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 металлов, золота и т. п.). При прочих равных условиях для решения поставленной задачи следует выбирать наиболее дешевые метод и методику проведения анализа.

Автоматизация анализа. При проведении массовых однородных анализов следует выбирать метод, допускающий автоматизацию анализа, которая позволяет облегчить труд аналитика, заменив многие ручные, трудоемкие операции автоматическими, снизить погрешности отдельных операций, увеличить скорость проведения 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 процессом автоматизации производства в целом и всевозрастающими требованиями к контролю качества продукции. Подробнее об автоматизации 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, проведение анализа *без разрушения образца* (недеструктивный анализ) необходимо при анализе 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 и т. д. 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 (т. е. несколько монослоев) по глубине. 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 Мирово-

го океана, при 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 достаточно сложным. Определенную помощь аналитик может получить, решая эту задачу с применением моделирования на ЭВМ.

2.3. Аналитический сигнал. Измерение

После стадий отбора и подготовки пробы наступает следующая стадия химического анализа, на которой и проводят обнаружение компонента или определение его количества. С этой целью измеряют *аналитический сигнал*. В отдельных случаях возможно непосредственное определение содержания. Так, например, в гравиметрическом методе иногда прямо измеряют массу определяемого компонента, например элементарной серы или углерода. В большинстве же методов *аналитическим сигналом на заключительной стадии анализа служит среднее из измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента*. Это может быть сила тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т. д.

В случае необходимости 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 измеряется *величина* аналитического сигнала: масса осадка, сила тока, интенсивность линии спектра и т. д. Затем рассчитывают содержание компонента с использованием функциональной зависимости аналитический сигнал — содержание: $y = f(x)$, которая устанавливается расчетным или опытным путем и может быть представлена в виде формулы, таблицы или графика. Содержание при этом может быть выражено абсолютным количеством определяемого компонента в молях, в 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 величину аналитического сигнала фона и, главное, сделать минимальными его колебания. Обычно аналитический сигнал фона учитывают при проведении *контрольного (холостого) опыта*, когда через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая 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 методы градуировочного графика, стандартов или добавок. Описанные в литературе другие способы определения содержания компонента, как правило, являются 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 и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем, измерив величину аналитического сигнала в анализируемой пробе, находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рис. 2.2).

В *методе стандартов* измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента и в анализируемой пробе: $y_{\text{эт}} = S c_{\text{эт}}$ и $y_x = S c_x$, где S — коэффициент пропорциональности. Если определенное в идентичных условиях значение S заранее известно, то можно провести расчет по формуле $c_x = y_x / S$. Обычно же принимают соотношение $y_{\text{эт}} / y_x = c_{\text{эт}} / c_x$, 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

$$c_x = c_{\text{эт},1} + \frac{(c_{\text{эт},2} - c_{\text{эт},1})(y_x - y_{\text{эт},1})}{y_{\text{эт},2} - y_{\text{эт},1}}.$$

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

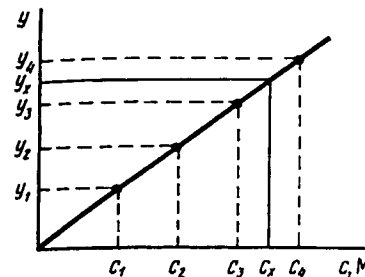


Рис. 2.2. Метод градуировочного графика

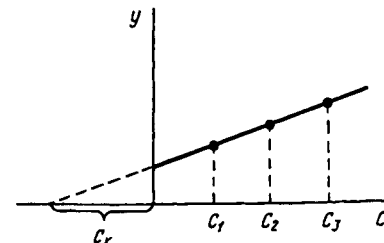


Рис. 2.3. Метод добавок

При определении содержания *расчетным методом* берут две аликвоты раствора анализируемой пробы. В одну из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. В обеих пробах измеряют аналитический сигнал — 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 $V_{\text{доб}}$ и $c_{\text{доб}}$ — объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; V — аликвота анализируемой пробы.

При определении содержания компонента *графическим методом* берут n аликвот анализируемой пробы: 1, 2, 3, ..., n . В аликвоты 2, 3, ..., n вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитический сигнал 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, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию (c_x) определяемого компонента (рис. 2.3).

Метод стандартов и метод добавок применимы для пропорциональной градуировочной функции. Метод градуировочного графика допускает использование как линейной, так и нелинейной функций аналитический сигнал — содержание. 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 определенного *диапазона определяемых содержаний*, т. е. в области 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 данном определенном содержании. 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 меньшие количества компонента можно обнаруживать и определять, получая один и тот же аналитический сигнал. Чем выше S , тем точнее можно измерить величину аналитического сигнала 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 химического анализа исследователь, стремясь увеличить коэффициент чувствительности, использует различные приемы: концентрирование, усовершенствование аппаратуры, создание новых реагентов и т. п.

Во всех рассмотренных способах используют образцы сравнения (эталоны), т. е. 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.

Образцы сравнения для относительных методов анализа могут быть приготовлены из химически чистых, устойчивых веществ известного состава (стандартные вещества). 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, когда в качестве образцов сравнения используют *стандартные образцы* (СО) — 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 *параллельных определений* (как

правило, 3—5) для одной и той же пробы в одинаковых условиях. Средний результат параллельных определений называют *результатом анализа* и обозначают через $\bar{c}$ или $\bar{x}$. Отклонение результата анализа от истинного содержания определяемого компонента ($c_{\text{ист}}$, $x_{\text{ист}}$) называют *погрешностью* (или *ошибкой*) определения.

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

2.4. Погрешности химического анализа. Обработка результатов измерений

Рассмотрим некоторые, основные подходы к классификации погрешностей. По способу вычисления погрешности можно подразделить на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность равна разности среднего измерения величины x и истинного значения 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 измеренной 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*.

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

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

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

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

К *систематическим* относят погрешности, которые вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или меняются по

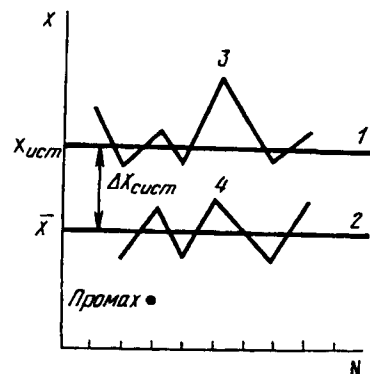


Рис. 2.4. Систематические и случайные погрешности химического анализа

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 отсутствует систематическая погрешность. 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 ошибки, рассмотрим понятия — *воспроизводимость* и *правильность*.

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

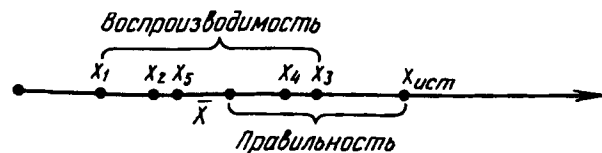


Рис. 2.5. Воспроизводимость и правильность химического анализа

постоянно действующему закону, могут быть выявлены и устранены. Случайные погрешности, причины появления которых неизвестны, могут быть оценены методами математической статистики. Промех — это погрешность, резко искажающая результат анализа и обычно легко обнаруживаемая, вызванная, как правило, небрежностью или некомпетентностью аналитика. На рис. 2.4 представлена схема, поясняющая понятия систематических и случайных погрешностей и промахов. Прямая 1 отвечает тому идеальному случаю, когда во всех N определениях отсутствуют систематические и случайные погрешности. Линии 2 и 3 тоже идеализированные примеры химического

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).

2.4.1. Систематические погрешности

Одним из основных признаков систематических погрешностей является то, что погрешность вызвана постоянно действующей причиной.

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 $\pm 0,2$ мг, то минимальная относительная погрешность гравиметрического определения (при навеске 1 г) составит 0,02%. Периодическая поверка аналитических приборов (спектрофотометры, ионометры, полярографы, хроматографы и т. д.) сводит к минимуму систематическую составляющую инструментальных погрешностей. Так как 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 титриметрии 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.

Все применяемые реактивы, в том числе вода и другие растворители, не могут быть абсолютно чистыми, а 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 загрязнением атмосферы, воздуха рабочих помещений и т. д. Отметим, что приведенная выше классификация погрешностей по источникам достаточно условна.

Один из основных признаков систематической погрешности — то, что она постоянна во всех измерениях или меняется по постоянно действующему закону. Следует отметить, что абсолютные систематические погрешности делят на не зависящие 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

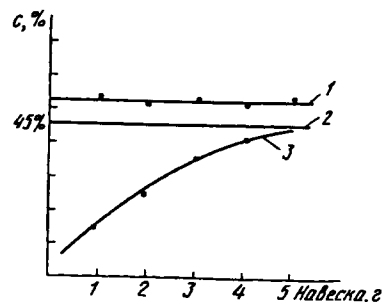


Рис. 2.6. Способ варьирования величины проб:

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

примесей в аналитический сигнал определяемого компонента. На рис. 2.6 проиллюстрировано изменение правильности определения содержания компонента с увеличением навески анализируемой пробы при наличии постоянной и линейно изменяющейся погрешности. С увеличением массы пробы анализируемого вещества при наличии постоянной систематической погрешности величина относительной погрешности 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 величины пробы*. Удваивая (способ удвоения) или увеличивая размер пробы в кратное число раз, можно обнаружить по изменению найденного содержания определяемого компонента (см. рис. 2.6) постоянную систематическую погрешность.

Существует также способ «*введено—найдено*», когда к анализируемой пробе добавляется точно известное количество определяемого компонента. Компонент должен быть добавлен в той же 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 химик 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 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 1-го 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 2-го разряда, созданные в отдельных отраслях народного хозяйства, научных и производственных организациях, отдельных лабораториях. 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 числовая оценка систематической погрешности может быть проведена лишь с погрешностью, лимитируемой случайными погрешностями анализа. При оценке систематических погрешностей можно условно выделить погрешности трех типов.

К первому типу относят погрешности известной природы, которые могут быть рассчитаны а priori до определения 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. 9).

К второму типу можно отнести погрешности известной природы, значения которых могут быть оценены в ходе химического анализа или при постановке специального эксперимента. К ним относятся инструментальные, реактивные погрешности, погрешности отдельных стадий химического анализа — мето-

дические погрешности. Если исследователь может оценить погрешности отдельных стадий и операций, то, по закону сложения погрешностей, он может вычислить общую погрешность результата анализа. В табл. 2.1 приведены расчеты абсолютных и относительных погрешностей некоторых функций.

При расчете систематических погрешностей следует различать два важных случая.

а) Если известны величины, и знаки погрешностей отдельных составляющих, то расчет суммарной погрешности производится по формулам, приведенным в столбце *a* табл. 2.1. Величина суммарной погрешности при этом получается с определенным знаком.

б) Если известны лишь максимально возможные погрешности отдельных стадий (это равносильно тому, что известны лишь абсолютные величины, но не знаки этих погрешностей), то расчет производится по формулам, указанным в столбце *б* табл. 2.1. При этом результат расчета также является абсолютной величиной суммарной погрешности.

Таблица 2.1. Суммирование погрешностей*

Функция	Систематические погрешности		Случайные погрешности
	<i>a</i>	<i>б</i>	
$u = x + y$	$\Delta u = \Delta x + \Delta y$	$ \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 $

* При необходимости из относительной погрешности рассчитывают абсолютную и наоборот.

Аналитика часто интересуют не только выявление и оценка систематической погрешности, а в большей мере способы ее уменьшения и устранения. Один из таких способов — *релятивизация* (от 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. разд. 2.3). При этом происходит нивелирование погрешностей, обусловленных загрязнениями 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* (от англ. random — случайно) — переводение систематических погрешностей в разряд случайных. Возможность рандомизации основана на том, что систематическая погрешность единичного явления (метода, прибора, исполнителя анализа) при рассмотрении ее в более широком классе однотипных явлений (группа методов, серия приборов, коллектив аналитиков) становится величиной переменной, т. е. приобретает черты случайной погрешности и оценивается с применением методов математической статистики.

2.4.2. Случайные погрешности

К началу обработки результатов химического анализа методами математической статистики систематические погрешности должны быть выявлены и устранены или переведены в разряд случайных. При этом данные анализа — случайные величины с определенным распределением вероятности. Прежде чем рассматривать оценку случайных погрешностей, остановимся на двух понятиях: *генеральная совокупность* — гипотетическая совокупность всех мыслимых результатов от $-\infty$ до $+\infty$; *выборочная совокупность* (выборка) — реальное число (n) результатов, которое имеет исследователь.

Под генеральной совокупностью результатов химического анализа 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, которой описываются 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 таблицы. Используют интегральную и дифференциальную функции распределения случайной величины. Интегральная функция $F(x)$ — вероятность того, что случайная величина x принимает любые значения, меньшие некоторой заданной величины a :

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

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* (распределение Гаусса). Плотность вероятности нормального закона распределения имеет вид

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

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

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

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

Оно представляет собой тот предел, к которому стремится среднее $\bar{x}$ при неограниченном увеличении объема выборки. Таким образом, математиче-

ское ожидание является как бы средним значением для генеральной совокупности в целом, почему и называется иногда генеральным средним. При отсутствии систематических погрешностей математическое ожидание μ равно истинному значению $x_{\text{ист}}$.

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 σ называют *стандартным отклонением* и также используют для характеристики рассеяния случайной величины x в генеральной совокупности относительно μ .

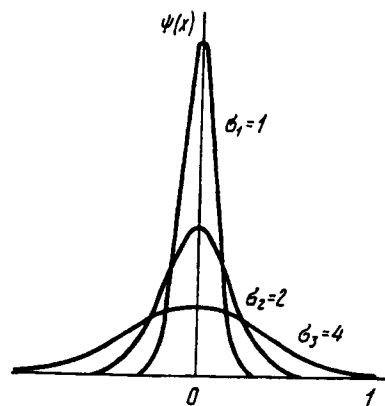


Рис. 2.7. Кривые нормального распределения с параметрами $\mu = 0$, $\sigma_1 = 1$, $\sigma_2 = 2$, $\sigma_3 = 4$

Графическое изображение нормального распределения случайной величины x показано на рис. 2.7. Вид колоколообразных кривых, симметричных относительно вертикальной линии, проходящей через μ , зависит от величины 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

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

Так как при этом $u = 0$, а $\sigma^2 = 1$, то выражение (2.1) преобразуется в

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

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 таблицах, пользуясь которыми можно найти вероятность, с которой величина 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, табличные 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 $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$, то для нормированной величины u эти границы составят ± 1 . Соответствующая доверительная вероятность будет равна $P = \Phi(1) - \Phi(-1) = 2\Phi(1) = 2 \cdot 0,3413 = 0,6826$ (68,3%). Аналогично, вероятность попадания x в интервалы $\mu \pm 2\sigma$ и $\mu \pm 3\sigma$ составляют 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 данных ($n > 50$). Данные химического анализа 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.

Таблица 2.2. 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		

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

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

и *дисперсию*, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего,

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

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, т. е. на результаты наложена одна связь. Если известно генеральное среднее 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 англ. variance), а s^2 (от англ. 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 $\bar{x}$ этих выборок подчиняются также закону нормального распределения с параметрами μ и σ^2/n . Отсюда дисперсия среднего

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

и стандартное отклонение среднего

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

Распределение Стьюдента — это распределение нормированной случайной величины t

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

поэтому его часто называют t -распределением. Плотность вероятности t -распределения 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 имеющейся выборке в n результатов с заданной вероятностью попадают результаты химического анализа. Графическая зависимость трех параметров показана на рис. 2.9 (кривая описывает t -распределение 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 совокуп-

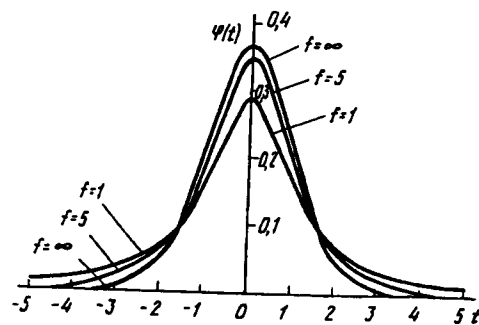


Рис. 2.8. Кривые t -распределения при f , равных 1, 5 и ∞

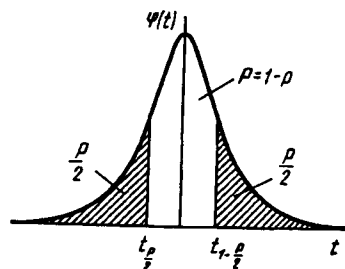


Рис. 2.9. Графическое изображение вероятности того, что случайная величина t окажется за пределами интервала $(t_{p/2}, t_{1-p/2})$

ности < 20 . Напомним, что случайная величина x , которая оценивается с применением методов математической статистики, может быть результатом химического анализа, аналитическим сигналом, случайной погрешностью определяемой величины и т. п.

Т а б л и ц а 2.3. Значения t для различной доверительной вероятности

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

Таким образом, чтобы оценить случайные погрешности химического анализа, рассчитывают среднее 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 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 погреш-

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

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{p,f} s}{\sqrt{n}}, \quad (2.8)$$

где s — стандартное отклонение выборочной совокупности из n обрабатываемых величин ($f = n - 1$).

Вероятность P попадания внутрь рассматриваемого интервала обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от решаемых задач она может быть равна 0,90; 0,99 и какой-то другой величине. Доверительный интервал [см. уравнение (2.8)] характеризует воспроизводимость и в определенной степени правильность результатов химического анализа.

С использованием описанных понятий можно рассчитать доверительный интервал для параметров прямолинейного градуировочного графика, построенного с применением МНК. При этом дисперсия, характеризующая рассеяние y_i , относительно прямой $Y = a + bX$, определяется выражением

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

где

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = \sum_{i=1}^m y_i^2 - a \sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i y_i,$$

m — число образцов сравнения, по которым строятся градуировочный график; y_i — текущее значение аналитического сигнала; Y_i — та же величина, рассчитанная методом наименьших квадратов.

Дисперсии параметров a и b градуировочного графика получаем по формулам

$$V_a = \frac{V_0 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = \frac{V_0 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}$$

и

$$V_b = \frac{m V_0}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = \frac{V_0}{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2},$$

где $\bar{x}$ — среднее из всех значений x_i : $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{m}$.

Зная стандартные отклонения, вычисляют доверительный интервал для a и b :

$$\Delta a = t_{p,f} s_a;$$

$$\Delta b = t_{p,f} s_b.$$

Число степеней свободы $f = m - 2$. Вследствие неизбежной погрешности при определении параметров a и b необходимо рассматривать Y_k для одного заданного x_k так же, как случайную величину. Интервал для вычисленного значения Y_k :

$$\Delta Y_k = t_{p,f} \sqrt{V_0 \left[\frac{1}{m} + \frac{m(x_k - \bar{x})^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} \right]}.$$

Заметим, что доверительный интервал при этом зависит от разности $(x_k - \bar{x})$ и становится тем больше, чем дальше лежит x_k от среднего $\bar{x}$.

Прежде чем обрабатывать данные с применением методов 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 следующем. Рассчитывают $Q_{\text{эксп}}$, равное отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата на размах варьирования, т. е. разности наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности. Полученное $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с критическим значением $Q_{\text{крит}}$ при доверительной вероятности 0,90 (табл. 2.4). Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, то выпадающий результат является промахом, его отбрасывают; если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, то исключить результат нельзя — он принадлежит выборочной совокупности.

Таблица 2.4. Значения Q -критерия (доверительная вероятность 0,90)

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

Пример 1. 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 величину 3,2?

Оценки $Q_{\text{эсп}}$:

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

Из табл. 2.4 находим $Q_{\text{крит}} = 0,56$. Так как $Q_{\text{эсп}} > Q_{\text{крит}}$, то результат следует исключить.

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

Пример 2. По данным примера 1 найти доверительный интервал определения циркония.

После исключения промаха в примере 1 имеем (мкг): 2,4; 2,7; 2,5; 2,6; 2,5. Рассчитываем среднее $\bar{x} = \frac{2,4 + 2,7 + 2,5 + 2,6 + 2,5}{5} = \frac{12,7}{5} = 2,54$ 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 $2,54 \pm \frac{2,78 \cdot 0,11}{\sqrt{5}} = (2,5 \pm 0,1)$ мкг.

С применением методов математической статистики возможно 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 двух выборочных совокупностей. Это могут быть результаты химического анализа одного и того же объекта, полученные двумя разными методами, в двух разных лабораториях, различными химиками-аналитиками и т. д.

Сравним две дисперсии при помощи F -распределения (распределение Фишера). 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 $F_{\text{эсп}}$ равное отношению большей дисперсии к меньшей

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

Полученное значение $F_{\text{эсп}}$ сравнивают с табличным (табл. 2.5) при числе степеней свободы f_1 , f_2 . Заметим, что в таблицах число степеней свободы большей дисперсии приводится в горизонтальном ряду, меньшей — в вертикальном и что $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$. Если $F_{\text{эсп}} > F_{\text{табл}}$ 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 $F_{\text{эсп}} < F_{\text{табл}}$, 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.

Таблица 2.5. Значения F для уровня значимости $p = 0,05$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
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

Если расхождение между дисперсиями незначимо, можно сравнить средние $\bar{x}$ 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 аналити-

ками и т. д. Для решения поставленной задачи используют t -распределение. Рассчитывают среднее взвешенное двух дисперсий

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

и

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

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

Пример 3. 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 $V_x = 0,000170$ и $V_z = 0,000125$, $F_{\text{эсп}} = 1,36$; $F_{\text{табл}} = 9,1$ при $f_1 = 4$, $f_2 = 3$; $p = 0,05$; $F_{\text{эсп}} < F_{\text{табл}}$. Следовательно, воспроизводимость результатов определения меди спектрофотометрическим и полярографическим методами одинакова.

Для сравнения средних рассчитываем $\bar{s}^2 = 0,00014$ и $t_{\text{эсп}} = 1,86$. Так как $t_{\text{эсп}} < t_{\text{табл}}$ ($1,86 < 3,50$) при числе степеней свободы $f = 7$ и $p = 0,01$, то расхождение между средними 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 $c_{\text{min},P}$ — 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 минимальное количество m_{min} (или концентрацию c_{min}) компонента, которое может быть обнаружено 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 «переоткрытия или недооткрытия» компонента.

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

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

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

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

Отметим, что минимально обнаруживаемый аналитический сигнал, а следовательно, и предел обнаружения определяется 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 значений определяемых содержаний, предусмотренная данной методикой и ограниченная нижней и верхней границами определяемых содержаний. **Верхняя граница** (m_b, c_b) — наибольшее значение количества или концентрации компонента, определяемое по данной методике. Оно ограничено, как правило, изученным интервалом либо возможностью измерения аналитического сигнала с достаточной точностью. Так, например, интенсивность почернения фотопластины или скорость процесса могут быть настолько велики, что их уже трудно измерить с необходимой точностью.

Аналитика обычно больше интересуется **нижней границей** определяемых содержаний (m_n, c_n) — наименьшее содержание компонента, определяемого по данной методике. В области низких содержаний значение s , всегда увеличивается с уменьшением содержания (рис. 2.10), а точность результа-

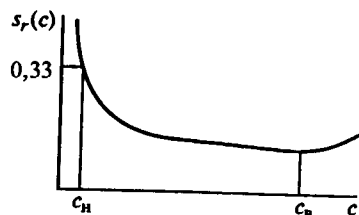


Рис. 2.10. Зависимость относительного стандартного отклонения результатов анализа от концентрации определяемого компонента

тов анализа, соответственно, ухудшается. Как правило, за нижнюю границу определяемых содержаний принимают то минимальное количество или концентрацию, которые можно определить с $s_r \leq 0,33$. 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 от 2 до 10.

Вопросы

1. Перечислите метрологические характеристики методов и методик химического анализа.
2. Укажите эквивалент, фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента в следующих реакциях:

$$\begin{aligned} \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH} &\rightleftharpoons \text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{KOH} &\rightleftharpoons \text{K}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{KOH} &\rightleftharpoons \text{K}_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KOH} &\rightleftharpoons \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{HCl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 &\rightleftharpoons \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{RCOOH} + \text{Ba}(\text{OH})_2 &\rightleftharpoons \text{Ba}(\text{RCOO})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \\ 2\text{KCN} + \text{AgNO}_3 &\rightleftharpoons \text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{KNO}_3 \\ \text{CuSO}_4 + 2\text{KI} &\rightleftharpoons \text{CuI} + \frac{1}{2}\text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 \\ 2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 &\rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \\ 4\text{KMnO}_4 + 5\text{As}_2\text{O}_3 + 12\text{HCl} &\rightleftharpoons 4\text{KCl} + 4\text{MnCl}_2 + 5\text{As}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O} \\ \text{FeCl}_3 + \text{TiCl}_3 &\rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + \text{TiCl}_4 \\ \text{SnCl}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{HCl} &\rightleftharpoons \text{SnCl}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$
- 3*. Приведите 5—7 примеров аналитических сигналов, измерение которых лежит в основе методов химического анализа.
4. Какие факторы, влияющие на величину аналитического сигнала, учитывают при проведении контрольного опыта?
5. Какой метод расчета содержания компонента следует использовать, если:
 - а) функция аналитический сигнал — содержание 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 таблицы 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?

Глава 3. Отбор и подготовка пробы к анализу

Химический анализ чаще всего начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Следует отметить, что все стадии анализа связаны между собой. Так, тщательно измеренный аналитический сигнал не дает правильной информации о содержании определяемого компонента, если неправильно проведен отбор или подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к химическому анализу лимитирует надежность и, в целом, качество получаемых результатов, а также трудоемкость и длительность аналитического цикла.

Погрешность при отборе и подготовке пробы часто определяет общую погрешность определения компонента и делает бессмысленным использование высокоточных методов и методик. В свою очередь отбор и подготовка пробы зависят не только от природы анализируемого объекта, но и от поставленной задачи и выбранного способа измерения аналитического сигнала. Приемы и порядок отбора пробы и ее подготовки настолько важны при проведении массового химического анализа, что обычно предписываются Государственным стандартом (ГОСТ).

3.1. Отбор пробы

Для проведения анализа, как правило, берут так называемую представительную (среднюю) пробу. Это *небольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта*. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы. Генеральная (называемая иногда первичной, большой или грубой) проба отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она достаточно большая — обычно 1—50 кг, для некоторых объектов (например, руды) составляет иногда 0,5—5 т.

Из генеральной пробы путем ее сокращения отбирают лабораторную пробу (обычно от 25 г до 1 кг). Одну часть лабораторной пробы используют для предварительных исследований, другую — сохраняют для возможных в будущем арбитражных анализов, третью — используют непосредственно для анализа (анализируемая проба). В случае необходимости пробу измельчают и усредняют. В анализируемой пробе проводят несколько определений компонента: из отдельных навесок 10—1000 мг (если анализируемый объект —

твердое вещество) или *аликвот* (если анализируемый объект — жидкость или газ). Содержание определяемого компонента в анализируемой пробе должно отражать среднее содержание этого компонента во всем исследуемом объекте, т. е. анализируемая проба должна быть представительной. Насколько это важно, можно показать на следующих примерах. Так, при массе анализируемой пробы 1—10 г оценивается среднее содержание определяемого компонента в генеральной пробе массой в несколько тонн и в конечном счете, например, запас компонента в месторождении. Определение содержания физиологически активного компонента в анализируемой пробе из одной или нескольких таблеток дает основание для оценки эффективности всей партии лекарственного препарата. Эти примеры показывают необходимость правильного отбора пробы. Напомним, что погрешность в отборе пробы часто определяет общую погрешность химического анализа и, не оценив погрешности на этой стадии, нельзя говорить о правильности определения компонента в анализируемом объекте.

Чем больше материала отобрано для пробы, тем она представительнее. Однако с очень большой пробой трудно работать, это увеличивает время анализа и расходы на него. Таким образом, отбирать пробу нужно так, чтобы она была представительной и не очень большой.

Способы отбора пробы и ее величина прежде всего определяются физическими и химическими свойствами анализируемого объекта. При отборе пробы нужно учитывать: 1) агрегатное состояние анализируемого объекта (способы отбора пробы различны для газов, жидкостей и твердых веществ); 2) неоднородность анализируемого материала и размер частиц, с которых начинается неоднородность (чем однороднее вещество, тем проще отобрать пробу); 3) требуемую точность оценки содержания компонента во всей массе анализируемого объекта в зависимости от задачи анализа и природы исследуемого объекта (так, при определении физиологически активного компонента в лекарстве требуется большая точность, чем при определении содержания компонента в руде для оценки рентабельности месторождения).

Один из факторов, который нужно учитывать при выборе способа отбора пробы, — возможность изменения состава объекта и содержания определяемого компонента во времени. Например, переменный состав воды в реке, колебания состава дымовых газов промышленного предприятия, изменение концентрации компонентов в пищевых продуктах и т. д.

Рассмотрим подробнее отбор пробы газов, жидкостей и твердых веществ.

Отбор пробы газов. Степень однородности газов и смесей газов велика: неоднородность наблюдается на молекулярном уровне. Поэтому генеральная проба может быть относительно небольшой и отбор пробы обычно не представляет трудностей. Пробу газа отбирают, измеряя его объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной

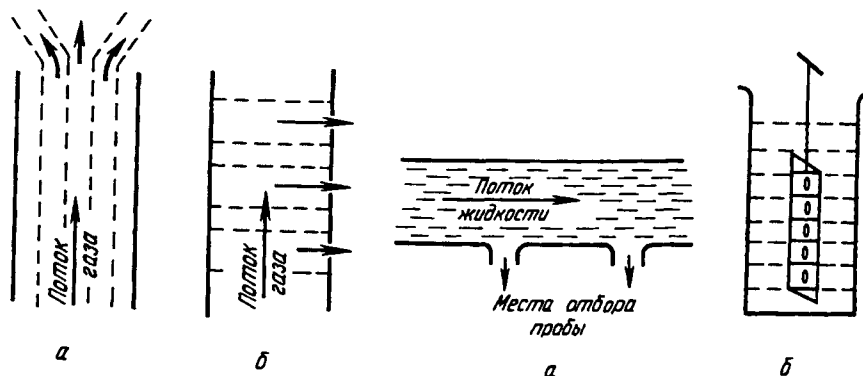


Рис. 3.1. Отбор пробы газа в потоке: а — метод продольных струй; б — метод поперечных сечений (стрелками показаны места отбора проб)

жидкостью, часто конденсируют газ в ловушках разного типа при низких температурах. По-разному отбирают пробу газа из замкнутой емкости и из потока. В замкнутой емкости (например, цех предприятия, рабочая комната и т. д.) пробу газа отбирают в разных точках, в зависимости от задачи объемы газа смешивают или анализируют отдельно каждую пробу. При отборе пробы из потока газа обычно используют *метод продольных струй* и *метод поперечных сечений*. Метод продольных струй применяют, когда состав газа вдоль потока не меняется. В этом случае поток делят на ряд струй вдоль потока и пробы газа отбирают в струях через одну (рис. 3.1, а). Если состав газа вдоль потока меняется, то пробы берут на определенных расстояниях (часто через специальные отверстия в трубах) вдоль потока (рис. 3.1, б).

Так как состав анализируемых газов часто меняется во времени (например, в зависимости от графика работы предприятий, состояния атмосферы, температуры в помещениях и т. д.), то в зависимости от требуемой информации пробы усредняют или анализируют отдельно объемы газов, отобранные в разное время.

Отбор пробы жидкостей. Способы отбора гомогенных и гетерогенных жидкостей различны.

Гомогенные жидкости, как и газы, отличаются высокой степенью однородности, поэтому способы отбора пробы относительно просты. Смеси таких жидкостей, как правило, хорошо перемешиваются и также гомогенны. Пробу гомогенной жидкости отбирают при помощи пипеток, бюреток и мерных колб. Отбор пробы из общей емкости проводят после тщательного перемешивания.

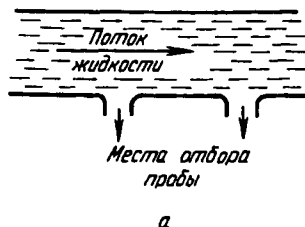


Рис. 3.2. Отбор пробы: а — жидкости в потоке; б — гетерогенной жидкости пробоотборником с изолированными ячейками

Это важно, так как в поверхностном слое жидкости могут проходить различные химические реакции, меняющие состав образца. Если по какой-либо причине (например, из-за большого объема) жидкость нельзя хорошо перемешать, то отбор пробы проводят на разной глубине и в разных местах емкости и, в зависимости от решаемой задачи, пробы анализируют отдельно или перемешивают.

Отбор гомогенной жидкости из потока проводят через определенные интервалы времени и в разных местах (рис. 3.2, а). Для отбора проб на разной глубине используют специальные пробоотборные устройства — батометры различной конструкции. Основная часть батометра — цилиндрический сосуд вместимостью 1—3 л, закрывающийся сверху и снизу крышками. После погружения в жидкость на заданную глубину крышки цилиндра закрывают и сосуд с пробой поднимают на поверхность. Место и время отбора жидкости выбирают в зависимости от решаемой задачи. Например, при анализе сточных вод необходимо согласовать время и место отбора пробы с технологическим процессом; учитывать прохождение сточной воды через очистные сооружения; анализировать не только воду самих стоков, но и воду водоема ниже и выше впадения в него стока, что покажет, насколько водоем загрязняется сточными водами. Существуют также правила, регламентирующие место и время отбора природных вод в реках, озерах и других водоемах.

Пробы гетерогенных жидкостей отбирают не только по объему, но и по массе. Чтобы отобрать пробу, поступают по-разному: в одних случаях жидкость гомогенизируют, в других, наоборот, добиваются полного ее расслоения. Гомогенизацию проводят, изменяя температуру, перемешивая жидкость или подвергая ее вибрации. Если гомогенизировать жидкость невозможно, то ее расслаивают и отбирают пробу каждой фазы, используя при этом специальные пробоотборники с большим числом запирающих камер (рис. 3.2, б). Так отбирают на анализ различные фракции продуктов и полупродуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Обычно пробу берут после отстаивания смеси жидкостей в чанах или цистернах.

Таким образом, в зависимости от природы жидкости и решаемой задачи при анализе может меняться способ и время отбора пробы, ее размер. Заметим, что размер генеральной пробы жидкости, хотя и меняется в известных пределах, но все же обычно невелик и не превышает нескольких литров или килограммов:

Вещество.....	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ O	Моторный бензин
Генеральная проба.....	1,0 кг	1,0 кг	0,1 кг	2—5 л	2 л

Отбор пробы твердых веществ. При отборе генеральной, лабораторной и анализируемой пробы твердых веществ прежде всего возникает вопрос о *размере пробы*, который должен обеспечивать ее представительность. Оптимальная масса пробы обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, с которых начинается неоднородность, и требованиями к точности анализа. Зависимость массы представительной пробы от размера (диаметра, d) неоднородных частиц проиллюстрирована ниже:

d , мм	40—50	25	10	5	3	2	1
Q , кг	50—3·10 ³	10—700	2—100	0,5—25	0,2—10	0,1—5	0,02—1

Для расчета оптимальной массы представительной пробы существует несколько приемов. Часто используют приближенную формулу Ричердса—Чеччота:

$$Q = Kd^2,$$

где Q — масса пробы, обеспечивающая ее представительность, кг; d — наибольший диаметр неоднородных частиц, мм; K — эмпирический коэффициент пропорциональности, характеризующий степень неоднородности распределения определяемого компонента в материале, он меняется в пределах 0,02—1.

В более точных расчетах используют формулу Бенедетти—Пихлера:

$$s_r = \sqrt{\left(\frac{1}{P_A}\right)\left(\frac{\rho_A}{\rho}\right)\left(\frac{1}{N}\right)\sqrt{\frac{1}{\omega}}}, \quad (3.1)$$

где s_r — относительное стандартное отклонение, характеризующее погрешность отбора пробы; P_A — доля фазы, содержащей определяемый компонент A во всей массе анализируемого объекта; ρ и ρ_A — плотность материала анализируемого объекта и фазы, содержащей определяемый компонент A , г/см³; ω — оптимальная масса пробы, г; N — число частиц на 1 г материала пробы с наибольшим диаметром частиц d (мм) и плотностью ρ (N в этом случае оценивают по номограмме, рассчитанной для частиц сферической формы, рис. 3.3).

Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны для веществ, находящихся в виде целого (слиток, стержни, прутья и т. д.) или сыпучего продукта. При пробоотборе от целого твердого объекта необходимо учитывать, что он может быть неоднороден. Например, состав массы отливки отличен от состава ее поверхности вследствие постепенного остывания металла. Так, при затвердевании чугуна его примеси оттесняются внутрь; неравномерно распределяются в слитках стали углерод, сера, фосфор. Процесс расслаивания в слитках металлов и сплавов называют *ликвацией*. Учитывая

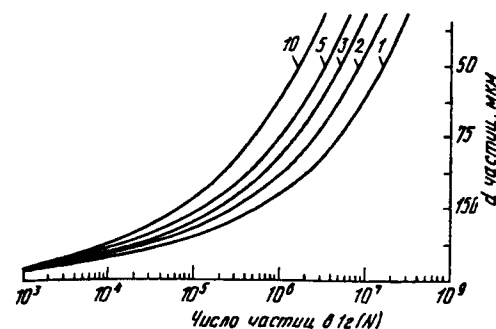


Рис. 3.3. Приближенное соотношение между N и d при плотности анализируемого вещества 1, 2, 3, 5 и 10 г/см³

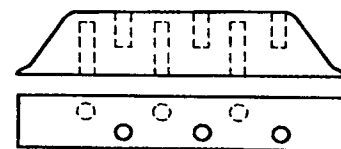


Рис. 3.4. Отбор средней пробы металла или сплава высверливанием

возможную неоднородность целого анализируемого объекта, при отборе пробы его либо дробят, если вещества хрупкие, либо распиливают через равные промежутки, либо высверливают в разных местах слитка (рис. 3.4).

Отбор пробы сыпучих продуктов тем труднее, чем неоднороднее анализируемый объект: в пробе должны быть представлены куски разного размера, полно отражающие состав образца. При отборе пробы сыпучих продуктов массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине, используя при этом специальные шупы-пробоотборники. Если материал объекта транспортируется, то пробу отбирают с транспортера или желоба через равные промежутки времени, при другом способе транспортировки берут на анализ, например, каждую десятую лопату, тачку и т. д.

После отбора генеральной (или лабораторной) пробы твердого вещества осуществляют процесс *гомогенизации*, включающий операции измельчения (дробления) и просеивания. Пробы, содержащие крупные куски, разбивают в дробильных машинах и мельницах разного типа, пробы, содержащие меньшие куски, измельчают в шаровых мельницах и специальных ступках из закаленной инструментальной стали, состоящих из плиты — основания, закрепляющего кольца и пестика (ступки Абиha или Платтнера). Для тонкого измельчения используют фарфоровые, агатовые, яшмовые и кварцевые ступки с пестиками из такого же материала.

Так как в процессе дробления куски разного размера растираются по-разному (мягкие материалы измельчаются гораздо быстрее, чем твердые), то возможны потери в виде пыли, приводящие к изменению состава пробы. Чтобы избежать этого, в процессе измельчения периодически делят крупные и мелкие частицы просеиванием, и крупные частицы растирают отдельно.

Операции измельчения и просеивания чередуют до тех пор, пока не получат достаточно растертую однородную пробу.

Следующий этап отбора пробы — усреднение, включающее операции перемешивания и сокращения пробы. Перемешивание проводят механически в емкостях (ящики, коробки и т. д.), перекачиванием из угла в угол на различных плоскостях (брезентовые полотнища, листы бумаги и т. д.), перемешиванием методом конуса и кольца (рис. 3.5, а). Малые по объему пробы хорошо перемешиваются при растирании в шаровых мельницах.

Сокращение пробы проводят различными способами (рис. 3.5, б, в, г). Этот процесс, как правило, многостадийный, включающий повторное перемешивание и деление. Степень сокращения может быть определена заранее на основании расчета величины генеральной и анализируемой проб, которые получают в результате последовательного уменьшения объема анализируемого объекта.

Потери и загрязнения при пробоотборе. Хранение пробы. В процессе отбора и хранения пробы возможны потери определяемых компонентов, внесение загрязнений, изменение химического состава. Все это приводит к увеличению общей погрешности анализа.

Потери в виде пыли при измельчении твердых образцов горных пород могут составлять до 3% массы объекта. Если состав пылевой фракции

отличается от состава образца, то это приводит к неправильному определению содержания компонентов. Потери в виде пыли можно в заметной степени уменьшить просеиванием пробы при измельчении.

Другой возможный источник ошибок при отборе и хранении пробы — потеря летучих продуктов вследствие изменения температурного режима при хранении или разогрева при измельчении твердых образцов. Так, при измельчении горных пород, руд и минералов наблюдаются заметные потери таких летучих компонентов, как вода, ртуть, сера, таллий. При изменении температуры особенно велики потери летучих органических соединений, определяемых в различных природных и промышленных объектах.

Большими могут быть также потери вследствие адсорбции определяемого компонента на поверхностях емкостей для отбора и хранения пробы.

В процессе отбора (особенно измельчения) и хранения пробы в массе образца (прежде всего на поверхности) могут проходить химические реакции, меняющие состав анализируемого объекта. Обычно это взаимодействие с компонентами атмосферы, окислительно-восстановительные реакции и др. Так, известно, что концентрация пестицидов в растениях, почве и т. п. со временем значительно понижается, что обусловлено прежде всего химическими превращениями пестицидов. При анализе геологических образцов в процессе пробоотбора наблюдаются заметные потери определяемых компонентов вследствие окисления [сера, рений, железо (II)] или восстановления (ртуть). Потери ртути в пробе, если не принять особых мер предосторожности, могут достигать 60%.

В процессе отбора и хранения пробы возможно изменение ее состава из-за загрязнения компонентами, поступающими из материала пробоотборников, приспособлений для измельчения, емкостей для хранения пробы, воздуха лабораторных помещений и т. д. Погрешности, обусловленные внешними загрязнениями, особенно велики при определении следовых количеств компонентов. Вот почему при растирании образцов используют ступки из особо твердых материалов (агат или кварц) и хранят пробы в посуде из особых сортов стекла или полиэтилена. Например, пробы воды для определения кремния отбирают только в полиэтиленовые бутылки; при определении органических соединений, наоборот, предпочтительнее посуда из стекла.

Таким образом, учитывая источники возможных потерь и загрязнений при отборе пробы, следует строго регламентировать методику пробоотбора: число и последовательность операций измельчения и просеивания, температурный режим, время растирания и контакта с атмосферой, материал пробоотборников и измельчающих устройств, способы очистки и т. д.

Особо рассматривают вопрос о хранении и консервации пробы. Допустимый промежуток времени между отбором и анализом зависит от состава пробы, природы определяемых компонентов и условий хране-

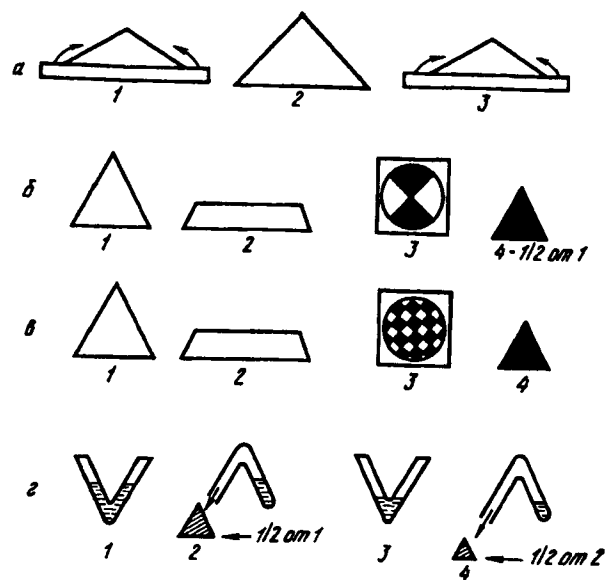


Рис. 3.5. Перемешивание и сокращение пробы: а — метод конуса и кольца; б — квартование; в — шахматный способ отбора; г — механический делитель

ния пробы. Некоторые определяемые вещества устойчивы длительное время и не требуют особых условий хранения. Чем больше вероятность изменения содержания определяемых компонентов, тем скорее должен быть проведен анализ; если невозможно провести анализ сразу после отбора, то пробу консервируют (резкое охлаждение, изменение pH среды, добавление стабилизирующих веществ). В отдельных случаях для сохранения определяемого компонента его экстрагируют органическими растворителями или сорбируют на различных твердых веществах. Например, для получения достоверных результатов пробы природной воды анализируют обычно в течение 1—2 ч после отбора. Пробы можно стабилизировать на несколько часов охлаждением до 0 °C и на несколько месяцев резким охлаждением до -20 °C. Для консервирования определяемых компонентов добавляют разные консерванты, чаще всего это кислоты и вещества, образующие комплексные соединения.

Хранят пробы в условиях, гарантирующих постоянство ее состава в отношении тех компонентов, которые предполагается определить, при этом учитывают комплекс условий (температура, освещенность, материал посуды и т. д.); однако в ряде случаев до сих пор не найдено удовлетворительного способа хранения пробы.

Если нет необходимости проводить химический анализ в стационарной лаборатории (не требуется сложная пробоподготовка или уникальное оборудование), то его проводят «на месте». При этом используют передвижные лаборатории (на автомобилях, катерах и т. п.), переносные анализаторы, тест-устройства и химические сенсоры. Все это позволяет избежать транспортировки и необходимости хранения и консервации проб.

3.2. Подготовка пробы к анализу

Подготовка пробы — важный этап проведения химических анализов. При подготовке пробы к анализу можно выделить три основные стадии: 1) высушивание; 2) разложение (чаще с переводением пробы в раствор); 3) устранение влияния мешающих компонентов; 4) перевод пробы в форму, требующуюся для метода определения. В зависимости от цели анализа, природы объекта и выбранного метода могут быть использованы различные модификации и комбинации этих стадий. Для правильного проведения химического анализа роль подготовки пробы настолько велика, что химик-аналитик должен каждый раз оценить необходимость включения указанных стадий в схему анализа, установить условия проведения этих стадий и оценить возможные погрешности на каждой из них.

В данном разделе будут рассмотрены первая и вторая стадии пробоподготовки. Третья стадия описана в гл. 7. О том, какая форма пробы наиболее

удобна для того или иного метода определения, говорится при описании этих методов (гл. 9—16).

Вода в пробах. Высушивание образцов. Анализируемый образец содержит, как правило, переменное количество воды. Это может быть химически несвязанная вода, например, *адсорбированная* на поверхности пробы твердого вещества; *сорбированная* щелями и капиллярами аморфных веществ (цеолит, крахмал, белок); *окклюдирующая* полостями минералов, руд, горных пород. Такая вода присутствует в пробе как загрязнение из атмосферы или раствора, в котором формировалось анализируемое вещество. Количество воды может меняться в зависимости от температуры и влажности окружающей среды, способа отбора, приемов и степени измельчения твердого вещества, времени и способа его хранения и т. п. Например, при измельчении и хранении базальта содержание в нем адсорбированной воды может увеличиваться от 0,2 до 2%. Количество же сорбированной воды в таких аморфных веществах, как силикагель, уголь растительного и животного происхождения, может составлять 20% от массы образца.

Анализируемый объект может также содержать химически связанную воду, т. е. являющуюся неотъемлемой частью молекулярной или кристаллической структуры твердого вещества. Это может быть *кристаллизационная* (например, в соединениях $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или *конституционная* вода, выделяющаяся в результате разложения вещества при нагревании ($\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{KHSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$). Часть химически связанной воды может теряться в процессе отбора и хранения пробы. Например, при измельчении $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вследствие разогрева пробы при растирании содержание воды может уменьшиться от 20 до 5%.

Для правильного установления состава объекта и получения воспроизводимых результатов необходимо *удалить влагу из образца, высушить его до постоянной массы или определить содержание воды*, так как результат анализа следует пересчитать на постоянную массу. Чаще всего анализируемый образец высушивают на воздухе или в сушильных шкафах при относительно высокой температуре (105—120 °C). Получить воздушно-сухую массу образца можно лишь для таких негигроскопичных веществ, как металлы, сплавы, некоторые виды стекол и минералов. В отдельных случаях пробы высушивают в эксикаторах над влагопоглощающими веществами (хлорид кальция, фосфорный ангидрид, перхлорат магния, драйерит $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Длительность и температуру высушивания образца, зависящие от его природы, устанавливают заранее экспериментально (например, методом термogrавиметрии). Если какие-либо особые указания на этот счет в методике отсутствуют, образцы сушат в сушильных шкафах при 110 °C в течение 1—2 ч.

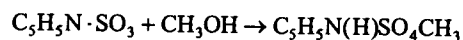
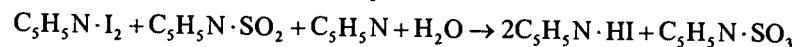
Иногда, особенно при сушке сложных объектов (пищевые продукты, растения, ряд геологических образцов и т. п.), используют вакуумную сушку или микроволновое излучение, что часто сокращает время сушки от часов до минут.

Содержание определяемого компонента рассчитывают обычно, исходя из навески высушенного при определенных условиях образца. Если нужно установить состав первоначально отобранного материала, то следует определить массу, потерянную при высушивании.

Если полностью удалить воду из пробы или высушить пробу до постоянной массы не удастся, то воду определяют в нескольких пробах, отобранных для анализа на другие компоненты.

Известно большое число методов определения воды. Так, воду определяют гравиметрически косвенным или прямым методом (см. гл. 9). В косвенном методе о содержании воды судят по потере массы анализируемой пробы при ее высушивании или прокаливании. Этот метод часто не дает правильных результатов, что связано с трудностью определения температуры, необходимой для полного выделения воды, и потерей с водой летучих компонентов образца. Прямой гравиметрический метод основан на поглощении выделившейся из образца воды подходящим поглотителем, чаще всего безводным перхлоратом магния. О содержании воды судят по увеличению массы предварительно взвешенного поглотителя. Часто для определения воды применяют титриметрический метод с использованием реагента Фишера.

Компоненты, входящие в состав реагента Фишера (иод, диоксид серы, пиридин и метанол), обуславливают протекание реакций:



Избыток метанола необходим для подавления побочной реакции пиридинового комплекса триоксида серы с водой. Конечную точку титрования устанавливают по появлению коричневой окраски, обусловленной избытком пиридинового комплекса иода, входящего в состав титранта. Описанный метод применим для определения воды во многих органических веществах. Если образец полностью растворим в метаноле, то возможно быстрое прямое титрование. В отдельных случаях применяют предварительную экстракцию воды безводным метанолом или другим органическим растворителем. Метод имеет ограничения: реагент Фишера неустойчив во времени; многие вещества, взаимодействующие с компонентами реагента, мешают определению и т. п.

Для определения воды часто используют и такие методы, как газожидкостная хроматография и ИК-спектроскопия.

Разложение образцов. Переведение пробы в раствор. Существуют методы анализа (например, некоторые спектроскопические или ядерно-физические), в которых для измерения аналитического сигнала используют анализируемые пробы, в том числе и твердые объекты, без предварительного разложения: в виде гомогенных образцов, порошков, таблеток, полученных

прессованием, и т. п. Для многих других методов анализа требуется предварительное переведение определяемого компонента в раствор.

В основе современных методов подготовки пробы лежит использование высоко активных реагентов, повышенных давления и температуры, катализа, излучений разного типа (ультразвукового, микроволнового и т. п.). Выбор способа разложения пробы и переведения ее компонентов в раствор зависят от нескольких факторов, которые необходимо учитывать при обосновании схемы химического анализа. Прежде всего обращают внимание на неорганическую или органическую природу основы (матрицы) объекта, химический состав образца, химические свойства определяемых компонентов.

Так, при определении одного и того же элемента (например, кобальта, цинка, железа) в крови, пищевых продуктах или сплавах и минералах способ разложения образцов определяется соответственно органической или неорганической природой объекта. Разложение и перевод в раствор проб силикатов проводят в зависимости от определяющего их состав соотношения MeO/SiO_2 . Если в составе силиката преобладают оксиды металлов, то пробу растворяют в кислотах, если — оксид кремния, то проводят сплавление или спекание. При определении в силикате содержания железа, титана, алюминия пробу сплавляют со щелочными плавнями; при определении суммы щелочных металлов спекают с CaO и $CaCO_3$.

Способ разложения пробы и переведения ее в раствор определяется также целью анализа. Так, по-разному проводят пробоподготовку при элементном и функциональном анализе органических соединений; при определении общего содержания какого-то элемента (железо, хром) и его форм в различной степени окисления [железо (II) и (III), хром (III) и (VI)], а также основных компонентов образца и примесей в нем и т. д.

Способ разложения и переведения пробы в раствор во многом определяется выбранным аналитическим методом. Например, пробоподготовка при определении органических соединений в биологических объектах хроматографическими и спектрофотометрическими методами различается.

Выбрав способ разложения пробы, необходимо оценить источники всех возможных погрешностей на этой стадии анализа. Наиболее типичные ошибки обусловлены потерей летучих компонентов при использовании высоких температур; загрязнением из материалов посуды и приспособлений для разложения проб; наличием мешающих проведению анализа примесей в реактивах и растворителях, используемых при разложении образцов.

Способы разложения издавна делят на «сухие» и «мокрые»: к первым относят термическое разложение, сплавление и спекание с различными веществами (соли, оксиды, щелочи и их смеси); ко вторым — растворение анализируемой пробы в различных растворителях, преимущественно в кислотах и их смесях.

Растворение. В идеальном случае растворитель должен растворять пробу быстро, в достаточно мягких условиях и не мешать на последующих стадиях анализа.

Лучший растворитель — вода. Многие неорганические соли (особенно соли щелочных металлов, аммония и магния) и некоторые органические соединения (низшие и многоатомные спирты, аминокислоты, гидрохлориды аминов, соли щелочных металлов органических кислот, мочевины и т. п.) легко растворяются в воде. Иногда в воду добавляют немного кислоты для предотвращения гидролиза и частичного осаждения некоторых катионов металлов. В отдельных случаях для растворения органических веществ используют смесь воды и смешивающегося с ней органического растворителя (например, смесь воды и этанола).

Для растворения органических соединений применяют органические растворители. Как правило, это спирты, хлорированные углеводороды, кетоны, амиды кислот. Так, для растворения полимерных материалов разного типа используют диметилформамид, диметилацетамид, метилизобутилкетон, циклогексанон, метанол.

При «мокром» способе разложения пробы часто применяют различные кислоты и их смеси при нагревании. При этом в пробу не вводятся посторонние катионы; а сами кислоты сравнительно легко удаляются из сферы реакции при нагревании. Кислоты в зависимости от их природы и концентрации могут проявлять окислительные (конц. HNO_3 и H_2SO_4) или комплексообразующие свойства (HF и H_3PO_4). Иногда к кислотам добавляют H_2O_2 , органические оксикислоты и т. п. Наиболее часто используемые для растворения кислоты и их смеси представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Кислоты и их смеси, используемые при растворении

Кислота	Растворяемый объект	Примечание
HCl	Металлы, оксиды металлов, железные руды, карбонаты, органические амины	Кислота улетучивается при нагревании
HF	Силикатные горные породы и минералы, стекла, керамика	1. Кислота удаляется при нагревании с H_2SO_4 2. Устраняется кремний в виде SiF_4 3. Избыток кислоты мешает, так как образуются комплексные и малорастворимые соединения с некоторыми металлами

Кислота	Растворяемый объект	Примечание
HNO_3 (конц.)	Металлы (кроме Au , Pt , Cr , Al), сплавы, сульфиды, арсениды, органические соединения	Окислитель
H_2SO_4 (конц.)	Металлы (сурьма, олово), оксиды металлов, арсениды, ферротитан, органические соединения	Окислитель, возможно разрушение стекла посуды
HClO_4 (конц.)	Сплавы железа, нержавеющая сталь	Сильный окислитель, взрывоопасен!
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Большинство неорганических веществ, органические соединения	Используют смесь HNO_3 и H_2SO_4 переменного соотношения
$\text{HF} + \text{HNO}_3$	Сплавы вольфрама, молибдена, тантала, циркония, силикаты, ферромолибден	Образуются фторидные комплексные соединения
$\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	Сплавы многих редких металлов, природные фосфаты, керамические материалы	1. Смесь кислот часто используют в автоклавах 2. В присутствии H_3BO_3 заметно ускоряются многие процессы растворения
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1, царская водка)	Металлы (Au , Pt , Pd), сплавы, сульфидные руды, органические соединения	Сильные окислительные свойства
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Ферросплавы, железные руды	Связывание $\text{Fe}(\text{III})$ в фосфатные комплексы
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2$	Металлы (индий, сурьма), некоторые органические соединения	

Источниками загрязнений при растворении в кислотах могут быть примеси в используемых реагентах или частичное растворение материала посуды. Поэтому для растворения применяют кислоты высокой степени очистки и подбирают сосуды из соответствующего материала. Например, растворение в HF ведут в чашках и стаканчиках из платины, фторопласта (политет-

рафторэтилен), стеклоуглерода. При растворении в кислотах возможны также механические потери при вскипании и разбрызгивании, потери летучих (H_2S , SO_2 , CO_2 , GeCl_4 , SbCl_3 , SnCl_4 и т. п.) или труднорастворимых веществ (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и т. п.).

Растворы гидроксидов, карбонатов щелочных металлов или аммиака применяют значительно реже, чем кислоты. Эти соединения используют для перевода в раствор анионов; при этом многие неорганические катионы и органические соединения, входящие в состав образца, остаются в осадке. Гидроксид натрия (или калия) растворяет некоторые металлы (алюминий) и оксиды кислотного характера (WO_3 , MoO_3 , GeO_2 , V_2O_5).

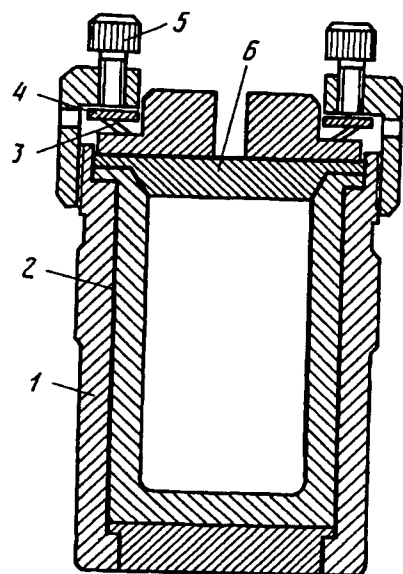


Рис. 3.6. Схема автоклава для разложения веществ кислотами:

1 — корпус; 2 — политетрафторэтиленовая чашка; 3 — пружина; 4 — кольцо; 5 — винт для регулирования давления; 6 — крышка

«Сухой способ» разложения. Выбор «сухого способа» разложения (сплавление, спекание и термическое разложение) определяется задачей анализа и природой объекта. «Сухой способ» используют тогда, когда «мокрый» способ не дает удовлетворительных результатов. Сухой способ менее предпочтителен, чем растворение в кислотах, поскольку возрастает вероятность и величина погрешностей, особенно при сплавлении. Это связа-

Растворение проб часто проводят в автоклавах (рис. 3.6), что имеет определенные преимущества: обеспечивается разложение веществ, не взаимодействующих с реагентами при обычных температуре и давлении; уменьшается количество расходуемых реагентов; увеличивается скорость разложения; удастся избежать потерь летучих продуктов реакции, за исключением газов, после охлаждения автоклава и его разгерметизации.

Для ускорения разложения кислотами иногда используют катализаторы. Так, окисление органических материалов концентрированной серной кислотой ускоряется в присутствии CuSO_4 , HgSO_4 и H_2SeO_3 .

В отдельных случаях для растворения используют ферменты. Один из способов растворения высокомолекулярных соединений, например белков, — гидролиз в присутствии трипсина, папаина и других протеаз.

но, во-первых, с высокой температурой обработки образца и отсюда с большими потерями летучих веществ и разрушением материала посуды, а следовательно, загрязнениями пробы. Во-вторых, источником ошибок может служить большой (по сравнению с массой пробы) избыток разлагающих агентов. При этом происходит загрязнение анализируемого материала, а растворы после обработки сплава или спека содержат много солей, которые могут мешать определению компонентов на последующих стадиях анализа.

Термическое разложение. Это разложение пробы при нагревании, сопровождающееся образованием одного или нескольких компонентов газообразной фазы. При разложении анализируемого вещества образуются продукты, которые характеризуют состав и часто структуру исходного соединения и могут быть использованы для определения его количества.

Химическая природа и количество продуктов термического разложения зависят не только от состава и строения исходного соединения, температуры и скорости нагревания, но также от химического состава газообразной фазы, находящейся в контакте с разлагаемым веществом. Термическое разложение можно проводить как в отсутствие (*пиролиз*), так и в присутствии (*сухое озонение*) веществ, реагирующих с разлагаемым соединением.

При пиролизе органических веществ характеристические фрагменты органических соединений появляются, главным образом, в интервале 300—700 °С. При более высоких температурах увеличивается степень образования простых веществ таких, как CH_4 , CO , CO_2 , H_2O . Неорганические вещества разлагаются, как правило, при более высоких температурах 1000—1500 °С. Скорость нагрева должна быть большой: при медленном повышении температуры образовавшиеся продукты разложения могут вступать в реакции.

Пиролиз проводят в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме. Осуществляют пиролиз различными способами: прокалывают пробу в тигле или небольшой лодочке в печи; наносят образец на металлическую проволоку или спираль и нагревают их до нужной температуры; помещают вещество в вакуумированную или заполненную инертным газом стеклянную или кварцевую трубку и также нагревают ее до необходимой температуры. Помимо указанных, часто используемых способов применяют термическое разложение при облучении лазером или потоком электронов высокой энергии и нагревание смеси пробы с ферромагнитным материалом (например, порошком железа) в высокочастотном электрическом поле и т. д.

Пиролиз чаще используют при анализе органических веществ, особенно полимеров. Впервые термическое разложение этого типа было применено при анализе каучуков. Для разложения неорганических соединений пиролиз используют значительно реже, например, при разложении сульфатов с выделением O_2 и SO_2 (1350 °С), стекла (1650 °С), оксидов алюминия и редкоземельных элементов (1000 °С) и т. д.

Газообразные продукты пиролиза поглощают твердыми сорбентами или соответствующими химическими реагентами и затем определяют различными аналитическими методами, обычно методами газовой хроматографии, УФ- и ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

При термическом разложении с окислением (сухое озоление) в качестве окислителя часто используют кислород. Сожжение в кислороде применяют в основном при анализе органических соединений, а также некоторых неорганических веществ, например металлов и сульфидов. Выбор условий проведения окисления (в открытых или закрытых сосудах, в потоке кислорода или воздуха и т. д.) зависит от химической природы анализируемого вещества и последующих определений.

Простейший метод разложения проб с окислением — прокалывание на воздухе в открытых чашках или тиглях при 500—600 °С. Такой способ используют при определении неорганических компонентов в органических материалах, например примесей металлов в биомассах и пищевых продуктах. При определении элементов в виде летучих продуктов окисления, особенно при элементном анализе органических соединений, сжигают пробу в токе кислорода или воздуха. Очищенный, сухой кислород смешивают при этом с инертным газом-носителем (азот, гелий и т. д.).

При озолении в пробу иногда вводят вещества, которые ускоряют окисление, предотвращают улетучивание некоторых компонентов пробы, препятствуют взаимодействию компонентов анализируемого образца с материалом тигля, чашки или лодочки, в которых пробу сжигают. Так, в качестве катализаторов при сухом озолении используют платину, палладий, никель или V_2O_5 . Для уменьшения потерь летучих компонентов к пробе добавляют серную кислоту, иногда карбонаты или оксиды щелочных металлов.

Окисление анализируемых веществ можно проводить в закрытых стеклянных или кварцевых сосудах как при нормальном, так и при высоком (кислородные бомбы) давлении. При таком способе сухого озоления окисление проходит быстрее и полнее. Важно также, что продукты реакции поглощаются находящимся в сосуде подходящим сорбентом или раствором прежде, чем открывают реакционный сосуд. Это дает возможность избежать потерь летучих компонентов, более точно провести определение. В отдельных случаях при окислении пробы вместо или одновременно с кислородом используют другие окисляющие соединения. Так, при определении азота сжигают органическое вещество в присутствии CuO в токе CO_2 (метод Дюма).

Реже проводят термическое разложение проб с использованием восстановления водородом или аммиаком. На реакции восстановления очищенным водородом в смеси водорода с инертным газом основано определение кислорода в металлах. Этот метод разложения используют и в органическом анализе при определении галогенов, серы и азота.

Способы нагрева сосудов, в которых проводят разложение пробы, техника эксперимента, методы определения продуктов сухого озоления в этом способе термического разложения практически те же, что и при пиролизе. В последние годы для термического разложения проб используют микроволновые печи, что приводит чаще всего к значительному ускорению процесса разложения. Примеры термического разложения проб приведены в табл. 3.2.

Итак, выбор способа термического разложения определяется задачей анализа, природой разлагаемого вещества, выбранным методом определения компонентов, наличием необходимой аппаратуры.

Таблица 3.2. Термическое разложение некоторых материалов

Пробы	Способ разложения	Температура, °С	Определяемый компонент
Сульфаты	Пиролиз с выделением O_2 и SO_2	1350	Сера
Фенолформальдегидные смолы	Пиролиз	300—800	Фенолы
Поливинилхлорид	»	220—550	HCl
Мука	Сухое озоление в открытом сосуде	550	Металлы
Ткани животных	Сухое озоление в открытом сосуде с добавкой Li_2CO_3	650	Бор
Животные жиры	Сухое озоление в открытом сосуде с добавкой MgO	800	Фосфор
Стекла	Окисление в токе кислорода	1300	Сера
Органические соединения	Сухое озоление в токе воздуха в присутствии SiO_2	600—700	Галогены
Органические соединения	Сухое озоление в запаянной трубке, заполненной кислородом и содержащей медь	700	Элементный анализ, определение CO_2 , H_2O , N_2

Сплавление. Сплавление как метод разложения пробы сухим способом чаще используют при анализе неорганических веществ.

При сплавлении тонко измельченный образец перемешивают с 8—10-кратным количеством реагента (плавня) и нагревают (300—1000 °С) до получения прозрачного плава. Время плавления определяют опытным путем. В зависимости от природы разлагаемой пробы оно может изменяться от не-

скольких минут до нескольких часов. После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах.

При сплавлении используют *щелочные, кислые, окислительные плавни* (табл. 3.3). В качестве щелочных плавней часто применяют карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов и их смеси. При обработке щелочным плавнем металлические компоненты превращаются в растворимые в кислотах оксиды и соли, неметаллические — в растворимые соли щелочных металлов. Из плавней, обладающих кислыми свойствами, чаще используют пиросульфат калия, гидросульфат калия и B_2O_3 . При этом в плаве образуются сульфаты и бораты соответствующих металлов.

В качестве окислительных плавней используют щелочные плавни (Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, $NaOH$ и др.) с добавкой окисляющих веществ (KNO_3 , $NaNO_3$, $KClO_3$ и др.). Наиболее активный окислительный пламень — пероксид натрия Na_2O_2 , сплавление с которым проводят только тогда, когда сплавление с другими плавнями не дает результатов. При этом для предотвращения разрушения тиглей сплавление часто проводят в присутствии гидроксидов или карбонатов щелочных металлов.

Таблица 3.3. Плавни, наиболее часто используемые при разложении проб

Пламень	Температура плава, °C	Разлагаемые вещества	Материал тигля
Na_2CO_3	853	Силикаты, сульфаты, фосфаты	Платина
K_2CO_3	903	То же	То же
$K_2CO_3 + Na_2CO_3$	712	»	»
$Na_2B_4O_7$	1000—1100	Алломосиликаты, кислородные соединения Al, Zr, Sn, Ta, Nb, минералы РЗЭ	»
$NaOH$	321	Природные силикаты, стекла, бокситы, фториды	Никель, железо циркон
$K_2S_2O_7$	419	Оксиды металлов	Платина, кварц, фарфор
B_2O_3	577	Силикаты, оксиды металлов	Платина
Na_2O_2	495	Полиметаллические руды (хромовые, ниобиевые, вольфрамовые и т. д.), металлы, сплавы	Никель, железо, циркон

Спекание. Нагревание пробы при высоких температурах, с подходящим твердым реагентом не всегда сопровождается образованием расплава; в отдельных случаях смесь не расплавляется, а только спекается. Спекание — сложный, до конца не изученный процесс. Предполагается, что спекание основано на высоком химическом родстве компонентов пробы к введенным реагентам, диффузии и реакциях обмена.

В отдельных случаях спекание позволяет провести разложение пробы быстрее и проще, способствует уменьшению загрязнений, поскольку при этом часто используют меньший (двух- или четырехкратный) избыток реагентов и менее высокие температуры.

Спекание проводят обычно со смесью карбонатов щелочных металлов и оксидов магния, кальция или цинка. Рекомендуется использовать спекание при разложении проб силикатов, сульфидов, оксидов металлов.

Так, при разложении силикатов с целью определения в них щелочных металлов проводят спекание пробы со смесью $CaCO_3$ и NH_4Cl в соотношении 8:1 (метод Лоуренса — Смита). Сначала при слабом нагревании хлорид аммония сублимируется и диссоциирует с образованием аммиака и хлорида водорода, последний взаимодействует с $CaCO_3$ с образованием мелких частиц $CaCl_2$. При повышении температуры до 1000—1100 °C медленно выделяется CO_2 , а смесь CaO и $CaCl_2$ взаимодействует с пробой, образуя силикат кальция и хлориды щелочных металлов. Спек обрабатывают горячей водой.

После отбора и разложения пробы во многих случаях устраняют влияние мешающих компонентов (см. гл. 7 и 8).

Вопросы

1. Какие требования предъявляют к представительной пробе анализируемого вещества?
2. Чем определяется способ отбора и размер пробы?
3. Приведите примеры способов отбора пробы в потоке жидкости и газа.
4. Каковы особенности отбора пробы твердых веществ?
5. Назовите способы гомогенизации и усреднения пробы.
6. Укажите источники погрешностей при отборе пробы.
7. Каким образом можно учесть содержание воды в анализируемой пробе?
8. Какие факторы определяют способ перевода анализируемой пробы в раствор?
9. Какими свойствами должен обладать растворитель, используемый для растворения пробы?
10. Приведите примеры щелочных, кислых и окислительных плавней.
11. Какую роль играют химически активные добавки к растворителям и плавням? Приведите примеры.
12. Чем отличается пиролиз от сухого озоления?

Глава 4. Термодинамика и кинетика химических реакций и процессов

Для получения оптимального аналитического сигнала необходимо управлять реакцией или процессом, т. е. влиять на их направление, глубину протекания и скорость. Для этого нужно знать и уметь использовать законы термодинамики и кинетики. Термодинамика указывает на принципиальную возможность процесса, рассматривает только начальные и конечные состояния системы, не учитывая путь, который проходит процесс или реакция, а также их скорость. Кинетика, напротив, рассматривает механизм процесса, последовательность его стадий и их скорости, структуру 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 для протекания 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 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 положения (без математических выкладок), которые будут необходимы при изложении основ аналитической химии.

4.1. Термодинамика процессов и реакций

Все понятия термодинамики приложимы к макроскопическим системам, т. е. системам, состоящим из множества неупорядоченно движущихся частиц, совокупное поведение которых подчиняется статистическим законам. Макросистемы могут быть однородными (однородными) и гетерогенными (неоднородными). Гомогенная область любой системы составляет *фазу*. Состояние системы описывается набором среднестатистических величин, называемых параметрами или функциями состояния, — таких, как температура, давление, объем, энтальпия, энтропия и т. д. Параметры состояния бывают *интенсивными*, не зависящими от размеров системы (температура, давление,

концентрация), и *экстенсивными*, пропорциональными размерам системы (масса, объем, энтальпия, энтропия, количество вещества).

Система, в которой параметры состояния в отсутствие внешних сил не изменяются во времени неограниченно долго, называется термодинамически равновесной. Переход системы из одного равновесного состояния в другое называется *процессом*. Процесс, при котором в каждый момент времени система находится в равновесии (т. е. проходящий через бесконечно большое число равновесных состояний), называется равновесным процессом. Равновесные процессы обратимы: систему в этом случае можно вернуть в исходное состояние через те же самые 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 мы и будем использовать в дальнейшем.

В этой главе мы кратко рассмотрим основные принципы описания процессов (включая химические реакции) только для идеальных систем. Основное внимание при этом будет уделено реакциям в растворах. Раствор называется *идеальным*, если в нем энергии взаимодействия E между любыми частицами А и В, присутствующими в растворе (в том числе молекулами растворителя), одинаковы и не зависят от природы частиц: $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$. На практике идеальными можно в первом приближении считать лишь очень разбавленные растворы. Описание химических реакций в реальных системах см. в гл. 5.

4.1.1. Термодинамические функции состояния

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

Полная энергия системы складывается из внешней и внутренней энергии. *Внешняя энергия* — это суммарная кинетическая и потенциальная энергия системы как единого целого. В нее входят, например, энергия поступательного движения системы, энергия ее положения в поле тяготения и т. д. Внешняя энергия для термодинамики интереса не представляет. *Внутренняя энергия* U — это суммарная энергия 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 H , называемую *энтальпией* и определяемую как

$$H = U + pV, \quad (4.1)$$

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 и связанной.

Связанная энергия — 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 тепла. Она равна произведению двух параметров состояния системы — температуры T и энтропии S :

$$U_{\text{связ}} = TS. \quad (4.2)$$

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 (отсутствие тепловых колебаний) равна нулю.

Свободная энергия G (называемая также энергией Гиббса или свободной энергией Гиббса) — это часть энтальпии системы, которую можно превратить в немеханическую работу:

$$G = H - U_{\text{связ}} = H - TS. \quad (4.3)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

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

$$\Delta G = \sum G_{\text{продуктов}} - \sum G_{\text{исх. в-в}} = 0. \quad (4.5)$$

Величины H и G имеют размерность энергии (Дж), а S — энергии, деленной на температуру (Дж·К⁻¹). Все эти величины — экстенсивные, пропорциональные количеству вещества. На практике в химии обычно используют удельные термодинамические величины, отнесенные к 1 моль вещества. В этом случае размерность H и G — Дж·моль⁻¹, а S — 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 вещества (твердое, жидкое, газообразное, растворенное). 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 — чистый кристалл в наиболее устойчивой модификации; для жидкостей — чистая жидкость; для газов — идеальный газ при парциальном давлении 1 атм; для растворенных веществ — идеальный раствор с концентрацией 1 М.

В двух последних случаях стандартное состояние, очевидно, является гипотетическим (например, поведение любого реального раствора с концентрацией 1 М сильно отличается от идеального).

Термодинамические функции для веществ в стандартном состоянии и при стандартных условиях (стандартные термодинамические функции) обозначаются соответствующими символами с индексом 0 сверху справа: H^0 , G^0 , S^0 . Отметим, что поскольку энтальпия H по своему смыслу аналогична внутренней энергии, ее абсолютное значение измерить невозможно. Поэтому согласно общепринятой договоренности значения H^0 для простых веществ приняты равными нулю по определению.

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

Термодинамические функции для нестандартных состояний. Мы рассмотрим лишь зависимость свободной энергии G_A компонента А от его равновесной концентрации $[A]$. Для идеальных систем она имеет вид

$$G_A = G_A^0 + nRT \ln[A]. \quad (4.6)$$

Для реальных систем зависимость G_A от $[A]$, выраженная уравнением (4.6), уже не соблюдается (см. гл. 5).

4.1.2. Химическое равновесие

В состоянии равновесия в химической системе $\Delta G = 0$ [см. уравнение (4.5)]. Рассмотрим в качестве примера реакцию



Записав применительно к ней выражение (4.5) и подставив в него величины G из (4.6), получим:

$$\Delta G = (G_C + G_D) - (G_A + G_B) = (G_C^0 + cRT \ln [C] + G_D^0 + dRT \ln [D]) - (G_A^0 + aRT \ln [A] + G_B^0 + bRT \ln [B]) = 0 \quad (4.8)$$

или, после перегруппировки слагаемых,

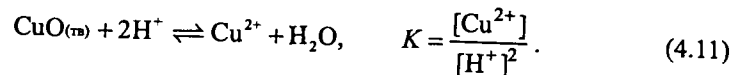
$$(G_C^0 + G_D^0) - (G_A^0 + G_B^0) = \Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (4.9)$$

Поскольку ΔG^0 — величина постоянная, то и выражение под знаком натурального логарифма в правой части выражения (4.9) — тоже величина постоянная. Она обозначается символом K и называется *константой равновесия*:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (4.10)$$

Величина этой константы 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, таковой можно считать растворитель, если раствор достаточно разбавлен), газы при давлении 1 атм. Для таких веществ, очевидно, $G = G^0$, и соответствующий сомножитель в выражение константы равновесия не входит. Пример:



Выражение константы равновесия (4.10) является математической формулировкой одного из фундаментальных химических законов, называемого законом действия масс. Он гласит: *для идеальных систем в состоянии химического равновесия отношение произведений концентраций продуктов реакции в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, к произведению концентраций исходных веществ, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе*.

В такой формулировке закон действия масс справедлив только для идеальных систем. Однако после некоторой модификации (см. гл. 5) он становится справедливым и для реальных систем.

Значение константы равновесия позволяет оценить направление и глубину протекания химической реакции. Если $K > 1$, это благоприятствует протеканию реакции в прямом направлении, если $K < 1$ — в обратном. Величина константы равновесия, в соответствии с (4.4) и (4.9), имеет энтальпийную и энтропийную составляющие:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (4.12)$$

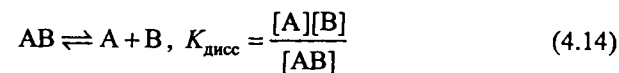
Таким образом, протеканию реакции в прямом направлении ($K > 1$, $\ln K > 0$) способствует выделение теплоты ($\Delta H^0 < 0$) и увеличение степени неупорядоченности ($\Delta S^0 > 0$) системы.

Как отмечено выше, константа равновесия зависит от температуры. Вид этой зависимости можно получить, дифференцируя уравнение (4.12) по T (считая, в первом приближении, ΔH^0 и ΔS^0 не зависящими от температуры):

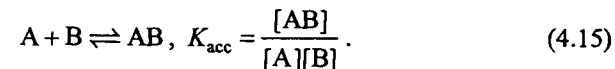
$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (4.13)$$

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

Необходимо помнить, что выражение (и величина!) константы равновесия определяется формой записи химического уравнения. Например, равновесие в растворе между частицами A , B и AB можно записать как уравнение диссоциации

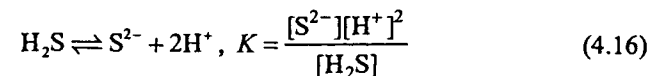


или ассоциации

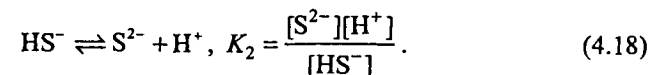
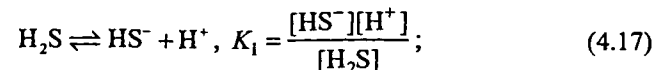


Очевидно, что $K_{\text{асс}} = 1/K_{\text{дисс}}$.

Необходимо помнить также, что запись химического уравнения отражает лишь стехиометрические соотношения между количествами частиц, участвующих в равновесии, но не реальный механизм процесса (последние вообще находятся вне компетенции термодинамики). Например, уравнение



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

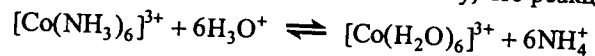


Однако форма записи константы равновесия (4.16) K абсолютно законна; при этом, как нетрудно видеть, $K = K_1 \cdot K_2$. Константы равновесий, описывающих последовательное присоединение или отщепление частиц, называют *ступенчатыми*, а равновесий, описывающих присоединение (отщепление) нескольких частиц, — *общими*.

Приведенные примеры показывают, что при использовании констант равновесий следует четко оговаривать форму записи соответствующего уравнения и строго придерживаться общепринятых договоренностей на сей счет, если таковые имеются. Например, кислотно-основные равновесия (равновесия переноса протона, разд. 6.1) традиционно принято записывать как процессы диссоциации, а равновесия комплексообразования (разд. 6.2) — наоборот, как процессы ассоциации. Кроме того, для диссоциации многоосновных кислот принято использовать только ступенчатые константы, а для равновесий комплексообразования возможно использование как ступенчатых, так и общих констант. Подробнее эти соглашения будут обсуждены в разделах гл. 6, посвященных описанию отдельных типов химических равновесий.

4.2. Скорость реакций

В химической практике нередки случаи, когда истинное равновесие в процессах не может быть достигнуто (даже если $\Delta G < 0$ и константы равновесия велики) вследствие недостаточно высоких скоростей реакций. Если во многих химических реакциях равновесие достигается за тысячные доли секунды, то в отдельных случаях — за часы, дни, месяцы и даже годы. Так, 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 $\lg K_{\text{равн}} \approx 25$, достигает равновесия за несколько дней. Таким образом, чтобы использовать ту или иную реакцию для анализа, необходимо иметь данные о скорости процесса, положенного в основу 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 химических реакций. 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 реакций, используемых в аналитической химии, особо следует выделить концентрацию реагирующих веществ, температуру и наличие катализатора. При изучении неводных растворов в качестве фактора, меняющего скорость химического процесса, часто следует учитывать природу растворителя (особенно при использовании методов экстракции и хроматографии).

Напомним, что скорость любой химической реакции (при постоянном объеме)



это изменение концентрации вещества во времени:

$$v = \frac{dc_D}{dt} = -\frac{dc_A}{dt}.$$

Уравнение, описывающее зависимость скорости реакции от концентрации, называют *кинетическим*. В общем виде его можно записать

$$v = k c_A^m c_B^n,$$

где k — константа скорости реакции; c_A и c_B — молярные концентрации реагирующих веществ.

Показатели степени m и n называют порядком реакции соответственно по веществам А и В, а сумму $(m + n)$ — порядком реакции. Порядок реакции может быть как целым, так и дробным числом. Реакции, состоящие из повторяющихся одинаковых 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 реакций.

Элементарные стадии процесса могут протекать с разной, иногда резко отличающейся скоростью. Общая скорость процесса определяется при этом самой медленной, так называемой скоростьюлимитирующей 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 М. 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 является компонент А, а В — реагент, то реакция

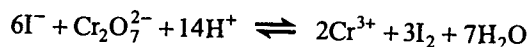


при соизмеримых концентрациях А и В будет второго порядка (константа скорости k_2 будет иметь размерность $M^{-1} \cdot c^{-1}$); если реагент взят в избытке (как это часто бывает в химическом анализе), то реакция псевдопервого порядка (размерность константы k_1 будет c^{-1}).

Константа скорости и полупериод реакции связаны между собой: для реакции первого порядка $k_1 = \frac{1}{\tau_{1/2}} \ln 2$, для реакции второго порядка

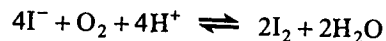
$$k_2 = \frac{1}{c_0 \tau_{1/2}}, \text{ где } c_0 — \text{начальная концентрация реагирующих веществ.}$$

Таким образом, *концентрация реагирующих веществ* является решающим фактором, и ее нужно прежде всего учитывать при рассмотрении скорости реакций, используемых при анализе. Приведем несколько примеров. В титриметрических методах часто применяют реакцию



которая протекает медленно. Для увеличения ее скорости используют избыточное количество иодида. 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 и при хранении рабочих растворов. Так, при хранении растворов иодида происходит его окисление кислородом воздуха:



Для замедления процесса окисления в растворе снижают концентрацию ионов водорода.

Вторым фактором, влияющим на скорости процесса, является *температура*. По правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые 10° скорость реакции увеличивается в 2—4 раза. Действительно, константа скорости — функция температуры:

$$k = A e^{\frac{E}{RT}},$$

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

Отметим, что константа равновесия 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, положенных в основу анализа. Например, титрование щавелевой кислоты перманганатом



проводят при $60—70^\circ C$, так как эта реакция при комнатной температуре проходит со скоростью, недостаточной для определения ее компонентов титриметрическим методом. При нагревании проводят также реакцию



где Y — этилендиаминтетраацетат, при комнатной температуре $\tau_{1/2} \approx 50$ ч.

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

Если требуется высокая точность определения, а скорость реакции, положенной в основу химического анализа, сильно зависит от температуры, то необходимо проводить термостатирование растворов реагирующих веществ и реакционной смеси. В некоторых случаях возможно оценить погрешность, вносимую колебаниями температуры в процессе анализа, предварительно рассчитав *температурный коэффициент реакции* (т. е. возрастание скорости при увеличении температуры на десять градусов) по формуле

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

Для изменения скорости реакций в аналитической химии применяют также *катализаторы* — вещества, резко увеличивающие скорость, но не расходующиеся в химической реакции. Например, иодид-ион используют для ускорения реакции между церием (IV) и мышьяком (III); ион серебра — для ускорения окисления персульфатом многих веществ. В реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом 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 следует не допускать образования $MnO(OH)_2$ 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. 9).

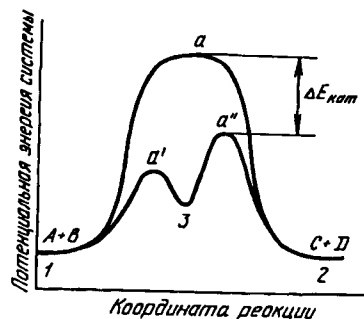
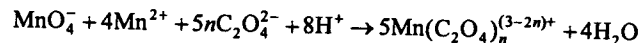


Рис. 4.1. Схема хода реакции в отсутствие и в присутствии катализатора:

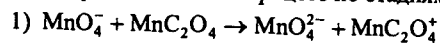
1 — исходные компоненты реакции A и B; 2 — конечные продукты реакции C и D; 3 — промежуточное соединение катализатора с компонентами реакции; 1a2 — путь реакции без катализатора; 1a'3a''2 — путь реакции с катализатором

Приведем в качестве примера автокаталитический процесс окисления щавелевой кислоты перманганатом. Некоторые исследователи считают возможным образование в этой реакции промежуточных комплексов Mn(III) с высокой реакционной способностью:

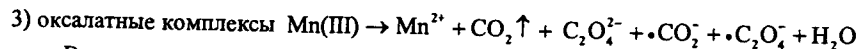
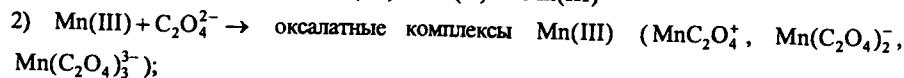
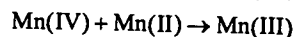
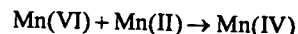


где $n = 1-3$.

Представим этот процесс по стадиям:



На этой стадии быстро происходит изменение степени окисления марганца



Все стадии в свою очередь включают многие элементарные реакции с участием промежуточных продуктов таких, как Mn(VI), Mn(IV), Mn(III), различных оксалатных комплексов Mn(III), карбоксильных и оксалатных радикалов и т. д.

Помимо концентрации, температуры, наличия катализатора существуют и другие факторы, влияющие на скорость реакции: 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. 4.1). Различия в скоростях реакций комплексообразования и окисления—восстановления объясняются многообразием механизмов этих реакций, часто отличающихся многостадийностью, образованием большого числа промежуточных продуктов, требующих перестройки координационной сферы ионов, разрыва и образования многих химических связей.

Таблица 4.1. Скорость реакций

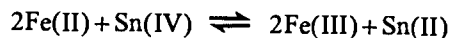
Реагирующие компоненты	$k, \text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
$\text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,3 \cdot 10^{11}$
$\text{H}^+ +$ феноловый красный	$3 \cdot 10^{11}$
$\text{OH}^- +$ фенолфталеин	$1 \cdot 10^9$
$\text{OH}^- +$ крезоловый красный	$4 \cdot 10^9$
$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$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

По скорости замещения лигандов комплексы делят на *лабильные* и *инертные*. К лабильным условно относят комплексные соединения, для которых при замене лиганда на другой лиганд равновесие достигается менее чем через 1 мин при равновесных концентрациях реагирующих компонентов 0,1 М 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 реакциях окисления-восстановления скорость процесса определяется природой взаимодействующих частиц и прежде всего механизмом переноса электрона. Быстро проходят 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*



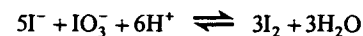
если неодинаковое — *некомплементарной*



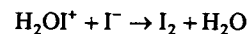
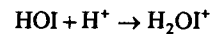
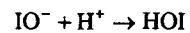
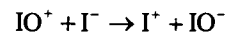
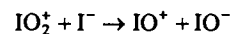
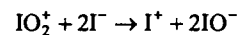
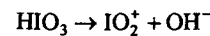
Некомплементарные окислительно-восстановительные реакции обычно медленнее комплементарных, так как в этом случае механизм более сложный, многоступенчатый, сопровождающийся образованием промежуточных соединений. Медленно протекают окислительно-восстановительные реакции с участием редокс-пар, в которых перенос электронов осуществляется атомами или группами атомов и сопровождается их перегруппировкой. Например, реакции с участием перманганат- и бихромат-ионов. Реакция же с участием редокс-пары $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ ($E^0 = 1,34$ В) практически не идет, так как скорость ее чрезвычайно мала из-за необходимости разрушить устойчивую внутреннюю сферу оксоиона ClO_4^- .

Механизмы реакций. Один из важных итогов 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 следующему за ним (зная энергетические уровни основного и возбужденного состояния). Такое представление о механизме можно получить только для самых простых систем.

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



Установлено, что эта реакция включает следующие стадии:



Кинетическое уравнение процесса:

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

Остановимся несколько 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 не идет или проходит очень медленно:



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 расходуется по мере протекания процессов — в этом одно из отличий индуктора от катализатора, а индуцированных реакций от каталитических.

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

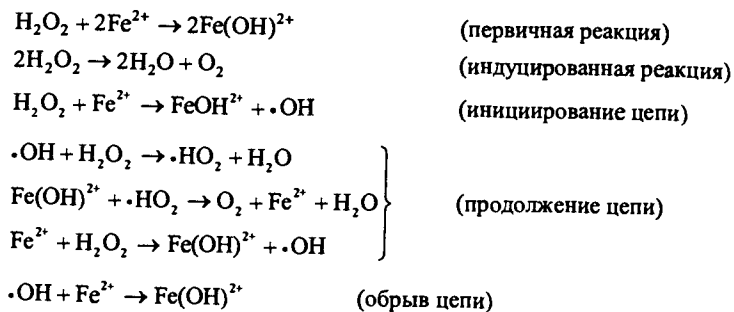
$$F_i = \frac{\text{число эквивалентов в индуцированной реакции}}{\text{число эквивалентов в первичной реакции}}$$

или

$$F_i = \frac{\text{скорость расходования акцептора}}{\text{скорость расходования индуктора}}.$$

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

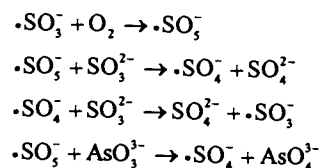
Например, разложение пероксида водорода — индуцированная цепная реакция:



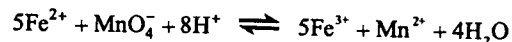
Окисление арсенит-иона кислородом воздуха — индуцированная сопряженная реакция



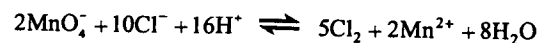
В данном случае O_2 — актор; ионы SO_3^{2-} и AsO_3^{3-} — соответственно индуктор и акцептор. Промежуточные стадии реакции проходят с участием радикалов $\cdot\text{SO}_3^-$, $\cdot\text{SO}_4^-$.



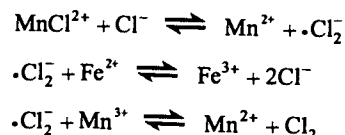
Приведем пример того, как важно учитывать возможность протекания индуцированных реакций в химическом анализе. Для определения железа (II) титриметрическим методом часто используют реакцию окисления Fe^{2+} перманганатом в кислой среде:



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



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



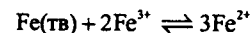
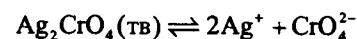
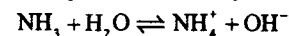
Вещества, способные образовывать с Mn(III) комплексные соединения (например, фосфат, борат-ионы), снижают потенциал системы Mn(III)/Mn(II) и предотвра-

щают окисление хлорид-иона. Заметим, что окисление хлорида 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, положенных в основу обнаружения и определения веществ химическими методами. В то же время данные о кинетике других процессов (растворение, кристаллизация, парообразование и т. д.), часто используемых в методах разделения и определения, ничуть не менее важны, и кинетика этих и других процессов, положенных в основу методов экстракции, хроматографии, электрохимии и др., будет обсуждаться в соответствующих главах.

Вопросы

1. Что характеризует изменение: а) энтальпии, б) энтропии, в) свободной энергии системы при осуществлении физико-химического процесса?
2. Как изменится (увеличится, уменьшится) энтропия системы при протекании следующих процессов: а) смешении двух жидкостей; б) растворении газа в жидкости; в) полимеризации? Почему для простых веществ величины S^0 и G^0 , в отличие от H^0 , не равны нулю?
3. Какие растворы называются идеальными? В каких условиях реальные растворы можно приближенно считать идеальными?
4. Сформулируйте закон действия масс для идеальных систем.
5. Напишите выражения констант равновесий следующих реакций в водном растворе:

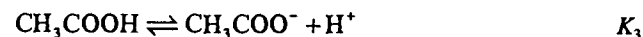


6. От чего зависит характер изменения константы равновесия при изменении температуры?
7. Растворение BaSO_4 — эндотермический процесс. Как изменится величина константы равновесия



при повышении температуры?

8. Рассмотрим систему химических равновесий



Выразите величину константы равновесия K_s через $K_1 \sim K_4$.

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 менять, чтобы увеличить (или замедлить) скорость реакции, положенной в основу обнаружения или определения 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?

Глава 5. Химическое 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. разд. 4.1). В то же время реальные системы, с которыми имеют дело химики-аналитики, как правило, сильно отличаются по своим термодинамическим свойствам от идеальных. Однако существует возможность модификации этого математического аппарата для описания поведения реальных химических систем.

5.1. Факторы, влияющие на равновесие в реальных системах

Факторы, влияющие на равновесие в реальных системах, можно свести к двум основным группам: 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 ним 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. разд. 4.1). Электростатические взаимодействия, таким образом, приводят к отклонениям свойств растворов от идеальных. Равновесия в таких растворах в общем случае не описываются выражением закона действия масс [см. уравнение (4.10)], справедливым для идеальных систем.

Для нейтральных молекул силы электростатического взаимодействия относительно невелики и проявляются лишь на малых расстояниях, поэтому

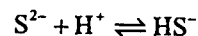
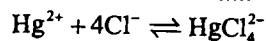
отклонения свойств растворов неэлектролитов от идеальности становятся заметными лишь при высоких концентрациях. Напротив, взаимодействия между ионами весьма сильны и проявляются на больших расстояниях. Поэтому для растворов электролитов отклонения от идеальности выражены значительно сильнее и проявляются 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 HgS в присутствии HCl существует множество равновесий с участием ионов Hg^{2+} и S^{2-} :

гетерогенное



и гомогенные



При описании сложных химических систем обычно выделяют какое-либо одно равновесие [например, (5.1)], считая его главным, а остальные равновесия [(5.2)—(5.3)] — 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. разд. 5.3—5.5).

5.2. Сольватационные эффекты

Сольватационными называются 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 следующие группы.

1. Неполарные и малополярные растворители (углеводороды и их галогенопроизводные — бензол, гексан, тетрагалид углерода 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, недостаточно 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 называются кислотно-основными (протолитическими). Они будут подробно рассмотрены в разд. 6.1.

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, молекулы которых способны к ассоциации за счет образования водородных связей (вода, спирты, карбоновые кислоты), 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 высокзаряженные) — 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 ком-

плексообразования в растворах (разд. 6.2), сопровождающихся, как правило, глубокой перестройкой сольватных оболочек реагирующих частиц.

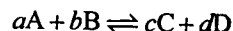
5.3. Учет электростатических взаимодействий. Коэффициенты активности

Электростатические взаимодействия приводят к отклонениям в поведении системы от идеального. Учесть влияние электростатических факторов можно с помощью приема, называемого *методом активностей*. Сущность его состоит в том, что вместо концентраций реагирующих частиц $[A]$ используют величины, называемые активностями a_A . Численные значения активностей выбирают таким образом, чтобы форма функциональной зависимости для свободной энергии [см. уравнение (4.6)] сохранялась и для реальных растворов:

$$G_A = G_A^0 + nRT \ln a_A. \quad (5.4)$$

Таким образом, *активность* — это та концентрация, которую имел бы компонент воображаемого идеального раствора, обладающего теми же термодинамическими свойствами, что и данный реальный раствор. Она имеет размерность концентрации (моль/л).

Применив выражение (5.4) к реакции



и проведя преобразования, аналогичные описанным в разд. 4.1.2, получаем:

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (5.5)$$

Это соотношение, как и (4.10), является выражением закона действия масс. Однако в отличие от (4.10), оно применимо к любым химическим системам — как идеальным, так и реальным. В общем случае формулировка закона действия масс гласит: *в состоянии химического равновесия отношение произведений активностей продуктов реакции к произведению активностей исходных веществ в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, есть величина постоянная при данных температуре, давлении и в данном растворителе.*

Отношение активности частицы к ее равновесной концентрации

$$\gamma_A = a_A/[A] \quad (5.6)$$

называется *коэффициентом активности*. Коэффициенты активности ионов в растворах электролитов могут служить мерой электростатических взаимо-

действий 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, то основное внимание мы уделим расчетам коэффициентов активности ионов. Они зависят от величины I , называемой *ионной силой* и вычисляемой по уравнению

$$I = \frac{1}{2} \sum [A_i] z_i^2, \quad (5.7)$$

где z_i — заряд иона A_i ; $\sum$ — сумма всех ионов, присутствующих 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 численно ей равна.

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

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (I \leq 0,01 \text{ M}), \quad (5.8)$$

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (I = 0,01—0,1 \text{ M}), \quad (5.9)$$

где A и B — константы, зависящие от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя (для воды при 298 К они равны $A \sim 0,5$ 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 $\sim 3 \text{ \AA}$. Поэтому для ориентировочных расчетов размерами ионов можно пренебречь и пользоваться усредненными значениями γ_i для ионов одного заряда.

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

При более высоких ионных силах коэффициенты активности начинают зависеть от природы ионов, а затем и от общего состава раствора. В этих случаях для нахождения коэффициентов активности следует пользоваться конкретными справочными данными. В очень концентрированных растворах ($I > 1 \text{ M}$) коэффициенты активности ионов могут быть больше единицы. Одна из причин этого явления состоит в связывании значительного количества растворителя в результате сольватации ионов и,

таким образом, в увеличении кажущейся концентрации ионов. При $I = 0,1 - 0,5$ М во многих случаях хорошие результаты дают расчеты по уравнению Дэвиса:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI, \quad (5.10)$$

где a и C — константы (подбирают эмпирически для каждого 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 $\gamma_{\pm}$ ионов электролита $A_m B_n$, который связан с коэффициентами активности составляющих его ионов A^{n+} и B^{m-} следующим образом:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_A^m \gamma_B^n}. \quad (5.11)$$

Используя эту формулу совместно с (5.8), (5.9) либо (5.10), можно рассчитать средние коэффициенты активности электролитов. Сравнение величины $\gamma_{\pm}$, рассчитан-

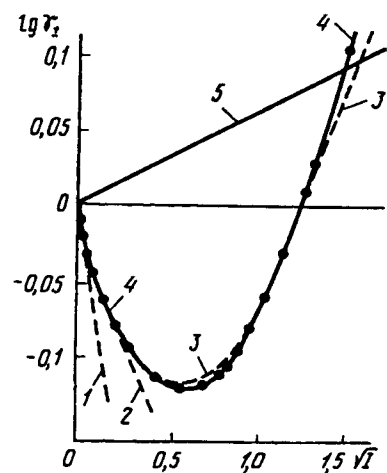


Рис. 5.1. Расчетные (1—3, 5) и экспериментальная (4) зависимости среднего коэффициента активности от ионной силы:

1—4 — электролит (HCl); 5 — неэлектролит (сахароза). Рассчитаны по уравнениям: 1 — (5.8); 2 — (5.9) при $a = 5,3 \text{ \AA}$; 3 — (5.10) при $a = 4,3 \text{ \AA}$; $C = 0,133 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$; 5 — (5.12), $C = 0,07 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$.

ных по различным формулам, с экспериментальными данными показано на рис. 5.1.

Формулы (5.8), (5.9), (5.10) в принципе пригодны и для расчета коэффициентов активности незаряженных молекул (неэлектролитов). В этих случаях, очевидно, $z_i = 0$. Подстановка этой величины в уравнения (5.8)—(5.9) дает $\gamma_i = 1$ при $I \leq 0,1$ М.

Для более высоких значений ионной силы необходимо использовать уравнение (5.10), которое с учетом $z_i = 0$ превращается в

$$\lg \gamma = CI. \quad (5.12)$$

Константа C в этом случае называется солевым коэффициентом. Она зависит от диэлектрической проницаемости неэлектролита ϵ . Для веществ с низкой диэлектрической проницаемостью (газы, сахара, белки) $C > 0$ и $\gamma > 1$. Для таких веществ наблюдается эффект «высаливания», т. е. уменьшения их растворимости в воде в присутствии электролитов (см. разд. 6.4). Для веществ с высокой диэлектрической проницаемостью (например, для HCN $\epsilon = 111$) $C < 0$ и $\gamma < 1$.

5.4. Учет химических взаимодействий

Компоненты системы могут участвовать одновременно в нескольких равновесиях. Напомним, что в этих случаях одну из реакций обычно рассматривают в качестве главной, а 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*, а 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 Hg(II) общая концентрация всех частиц, содержащих атом ртути, постоянна и равна

$$c_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}] \quad (5.13)$$

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

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

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

$$\sum z_i [A_i] = 0, \quad (5.14)$$

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

Например, для водного раствора $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, содержащего ионы Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ и 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 уравнения электронейтральности связывают между собой концентрации частиц (не активности).

α -Коэффициент (молярная доля). Характеристикой глубины протекания конкурирующих реакций могут служить величины, называемые α -коэффициентами или молярными долями. Они представляют собой отношения равновесных концентраций частиц $[A]$, участвующих в основной реакции, к соответствующим общим концентрациям c_A :

$$\alpha_A = [A]/c_A. \quad (5.15)$$

Величины α -коэффициентов могут изменяться в пределах от 0 до 1. Очевидно, что при отсутствии конкурирующих реакций $c_A = [A]$ и $\alpha_A = 1$. Иногда для расчетов более удобна величина, обратная молярной доле и называемая коэффициентом конкурирующей (побочной) реакции $\alpha' = c_A/[A]$.

Применительно к примеру взаимодействия HgS с HCl (см. разд. 5.1) выражения для α -коэффициентов можно записать в виде:

$$\alpha_{\text{Hg}^{2+}} = [\text{Hg}^{2+}]/c_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}]/([\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}])$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = [\text{S}^{2-}]/c_s = [\text{S}^{2-}]/([\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}])$$

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

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

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

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

Константа равновесия, выраженная через активности реагирующих частиц [см. уравнение (5.5)]

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

называется *термодинамической константой равновесия*. Как для идеальных, так и для неидеальных систем она зависит только от температуры, давления и природы растворителя (разд. 5.3).

Запишем выражения, аналогичные (5.5), используя вместо активностей частиц их равновесные концентрации

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5.16)$$

или общие

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}. \quad (5.17)$$

Эти величины называются *концентрационными константами равновесия*. При этом величина K называется *реальной*, а 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 K и K' через K^0 , используя соотношения (5.6) и (5.15):

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(a_C^c/\gamma_C^c)(a_D^d/\gamma_D^d)}{(a_A^a/\gamma_A^a)(a_B^b/\gamma_B^b)} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d}, \quad (5.18)$$

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = \frac{([C]^c/\alpha_C^c)([D]^d/\alpha_D^d)}{([A]^a/\alpha_A^a)([B]^b/\alpha_B^b)} = K \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d} \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d}. \quad (5.19)$$

Из выражений (5.18) и (5.19) следует, что значение K зависит от температуры, давления и природы растворителя (влияют на величину K^0), а также от ионной силы раствора (влияет на величины γ), а K' , кроме того — и от глубины протекания конкурирующих реакций (влияет на величины α). Таким образом, реальные константы характеризуют положение равновесия с учетом влияния электростатических взаимодействий, а условные константы — 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 чаще всего приводятся в справочниках. Однако для химика-аналитика наибольшее значение имеют как раз концентрационные константы, поскольку именно они определяют поведение реальных химических систем в тех или иных условиях. Концентрационные константы можно вычислить из термодинамических по формулам (5.18)—(5.19), предварительно рассчитав все необходимые величины коэффициентов γ и α . При выполнении таких расчетов необходимо иметь в виду следующие обстоятельства.

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

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

3) Влияние электростатических взаимодействий сказывается, как правило, намного слабее, чем химических. Различие в величинах K^0 и K очень редко когда превышает 1—2 порядка, в то время как 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).

5.6. Общий подход к расчетам равновесных составов химических систем

Чтобы рассчитать состав смеси в условиях равновесия, необходимо записать и решить систему алгебраических уравнений, связывающих между собой концентрации реагирующих компонентов. В общем случае такая система включает уравнения трех типов: 1) выражения констант равновесий; 2) уравнения материального баланса; 3) уравнения электронейтральности.

Как уравнения материального баланса, так и уравнения электронейтральности связывают между собой концентрации частиц (не активности). 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 молярные доли реагирующих частиц.

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

В растворе одноосновной кислоты HA уравнение материального баланса для частицы A имеет вид:

$$c_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-],$$

а выражение константы кислотной диссоциации —

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

Выразим $[\text{A}^-]$ из этого уравнения и подставим в уравнение материального баланса:

$$c_A = [\text{HA}] + K_a[\text{HA}]/[\text{H}^+] = [\text{HA}](1 + K_a/[\text{H}^+]).$$

Отсюда

$$[\text{HA}] = c_A[\text{H}^+]/(K_a + [\text{H}^+]).$$

Аналогично, для частицы A^- можно получить:

$$[\text{A}^-] = c_A K_a / (K_a + [\text{H}^+]).$$

Соответствующие молярные доли можно рассчитать по формуле (5.15):

$$\alpha_{\text{HA}} = [\text{HA}]/c_A = [\text{H}^+]/(K_a + [\text{H}^+]), \quad (5.20)$$

$$\alpha_{\text{A}^-} = [\text{A}^-]/c_A = K_a/(K_a + [\text{H}^+]). \quad (5.21)$$

Отметим, что знаменатель в уравнениях (5.20)—(5.21) одинаков, что удобно для расчетов.

В общем случае для кислоты H_nA уравнение материального баланса записывается следующим образом (заряды частиц для простоты опущены):

$$c_A = [\text{A}] + [\text{HA}] + \dots + [\text{H}_i\text{A}] + \dots + [\text{H}_n\text{A}]. \quad (5.22)$$

Используя выражения для ступенчатых констант кислотности

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

выразим равновесные концентрации отдельных форм через $[\text{A}]$:

$$[\text{HA}] = [\text{A}] \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,n}}, \quad (5.23)$$

$$[\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}] \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a,n} K_{a,n-1}}, \quad (5.24)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$[\text{H}_n\text{A}] = [\text{A}] \frac{[\text{H}^+]^n}{K_{a,n} K_{a,n-1} \dots K_{a,1}}. \quad (5.25)$$

Подставляя выражения (5.23)—(5.25) в уравнение материального баланса (5.22), получаем α -коэффициент для формы A:

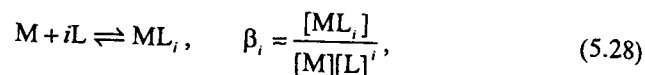
$$\alpha_A = \frac{[\text{A}]}{c_A} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a,n}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a,n} K_{a,n-1}} + \dots + \frac{[\text{H}^+]^n}{K_{a,n} K_{a,n-1} \dots K_{a,1}}} =$$

$$= \frac{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n}}{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n} + K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n-1} [\text{H}^+] + \dots + K_{a,1} [\text{H}^+]^{n-1} + [\text{H}^+]^n}. \quad (5.26)$$

Аналогично, для любой формы $H_m A$

$$\alpha_{H_m A} = \frac{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n-m} [H^+]^m}{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n} + K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n-1} [H^+] + \dots + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + [H^+]^n}. \quad (5.27)$$

В случае комплексообразования для расчета равновесных концентраций и α -коэффициентов любых комплексов используются общие константы устойчивости, обозначаемые символом β . Так, для комплексной частицы ML_i можно записать:



откуда

$$[ML_i] = \beta_i [M][L]^i. \quad (5.29)$$

Уравнение материального баланса по металлу M имеет вид

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n]. \quad (5.30)$$

Подставляя (5.29) в (5.30), получаем:

$$c_M = [M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n). \quad (5.31)$$

α -Коэффициент для иона M равен

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}. \quad (5.32)$$

Тогда для любой формы комплекса α -коэффициент имеет вид

$$\alpha_{ML_n} = \frac{\beta_n [L]^n}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}. \quad (5.33)$$

Для описания равновесий в подобных системах помимо α -коэффициентов используют также другую величину — функцию образования $\bar{n}$ называется среднее число протонов, связанных с кислотным остатком, либо среднее число лигандов, связанных с ионом металла:

$$\bar{n}_{(H^+)} = \frac{[HA] + 2[H_2A] + \dots + n[H_n A]}{c_A} = \frac{c_H - [H^+]}{c_A}, \quad (5.34)$$

$$\bar{n}_{(L)} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{c_M} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{i=1}^n i \beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}. \quad (5.35)$$

Очевидно, что

$$\bar{n}_{(H^+)} = \alpha_{HA} + 2\alpha_{H_2A} + \dots + n\alpha_{H_n A},$$

$$\bar{n}_{(L)} = \alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + \dots + n\alpha_{ML_n}.$$

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 программы для ЭВМ. Однако на практике во многих случаях оказывается возможным, сделав те или иные химически разумные допущения, значительно упростить систему, сделав возможным решение и без помощи ЭВМ.

Пример. Рассчитать pH 0,1 М водного раствора H_2S ; $K_{a,1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

Строгое решение требует использования следующих уравнений:

константы равновесий



уравнение материального баланса

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

уравнение электронейтральности

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

Эта система сводится к уравнению четвертой степени относительно $[H^+]$, решить которое без ЭВМ невозможно. Однако если учесть, что в растворе H_2S (кислота!) $[OH^-] \ll [H^+]$ и, кроме того, $[HS^-] \ll [H_2S]$ (кислота слабая!) и $[S^{2-}] \ll [HS^-]$ (последовательные константы диссоциации значительно различаются!), то система уравнений резко упростится, сведясь к выражению для константы кислотной диссоциации H_2S

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]},$$

уравнению материального баланса в форме $c_S = [H_2S]$ и уравнению электронейтральности в форме $[H^+] = [HS^-]$. Отсюда

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} c_S} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М} \quad \text{и} \quad \text{pH} = -\lg[H^+] = 4,00.$$

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

5.7. Графическое описание равновесий

Ионные равновесия, представленные в виде графиков, наглядны и позволяют быстро (хотя и менее точно, чем расчетным путем) оценить состояние системы при определенных условиях. Чаще всего для графического описания равновесий используют зависимости следующих видов:

распределительные диаграммы (диаграммы распределения) — зависимости молярных долей компонентов системы от параметра, влияющего на состояние системы (pH для кислотно-основных равновесий, логарифм концентрации лиганда pL — для равновесий комплексообразования);

концентрационно-логарифмические диаграммы — зависимости логарифмов равновесных концентраций компонентов от соответствующего параметра;

кривые образования и диссоциации — зависимости, построенные для функций образования и диссоциации.

Примеры диаграмм всех указанных типов для различных систем приведены на рис. 5.2—5.8. Кратко рассмотрим некоторые основные особенности распределительных и концентрационно-логарифмических диаграмм.

Распределительные диаграммы (рис. 5.2—5.6). Они состоят из нескольких кривых, каждая из которых описывает определенную химическую форму. Положение точки пересечения двух соседних кривых позволяет определить соответствующую ступенчатую константу диссоциации либо комплексообразования. Например, в точке пересечения кривых на рис. 5.2 $\alpha_{\text{HCOOH}} = \alpha_{\text{HCOO}^-}$ и, следовательно, $[HCOOH] = [HCOO^-]$; используя выражение константы диссоциации, находим, что

$$K_a = \frac{[HCOO^-][H^+]}{[HCOOH]} = [H^+] \quad \text{и} \quad \text{p}K_a = \text{pH}.$$

Этот вывод справедлив, очевидно, и для многоосновных кислот.

Используя распределительные диаграммы, можно легко определить состав раствора при заданном значении pH (pL). Если последовательные константы диссоциации

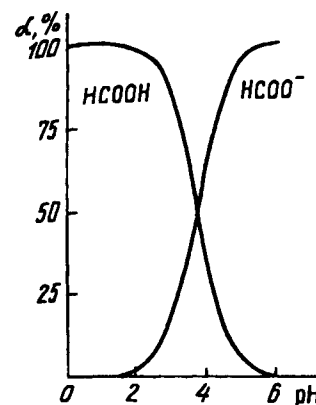


Рис. 5.2. Диаграмма распределения муравьиной кислоты

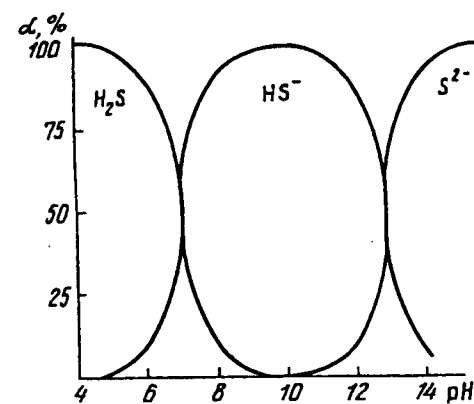


Рис. 5.3. Диаграмма распределения сероводородной кислоты

(комплексообразования) различаются не менее чем в 10^4 раз (т. е. соответствующие величины pK — не менее чем на 4 единицы), то для таких соединений при любых условиях сосуществует не более двух различных форм (концентрации остальных форм исчезающе малы); при этом за пределами интервала $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 2$ существует практически только одна форма (рис. 5.3). На кривых образования и диссоциации в этом случае наблюдаются четко выраженные ступеньки (рис. 5.4). Если же последовательные константы различаются менее, чем на 4 порядка, то в растворе возможно сосуществование более чем двух форм (рис. 5.5, область pL 2,5—4,5). Соответст-

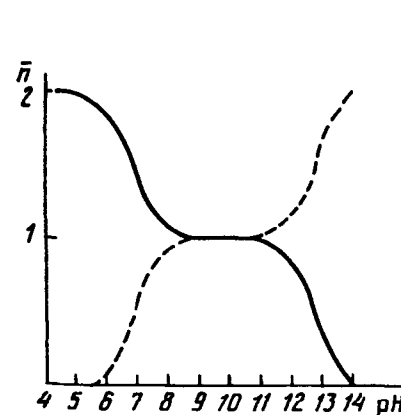


Рис. 5.4. Кривая образования (сплошная) и диссоциации (пунктирная) сероводородной кислоты

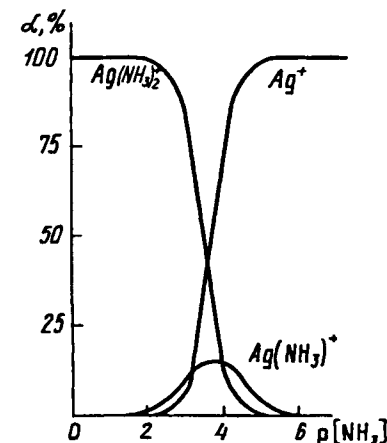


Рис. 5.5. Диаграмма распределения аммиака серебра

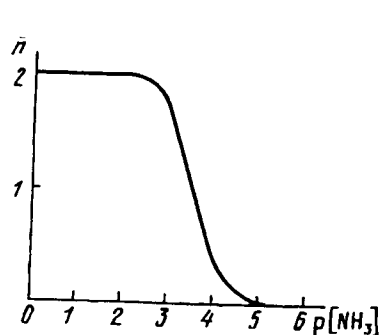


Рис. 5.6. Кривая образования аммиаката серебра

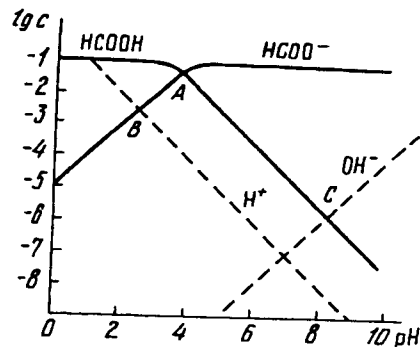


Рис. 5.7. Концентрационно-логарифмическая диаграмма муравьиной кислоты

вующие кривые образования и диссоциации ступенек не имеют (рис. 5.6). Очевидно, что для одноосновных кислот кривая образования совпадает с кривой $\alpha_{\text{HA}} - \text{pH}$, а кривая диссоциации — с кривой $\alpha_{\text{A}^-} - \text{pH}$.

Для построения распределительных диаграмм следует рассчитать молярные доли всех форм по формуле (5.27) или (5.33) при различных значениях pH (pL) и нанести полученные точки на график. Построение распределительных диаграмм, таким образом, может быть достаточно трудоемким. Этого недостатка лишены концентрационно-логарифмические диаграммы.

Концентрационно-логарифмические диаграммы. На примере одноосновной кислоты покажем, как можно построить такую диаграмму, не прибегая к расчетам. Рассмотрим величины α_{A^-} и α_{HA} [уравнения (5.20) — (5.21)]:

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

1. При $[\text{H}^+] \gg K_a$ величина $\alpha_{\text{A}^-} \approx K_a/[\text{H}^+]$, $\alpha_{\text{HA}} \approx 1$. Тогда

$$\lg[\text{A}^-] = \lg c_A + \lg \alpha_{\text{A}^-} \approx \lg c_A + \lg K_a - \lg[\text{H}^+] = \lg c_A - \text{p}K_a + \text{pH},$$

$$\lg[\text{HA}] \approx \lg c_A.$$

Зависимость $\lg[\text{A}^-]$ от pH выражается прямой линией с тангенсом угла наклона +1, а $\lg[\text{HA}]$ от pH — горизонтальной прямой (тангенс угла наклона 0).

2. При $[\text{H}^+] \ll K_a$ величина $\alpha_{\text{A}^-} \approx 1$, $\alpha_{\text{HA}} \approx [\text{H}^+]/K_a$. Тогда

$$\lg[\text{A}^-] \approx \lg c_A,$$

$$\lg[\text{HA}] = \lg c_A + \lg \alpha_{\text{HA}} \approx \lg c_A + \lg[\text{H}^+] - \lg K_a = \lg c_A + \text{p}K_a - \text{pH}.$$

Зависимость $\lg[\text{A}^-]$ от pH выражается горизонтальной прямой (тангенс угла наклона 0), а $\lg[\text{HA}]$ от pH — прямой с тангенсом угла наклона -1.

3. При $\text{pH} = \text{p}K_a$ (эта точка, как и для распределительных диаграмм, является точкой пересечения двух кривых) $[\text{H}^+] = K_a$, величина $\alpha_{\text{A}^-} = \alpha_{\text{HA}} = 0,5$, $[\text{A}^-] = [\text{HA}] = c_A/2$ и $\lg[\text{A}^-] = \lg[\text{HA}] = \lg c_A - \lg 2 = \lg c_A - 0,3$.

Таким образом, для построения концентрационно-логарифмической диаграммы одноосновной кислоты достаточно нанести на график точку с координатами ($\text{pH} = \text{p}K_a$, $\lg c = \lg c_A - 0,3$) (эта точка называется характеристической), провести через нее прямые с наклонами +1 и -1, затем горизонтальные прямые на расстоянии $\lg c_A$ и соединить все отрезки плавными линиями так, чтобы они пересекались в характеристической точке A (рис. 5.7).

Аналогично можно построить концентрационно-логарифмические диаграммы и для многоосновных кислот (рис. 5.8). Такие диаграммы содержат несколько прямолинейных участков с наклонами 0, ± 1 , ± 2 , Отметим, однако, что для кислот с числом ступеней диссоциации $n > 2$ и комплексных форм концентрационно-логарифмические диаграммы строят редко, поскольку они становятся слишком громоздкими и теряют наглядность.

Как и распределительные, концентрационно-логарифмические диаграммы позволяют найти равновесные концентрации всех форм при заданном pH. В отличие от распределительных, концентрационно-логарифмические диаграммы позволяют оценить даже очень малые концентрации недоминирующих форм. В то же время концентрации доминирующих форм оценить по ним практически невозможно. Таким образом, оба вида диаграмм дополняют друг друга.

Если на концентрационно-логарифмическую диаграмму нанести дополнительные прямые, а именно, $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ (прямая с наклоном -1) и $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = -\lg[\text{OH}^-]$ (прямая с наклоном +1), то из диаграммы можно извлечь дополнительную полезную информацию. В точке пересечения B (см. рис. 5.7) $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, следовательно, абсцисса этой точки отвечает значению pH раствора кислоты соответствующей концентрации. Аналогично, в точке C $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$, следовательно, ее абс-

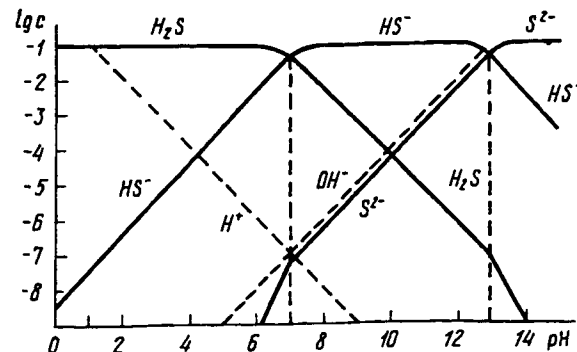


Рис. 5.8. Концентрационно-логарифмическая диаграмма сероводородной кислоты

цисса — это рН раствора сопряженного основания (например, в форме NaA). Действительно, записав для раствора NaA уравнение материального баланса

$$c_A = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

и уравнение электронейтральности

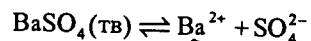
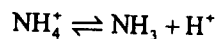
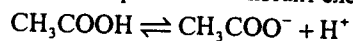
$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

и учитывая, что $[\text{Na}^+] = c_A$, а $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$, получаем соотношение $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$.

Существуют и другие виды диаграмм, например, $\text{pM} - \text{pH}$, используемые при описании комплексообразования, и потенциал — pH — для окислительно-восстановительных систем.

Вопросы

1. Какие факторы влияют на положение химического равновесия в реальных растворах?
2. Напишите схему химических равновесий, протекающих в: а) водном растворе сульфата магния; б) водном растворе диоксида углерода; в) водном растворе муравьиной кислоты; г) насыщенном водном растворе оксалата кальция.
3. Что такое активность, коэффициент активности? Что характеризует величина коэффициента активности?
4. Рассчитайте ионную силу в водных растворах: а) $0,1 \text{ M HCl}$; б) $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; в) $0,01 \text{ M MgSO}_4 + 0,01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.
5. В каких пределах могут изменяться величины коэффициента активности? В каких случаях они могут быть больше единицы?
6. Почему нельзя экспериментально найти коэффициенты активности индивидуальных ионов?
7. Используя формулы (5.8) и (5.12), выведите формулу для расчета среднего коэффициента активности при $I < 0,01 \text{ M}$.
8. Составьте уравнения материального баланса для следующих систем: а) водный раствор щавелевой кислоты; б) смесь растворов FeCl_3 и KSCN (образуются комплексы $\text{FeSCN}^{2+} \dots \text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$; в) щелочной раствор Al(III) (образуются гидроксокомплексы до $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ включительно).
9. Запишите выражения для реальных констант следующих равновесий:



В каком направлении изменяются величины реальных констант этих равновесий 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 CH_3COOH и CH_3COONa ; г) смесь водных растворов CuSO_4 и NH_3 ; д) смесь растворов FeCl_3 и KSCN .
11. Как изменится распределительная диаграмма (см. рис. 5.2), если вместо муравьиной взять более сильную кислоту, более слабую? Куда сместится точка пересечения кривых, области доминирования форм?
12. Как изменится диаграмма (см. рис. 5.3), если вместо сероводородной кислоты взять кислоту, последовательные константы диссоциации которой различаются меньше (например, щавелевую)?
13. Найдите, пользуясь диаграммой (рис. 5.7), $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HCOO}^-]$ и $[\text{HCOOH}]$ в $0,1 \text{ M}$ растворе муравьиной кислоты; в $0,1 \text{ M}$ растворе формиата натрия.
14. Как изменится вид распределительной (рис. 5.2) и концентрационно-логарифмической (рис. 5.7) диаграмм при изменении концентрации кислоты?
15. Можно ли, пользуясь концентрационно-логарифмической диаграммой, построившей для $0,1 \text{ M HCOOH}$ (рис. 5.7), найти pH в растворе HCOOH другой концентрации? Если да, найдите pH $0,01 \text{ M HCOOH}$.

Глава 6. Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии

С точки зрения химика-аналитика целесообразно выделить следующие типы химических реакций: 1) с переносом протона — кислотно-основные реакции; 2) с переносом электрона — окислительно-восстановительные реакции; 3) с переносом электронных пар с образованием донорно-акцепторных связей — реакции комплексообразования.

Для каждого типа реакций можно при необходимости провести более детальную классификацию. Например, среди кислотно-основных реакций можно выделить автопротолиз, среди окислительно-восстановительных — диспропорционирование. В химическом анализе иногда целесообразно рассмотреть не тип реакции, а процесс, который не обязательно может быть химической реакцией или, наоборот, включает несколько типов реакций. Таковы процессы с изменением агрегатного состояния (осаждение, дистилляция, растворение) и процессы распределения (экстракция, хроматография).

Все эти равновесия имеют много общего, однако каждый тип обладает характерными особенностями, которые являются основой отдельных химических методов анализа. Характерные черты каждого типа равновесий 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, растворение пробы, предварительное разделение, переводение в химическую форму, удобную для измерения аналитического сигнала). Остановимся подробнее на некоторых типах химического равновесия.

6.1. Кислотно-основное равновесие

Равновесия в растворах кислот и оснований выделяют в отдельный вид в связи с резким отличием катиона водорода от всех остальных ионов и необычайной важностью реакций с участием протона 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 теорией

кислот и оснований нет, да и вряд ли она нужна: рассматривая столь широкий вопрос как кислотно-основные превращения, такая теория, выиграв в общности, проиграла бы в конкретности. Круг явлений, с которыми сталкивается аналитическая химия, наиболее удовлетворительно описывается с позиций *протолитической теории* Н. Брэнстеда и Т. Лоури (1923). Эта теория удачно объясняет практически все процессы в растворах, особенно в неводных, она получила всеобщее признание.

Первой теоретической концепцией кислот и оснований была *теория Аррениуса*, в основе которой лежит электролитическая диссоциация веществ в растворах. Согласно Аррениусу, 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 pH 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 Брэнстеда и Лоури 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-комплексообразователи (Fe^{3+} , Co^{2+} и т. п.), галогениды с не насыщенными связями ($TiCl_4$), молекулы с поляризованными двойными связями (CO_2 , SO_2). В класс оснований — 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 pH).

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

Наиболее общей теорией кислот и оснований является *теория Усановича*, по 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.

6.1.1. Протолитическая теория

Теория основана на особенностях иона водорода. Протон лишен электронной оболочки, он на пять порядков меньше других ионов и очень подвижен. Вещества, способные отдавать протон, называют *кислотами*, а вещества, принимающие протон, — *основаниями*. Есть вещества, способные быть и донором, и акцептором протона, их называют *амфолитами*. Кислотами, основаниями и амфолитами могут быть незаряженные и заряженные соединения. Например:

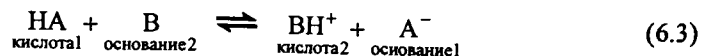
Кислота	Основание	Амфолит
HCl	Cl ⁻	
HCOOH	HCOO ⁻	
NH ₄ ⁺	NH ₃	
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	} HCO ₃ ⁻
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
H ₃ O ⁺	H ₂ O	} H ₂ O
H ₂ O	OH ⁻	
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺	} Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺
Al(H ₂ O) ₅ (OH) ²⁺	Al(H ₂ O) ₄ (OH) ₂ ⁺	

Обратимые реакции с переносом протона р от кислоты НА к основанию В называют кислотно-основными полуреакциями:



Кислота и получившееся при отдаче протона основание составляют *сопряженную пару*. В уравнениях (6.1) и (6.2) это НА и А⁻, ВН⁺ и В.

Очевидно, что реакции (6.1) и (6.2) в растворах 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 (6.1) и (6.2):



Как видно, при взаимодействии кислоты и основания образуются новые кислота и основание — «нейтрализация» в смысле исчезновения кислоты и основания нет.

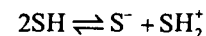
Одним из компонентов протолитической реакции может быть растворитель. С точки зрения кислотно-основных свойств растворители можно разделить на три группы (см. разд. 5.2).

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

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.

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, образующийся из молекулы растворителя (SH₂⁺), называется *лионий*, а анион (S⁻) — *лиат*.

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

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

Величина, равная -lg a_{SH₂⁺}, обозначается рН. Соотношение активностей лиония и лиата определяет *реакцию среды*:

$$a_{\text{SH}_2^+} = a_{\text{S}^-}, \text{ рН} = 1/2 \text{ рK}_{\text{SH}} \quad \text{среда нейтральная};$$

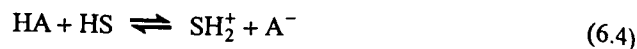
$$a_{\text{SH}_2^+} > a_{\text{S}^-}, \text{ рН} < 1/2 \text{ рK}_{\text{SH}} \quad \text{среда кислая};$$

$$a_{\text{SH}_2^+} < a_{\text{S}^-}, \text{ рН} > 1/2 \text{ рK}_{\text{SH}} \quad \text{среда щелочная}.$$

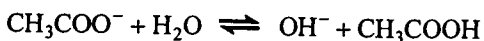
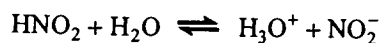
Для воды ион лиония называется *гидроксоний* и условно обозначается Н⁺. Константа автопротолиза воды обозначается K_w или K_{H₂O} и называется *ионным произведением воды*:

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

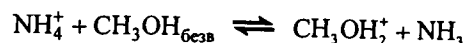
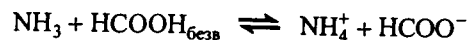
При взаимодействии с амфипротными растворителями растворенные вещества могут проявлять как кислотные, так и основные свойства:



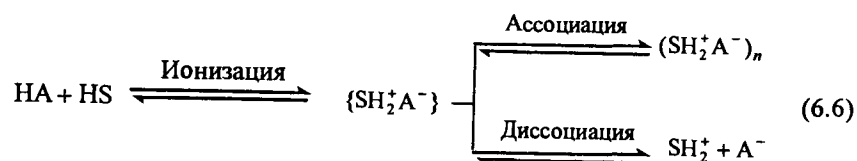
Вещества HA и B могут быть заряженными и незаряженными. Например, в воде:



В неводных растворителях, например в муравьиной кислоте и метаноле,



Эти уравнения лишь упрощенно отражают процесс в растворе. Он осложняется образованием ионных пар и ассоциацией. Представим равновесия в растворе кислоты HA:



Для соединений ионного характера (щелочей, солей) стадию образования ионной пары можно опустить — схема превращается в равновесия (6.4) и (6.5). 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 имеет значение донорно-акцепторное сродство к протону и диэлектрическая проницаемость.

6.1.2. Сила кислот и оснований

Способность кислоты отдавать протон, а основания принимать его (т. е. силу кислот и оснований) можно охарактеризовать константами равновесий [см. уравнения (6.4) и (6.5)], которые называют соответственно константой кислотности K_a и константой основности K_b . Принимая во внимание по-

стоянство активности растворителя, получаем

$$K_a^0 = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}, \quad (6.7)$$

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

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

В общем случае [схема (6.6)] константа суммарного равновесия включает константы равновесий ионизации (K_i) и диссоциации ($K_{\text{дис}}$). Для кислоты HA

$$\text{HA} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ \text{A}^-, \quad K_i = \frac{[\text{SH}_2^+ \text{A}^-]}{[\text{HA}]};$$

$$\text{SH}_2^+ \text{A}^- \rightleftharpoons \text{SH}_2^+ + \text{A}^-, \quad K_{\text{дис}} = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{A}^-]}{[\text{SH}_2^+ \text{A}^-]}.$$

Так как общая концентрация HA складывается из концентраций неионизированных молекул HA и ионных пар $\text{SH}_2^+ \text{A}^-$, то

$$K_a = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{SH}_2^+ \text{A}^-]} = \frac{K_{\text{дис}} K_i}{1 + K_i}.$$

Следовательно, при полной диссоциации ($K_i \ll 1$) $K_a = K_{\text{дис}} K_i$, а при $K_i \gg 1$, т. е. для веществ, склонных к образованию ионных пар, и в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью $K_a = K_{\text{дис}}$. Между K_a (или K_b), ϵ и донорно-акцепторными свойствами растворителя существует полуэмпирическая зависимость

$$pK = a + b/\epsilon,$$

где a и b — константы, связанные с донорно-акцепторной способностью протолитов.

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

$$K_a^0 K_b^0 = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{A}^-}} = a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-} = K_{\text{SH}}^0. \quad (6.8)$$

Из соотношения (6.8) следует: чем сильнее кислота, тем слабее сопряженное основание.

Строгая оценка силы кислот и оснований в растворах дается с термодинамической точки зрения. Константа кислотности (или основности) имеет энтальпийную и энтропийную составляющие:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a = \Delta H^0 - T\Delta S^0.$$

Например, энтальпийная составляющая для кислоты НА складывается из энтальпии сольватации молекулы, диссоциации на ионы водорода и аниона, сольватации их, энтропийная составляющая — из энтропий сольватации протона, аниона и молекулы. Значение ΔH^0 обычно отрицательно. В табл. 6.1 приведены значения функций для галогеноводородных кислот, рассчитанные из энтальпии и энтропий каждой стадии термодинамического цикла. Как видно, ΔH^0 реакций HCl, HBr и HI с водой близки и отрицательны, а энтропийные составляющие хотя и отрицательны, но по абсолютному значению меньше, поэтому значения ΔG^0 отрицательны, а следовательно, K_a — положительные величины (pK — отрицательны). Энтропия в ряду $HF \rightarrow HCl \rightarrow HBr \rightarrow HI$ возрастает в связи с деструктурирующим влиянием на воду; в результате (при близких значениях ΔH^0) ΔG^0 несколько уменьшается и сила кислот увеличивается. Кажущееся аномальное поведение HF, которая слабо диссоциирует в воде, объясняется сравнительно высоким значением ΔH^0 и самым низким значением ΔS^0 , в результате чего значение ΔG^0 оказалось положительным. Низкое значение ΔS^0 связано с малым размером иона F^- , а также с ассоциацией молекул HF в ассоциаты $(HF)_2$.

Таблица 6.1. Рассчитанные значения pK_a галогеноводородных кислот в водных растворах (298 K)

Кислота	ΔH^0	$T\Delta S^0$	ΔG^0	pK_a	
				рассчитанные	экспериментальные
HF	-12,6	-26,0	13,4	2,3	3
HCl	-57,4	-16,8	-40,6	-7,1	-7
HBr	-63	-11,3	-52,3	-9,2	-9
HI	-58,6	-4,2	-54,4	-9,5	-10

6.1.3. 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 НА от ее константы кислотности (рис. 6.1). 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 и 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*. Он объясняется следующим образом. При высоких значениях K_a равновесие (6.4) смещено вправо практически нацело. В этих условиях в растворе практически отсутствуют свободные частицы НА, 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, HNO_3 , $HClO_4$) одинаковы.

Аналогичное явление наблюдается и для оснований: сильные основания с $pK_b < 0$ нацело превращаются в ион лиата S^- в соответствии с уравнением (6.5) и так же как бы «выравниваются» по силе. Напомним, что в соответствии с уравнением (6.8), 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 . Размах области значений pK , соответствующей слабым кислотам, равен показателю константы автопротолиза растворителя pK_{SH} . Например, для водных растворов это 14, для этанольных — 19 и для растворов в жидком аммиаке — 33 единицы pK :

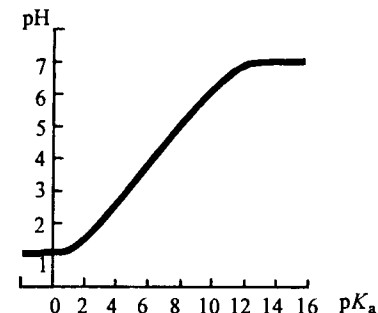
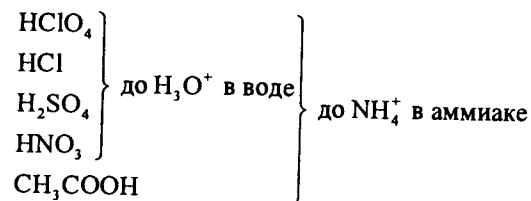


Рис. 6.1. Зависимость pH 0,1 М водного раствора кислоты НА от pK_a

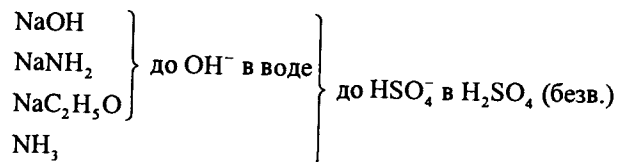
Сильные кислоты	Слабые кислоты	Очень слабые кислоты
Очень слабые основания	Слабые основания	Сильные основания
$\longleftrightarrow$ pK_{SH}		

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

Положения кислотно-основных равновесий (6.4) и (6.5) и величины соответствующих констант (6.7) зависят от природы растворителя. Если растворитель более сильный акцептор протонов, чем вода (например, аммиак), то в нем все величины 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 к менее основному растворителю происходит обратное явление: сильные кислоты могут стать слабыми. Например, в воде HCl и HNO_3 — сильные кислоты ($pK_a < 0$). В ледяной уксусной кислоте они становятся слабыми и, следовательно, различающимися по своим кислотно-основным свойствам. Этот эффект называется *дифференцирующим эффектом растворителя*. Дифференцирующий эффект проявляется и для оснований — при переходе от более к менее кислотному растворителю (например, от воды — к пиридину).

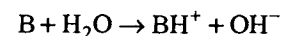
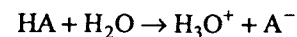
6.1.4. Расчет pH

В аналитической химии важно знать концентрации всех частиц в растворе кислоты или основания после установления равновесия, в частности концентрацию ионов водорода (pH раствора). Для вычисления pH следовало бы учесть все равновесия, в том числе и автопротолиз растворителя. На

практике это вряд ли возможно (особенно если равновесие осложняется гетерогенными процессами, например равновесия 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 (подробнее см. разд. 5.6). Если этого нельзя сделать, не погрешив против разумной точности, учитывают и другие равновесия, привлекая для этого дополнительные связи, например уравнение электронейтральности или протонного баланса.

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

Раствор сильной кислоты или сильного основания. Протолитические равновесия



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

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} \text{ и } \text{pH} = \text{p}c_{\text{HA}}, \quad (6.9)$$

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{B}} \text{ и } \text{pOH} = \text{p}c_{\text{B}}.$$

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

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] \text{ и } \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}c_{\text{B}}.$$

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

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

откуда

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

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, получившихся 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

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

отсюда

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_{\text{HA}}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}c_{\text{HA}}). \quad (6.10)$$

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



и степень диссоциации основания достаточно мала, получаем

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

или

$$[\text{H}^+] = K_w / \sqrt{K_b c_{\text{B}}} \quad \text{и} \quad \text{pH} = 14 - \frac{1}{2}(\text{p}K_b + \text{p}c_{\text{B}}). \quad (6.11)$$

Пусть допущения, сделанные при выводе формул (6.10) и (6.11), неправомерны. При $\alpha > 5\%$ $[\text{HA}] \neq c_{\text{HA}}$, а $[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$. Тогда

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

Сделав несложные алгебраические действия, получаем уравнение

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

Решая его, имеем:

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

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

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

Если $c_{\text{HA}} \sim 10^{-4}$ М и $K_a < 10^{-8}$, то необходимо учитывать поступление ионов H^+ или OH^- за счет автопротолиза. Применяя уравнение электронейтральности

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

получаем

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

Смеси кислот и 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

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

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

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

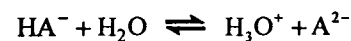
отсюда (если степень диссоциации не превышает 5%)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{HA}_1}^a c_1 + K_{\text{HA}_2}^a c_2 + K_w}. \quad (6.12)$$

Обычно автопротолиз в присутствии двух кислот подавлен, поэтому последний член уравнения (6.12) 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 (6.12) превращается в выражение (6.10).

Аналогичные рассуждения справедливы для смеси оснований или многоосновных оснований.

Раствор амфолита. Это растворы так называемых «кислых солей» (NaHCO_3 , NaH_2PO_4 и т. п.), солей катионокислот (HCOONH_4 , $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}$, ZnOHCl), аминокислот (молекулы их содержат кислотную и основную группы, например, аминоксусная кислота $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) и т. п. В таких растворах сосуществуют частицы и принимающие, и отдающие протоны. Обозначив амфолит HA^- (хотя амфолиты могут быть как заряженными, так и незаряженными), напишем равновесия в растворе



Очевидно, что в таком растворе в отличие от раствора слабой кислоты

$[H^+] \neq A^{2-}$, так как часть ионов водорода присоединяется к HA^- с образованием H_2A . Следовательно,

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A].$$

Если при этом учесть равновесие автопротолиза воды, то

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-]$$

Выразив $[A^-]$, $[H_2A]$ и $[OH^-]$ через соответствующие константы равновесия, получим

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

и после преобразования

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

Отсюда

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}(K_{a,2}[HA^-] + K_w)}{K_{a,1} + [HA^-]}}. \quad (6.13)$$

В зависимости от обстоятельств формулу (6.13) можно упростить. Если $K_{a,1}$ и $K_{a,2}$ различаются так, что $[H_2A]$ и $[A^{2-}] \ll [HA^-]$, можно полагать, что $[HA^-] = c_{HA^-}$, а если еще пренебречь автопротолизом, т. е. когда $K_{a,2}c_{HA} \gg K_w$, то при $K_{a,1} \ll c_{HA}$

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}}. \quad (6.14)$$

Разберем несколько примеров.

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

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

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



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

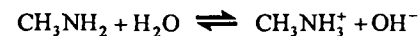
3. В $1 \cdot 10^{-4}$ М растворе фенола ($K_a = 1,3 \cdot 10^{-10}$)



Константа диссоциации и концентрация фенола слишком малы, чтобы пренебречь автопротолизом воды. Поэтому

$$[H^+] = \sqrt{K_a c + K_w} = \sqrt{1,3 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-4} + 10^{-14}} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ М; pH } 6,85.$$

4. В 1,0 М растворе метиламина ($K_b = 5,2 \cdot 10^{-3}$)



По формуле (6.11) получаем

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0}} = 1,4 \cdot 10^{-13}; \text{ pH } 12,8.$$

5. В 0,10 М растворе гидрокарбоната натрия устанавливаются равновесия:



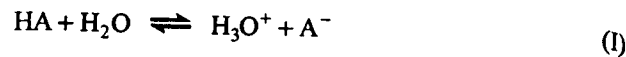
Это раствор амфолита ($K_{H_2CO_3}^a = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{HCO_3^-}^a = 5,0 \cdot 10^{-11}$). Учитывая, что $K_{H_2CO_3}^a \ll c_{HCO_3^-}$ и $K_{HCO_3^-}^a c_{HCO_3^-} \gg K_w$, используем формулу (6.10)

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ М; pH } 8,3.$$

6.1.5. Буферные растворы

В самом широком смысле *буферными* называют системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава. Буферные растворы могут быть кислотно-основными — поддерживают постоянное значение pH при введении кислот или оснований; окислительно-восстановительными — сохраняют постоянным потенциал систем при введении окислителей или восстановителей, известны металлобуферные растворы, в которых поддерживается постоянное значение рМ. Буферный раствор представляет собой сопряженную пару; в частности кислотно-основные — сопряженную кислотно-основную 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 равновесия (I) является константой кислотности HA:

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

отсюда

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

Поскольку равновесия сдвинуты влево, можно в первом приближении считать, что [HA] ≈ c_{HA} и [A⁻] ≈ c_{A⁻}, поэтому

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

(уравнение Гендерсона—Хассельбаха).

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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{осн}}}{c_{\text{кисл}}}. \quad (6.15)$$

При выводе уравнения (6.15) не учитываем ионы водорода, полученные за счет диссоциации воды, полагая, что автопротолиз подавлен в присутствии HA и A⁻.

Однако, если кислота или основание диссоциированы в заметной степени, сделанные допущения могут оказаться неправомерными. В этом случае c_{HA} ≠ [HA], а [HA] = c_{HA} - [H⁺], и c_{A⁻} ≠ [A⁻], а [A⁻] = c_{A⁻} - [OH⁻], а если учесть автопротолиз воды, то

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

и

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

Тогда в буферном растворе

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

Используя K_w, можно решить кубическое уравнение относительно [H⁺]. Однако на практике всегда можно сделать разумные допущения и свести выражение либо к квадратному уравнению, либо к (6.15). С такими ситуациями сталкиваются при расчете pH вблизи точки эквивалентности при построении кривых титрования (см. разд. 9.2) либо при большом разбавлении растворов, либо если K_a или K_b компонента смеси слишком велики и сопряженный протолит не полностью подавляет диссоциацию. Приведем несколько примеров.

1. В растворе, содержащем 0,10 М NH₃ и 0,20 М NH₄Cl,

$$[\text{H}^+] = K_{\text{NH}_4^+}^a \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = 5,7 \cdot 10^{-10} \frac{0,20}{0,10} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ М; pH } 8,96.$$

2. В растворе, содержащем равные количества гидро- и дигидрофосфата натрия,

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^a \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{HPO}_4^{2-}}} = K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}^a = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ М; pH } 7,21.$$

3. Раствор буры можно рассматривать как содержащий эквимольные количества борной кислоты и сопряженного с ней основания B(OH)₄⁻:



Поэтому раствор буры является буферным:

$$[\text{H}^+] = K_{\text{H}_3\text{BO}_3}^a \frac{[\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{B(OH)}_4^-]} = K_{\text{H}_3\text{BO}_3}^a = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ М; pH } 9,24.$$

Свойства буферных растворов. Значение pH буферного раствора остается неизменным при разбавлении, поскольку отношение c_{HA}/c_{A⁻} не меняется. И лишь при очень большом разбавлении (в 10⁴ раз и более) следует учесть автопротолиз воды: значение pH при этом может измениться на 0,5—1,0 единиц pH. При точных расчетах или при точном измерении pH следует учитывать изменения коэффициентов активности кислоты и основания, а они изменяются по-разному для заряженных и незаряженных электролитов.

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

Буферная емкость. Очевидно, что добавлять сильную кислоту или основание к буферному раствору и надеяться на незначительное изменение pH можно лишь в определенных пределах. Каждый буферный раствор характеризуется сопротивляемостью к изменениям. Количественно ее выражают буферной емкостью π . Она определяется числом молей сильной кислоты или основания, которые нужно добавить к 1 л раствора, чтобы изменить pH раствора на единицу:

$$\pi = -\frac{dc_{\text{кисл}}}{d\text{pH}} \text{ и } \pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{pH}},$$

где dc — прирост концентрации сильной кислоты или основания, вызвавший изменение на $d\text{pH}$ (знак минус указывает на уменьшение pH при добавлении сильной кислоты HA). Бесконечно малый прирост dc сильной кислоты вызывает такой же прирост концентрации слабой кислоты $d[\text{HA}]$, а бесконечно малый прирост dc сильного основания приводит к появлению такого же количества слабого основания $d[\text{A}^-]$, только в первом случае pH немного уменьшится, а во втором увеличится. Суммарная концентрация компонентов смеси $c_{\text{буф}}$ не меняется:

$$c_{\text{буф}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \text{ (уравнение материального баланса).}$$

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

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

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферной смеси. Из выражения для константы диссоциации кислоты HA

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

Из уравнения материального баланса $[\text{HA}] = c_{\text{буф}} - [\text{A}^-]$, 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 $[\text{A}^-]$, получаем

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

Подставляя полученные выражения в уравнение для π , получаем

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

Таким образом,

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{HA}} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}}. \quad (6.16)$$

Буферную емкость можно связать с другим параметром системы — 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 сильного основания получается $d[\text{A}^-]$ основания A^- , поэтому

$$\frac{dc}{d[\text{H}^+]} = \frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} = -\frac{c_{\text{буф}} K_a}{(K_a + [\text{H}^+])^2}$$

и

$$\pi = 2,3[\text{H}^+] \frac{K_a c_{\text{буф}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2}. \quad (6.17)$$

Зная буферную емкость, можно найти изменение pH раствора при добавлении сильной кислоты или основания, определить состав буферной смеси и решать другие вопросы.

Например, буферная емкость аммонийной буферной смеси, содержащей 0,10 М NH_3 и 0,20 М NH_4Cl (pH 8,96), равна

$$\pi = 2,3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-9} \frac{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,30}{(5,7 \cdot 10^{-10} + 1,1 \cdot 10^{-9})^2} = 0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

или по формуле (6.16)

$$\pi = 2,3 \frac{0,10 \cdot 0,20}{0,10 + 0,20} = 0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

При добавлении к 1 л этого раствора $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль HCl

$$\Delta \text{pH} = -\frac{\Delta c_{\text{HCl}}}{\pi} = -\frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{0,15} = -6,7 \cdot 10^{-2}$$

(мы заменили дифференциалы конечными приращениями) и pH раствора после введения HCl стал $8,96 - 6,7 \cdot 10^{-2} = 8,89$.

Для оценки изменения pH можно было бы не рассчитывать значение π , а воспользоваться формулой (6.15), рассчитав предварительно количества компонентов буферной смеси в молях:

$$n_{\text{NH}_3} = 0,10 \cdot 1 = 0,10 \text{ моль} \quad \text{и} \quad n_{\text{NH}_4^+} = 0,2 \cdot 1 = 0,20 \text{ моль}.$$

После добавления $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль HCl

$$n_{\text{NH}_3} = 0,10 - 0,01 = 0,09 \text{ моль} \quad \text{и} \quad n_{\text{NH}_4^+} = 0,20 + 0,01 = 0,21 \text{ моль}.$$

По формуле (6.15) получаем

$$[\text{H}^+] = 5,7 \cdot 10^{-10} \frac{0,21}{0,09} = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ М}; \text{ pH } 8,89.$$

Покажем, как оценить состав буферной смеси, если известна буферная емкость. Например, определим состав аммонийной буферной смеси с pH 9,25 ($[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-10}$), при добавлении к 0,5 л которого 25 ммоль NaOH значение pH изменяется не более чем на 0,05.

По определению буферной емкости $\pi = \Delta c_{\text{OH}^-} / \Delta \text{pH}$. Количество добавленной щелочи $\Delta c_{\text{OH}^-} = 25 \cdot 10^{-3}$ моль/0,5 л, следовательно,

$$\pi = 25 \cdot 10^{-3} / (0,5 \cdot 0,05) = 1.$$

Подставляя значение $K_{a(\text{NH}_4^+)} = 5,7 \cdot 10^{-10}$ в формулу (6.17), находим $c_{\text{буф}}$:

$$c_{\text{буф}} = c_{\text{NH}_4^+} + c_{\text{NH}_3} = \frac{\pi(K_a + [\text{H}^+])^2}{2,3 K_a [\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot (5,7 \cdot 10^{-10} + 5,6 \cdot 10^{-10})^2}{2,3 \cdot 5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,74 \text{ моль/л}.$$

По формуле (6.15) найдем соотношение $c_{\text{NH}_4^+} / c_{\text{NH}_3}$:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}}, \text{ т. е. } \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,0,$$

следовательно, состав смеси $c_{\text{NH}_4^+} = 0,87 \text{ М}$ и $c_{\text{NH}_3} = 0,87 \text{ М}$.

Буферная емкость зависит от суммарной концентрации компонентов и соотношения их концентраций. Из (6.17) видно, что чем больше $c_{\text{буф}}$, тем больше π . Максимальное значение π имеет при равенстве концентраций компонентов сопряженной пары (рис. 6.2).

Действительно, буферную емкость можно представить в виде

$$\pi = 2,3 \alpha_{\text{HA}} \alpha_{\text{A}^-} c_{\text{буф}},$$

где α_{HA} и α_{A^-} — молярные доли HA и A^- .

Приравнявая первую производную (скажем, по α_{HA}) этого уравнения к нулю, получаем

$$\frac{d\pi}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3 c_{\text{буф}} \frac{d[\alpha_{\text{HA}} \alpha_{\text{A}^-}]}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3 c_{\text{буф}} \frac{d[\alpha_{\text{HA}}(1 - \alpha_{\text{HA}})]}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3 c_{\text{буф}} (1 - 2\alpha_{\text{HA}}) = 0,$$

отсюда $\alpha_{\text{HA}} = 1/2$ и $\alpha_{\text{A}^-} = 1/2$.

При этом соотношении $\text{pH} = \text{p}K_a$, поэтому буферные растворы желательно готовить так, чтобы значение pH их 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

$$\pi_{\text{макс}} = 2,3 \cdot 0,5 \cdot 0,5 c_{\text{буф}} = 0,575 c_{\text{буф}}.$$

В справочниках приводятся рецепты приготовления буферных растворов с известными pH и π .

Буферные свойства растворов сильных кислот и 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 основания приводит к связыванию их с H_2O в ионы лиония или лиата.

Поскольку $d[\text{H}^+] / d \ln [\text{H}^+] = [\text{H}^+]$, буферная емкость в этих случаях выражается следующим образом:

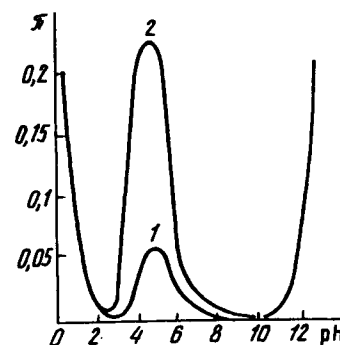


Рис. 6.2. Зависимость буферной емкости от pH и общей концентрации ацетатной буферной смеси: 1 — $c_{\text{буф}} = 0,1 \text{ М}$; 2 — $c_{\text{буф}} = 0,4 \text{ М}$; максимумы кривых находятся при $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ ($\text{pH} = \text{p}K_a$); минимумы наблюдаются при $c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0$ и $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0$; подъем кривых отражает буферную емкость растворителя

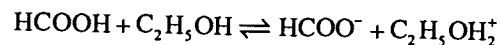
$$\pi = 2,3[\text{H}^+] \text{ (для сильных кислот),}$$

$$\pi = 2,3[\text{OH}^-] \text{ (для сильных оснований).}$$

На рис. 6.2 видно возрастание π в сильнокислой и сильнощелочной областях.

Расчет pH в неводных растворах. В принципе алгебраические соотношения для расчета pH в водных средах пригодны для расчета pH в среде 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 для неводных растворителей, во-вторых, мало сведений о процессах, протекающих в этих средах, — ассоциации, ионизации и т. п., в-третьих, коэффициенты активности аниона и катиона (т. е. сольватированного протона) при переходе от одного растворителя к другому изменяются по-разному, а экспериментально определяется лишь средний коэффициент активности.

Приведем расчет pH этанольного раствора муравьиной кислоты с концентрацией 0,10 М. В растворе устанавливается равновесие:

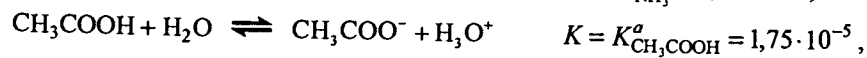
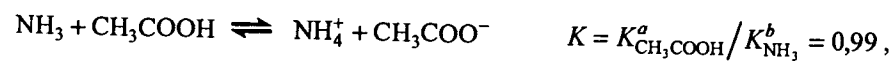


Значение pH определяется концентрацией ионов лиония, т. е. $\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+$. По формуле (6.10), используя $K_{\text{НСООН}, \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}}^a = 1,0 \cdot 10^{-9}$, находим

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}_2^+] = \sqrt{K_{\text{НСООН}, \text{C}_2\text{H}_5\text{ОН}}^a c_{\text{НСООН}}} = 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ М; pH } 5,0.$$

6.1.6. Взаимодействие кислоты и основания

При смешивании растворов кислоты и основания устанавливается равновесие, включающее несколько реакций. Например, при сливании водных растворов NH_3 и CH_3COOH протекают реакции:



Каждую такую реакцию можно рассматривать как конкуренцию за протон. Побеждает равновесие, константа которого больше. Сравнивая константы, видим, что доминирующим равновесием в приведенном примере является реакция между NH_3

и CH_3COOH , т. е. самым сильным основанием и самой сильной кислотой из присутствующих. В результате получаются более слабая кислота и более слабое основание, чем исходные.

6.2. Комплексообразование

Свойства комплексных соединений (устойчивость, интенсивная окраска, малая растворимость, летучесть и др.) широко используют для получения информации о качественном и количественном составе пробы, лежат в основе многих химических и физических методов анализа.

6.2.1. Основные понятия

В самом общем смысле под *комплексом* (комплексным соединением) в химии понимают сложную частицу, состоящую из составных частей, способных к автономному существованию. Строгое определение понятия «комплекс» дать вряд ли возможно. Тем не менее можно отметить основные признаки, позволяющие выделить комплексные соединения в особый класс химических соединений:

- способность отдельных составных частей к самостоятельному существованию;
- сложность состава;
- частичная диссоциация на составные части в растворе;
- наличие положительно заряженной центральной частицы — *комплексообразователя* (обычно это ион металла), связанной с *лигандами*;
- наличие определенной устойчивой пространственной *геометрии* расположения лигандов вокруг комплексообразователя. Примеры:

Комплекс	Составные части
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	Ni^{2+} , NH_3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$, SO_4^{2-} , Co^{2+} , NH_3

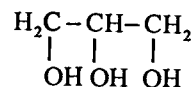
Последний пример показывает, что составные части комплекса, в свою очередь, могут также состоять из нескольких частей. Лиганды, связанные с центральным атомом непосредственно, образуют *внутреннюю сферу* комплекса, непосредственно не связанные — *внешнюю сферу*. Атомы лиганда, посредством которых осуществляется связь с комплексообразователем, называются *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 плоско-квадратную, реже — линейную или какую-либо иную геометрию.

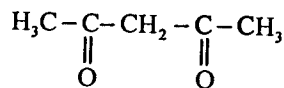
Координационное число. Число связей, которое комплексообразователь может образовывать с лигандами в координационно насыщенном комплексе, называется координационным числом. Если лиганд образует связь только одним донорным атомом, то координационное число равно числу присоединенных лигандов. Различают *характеристическое* и *максимальное* координационное число.

Характеристическое координационное число (ХКЧ) — это число связей, образуемых лигандами определенного типа. Оно зависит от природы лиганда. Например, для иона Fe^{3+} в хлоридных комплексах $\text{ХКЧ} = 4$, а в тиоцианатных $\text{ХКЧ} = 6$. **Максимальное координационное число (МКЧ)** — это максимально возможное для данного центрального атома число связей, не зависящее от природы лиганда. Оно определяется только электронным строением и размерами центрального атома и может достигать 4, 6, а иногда и более.

Дентатность лигандов. *Дентатностью* называется число донорных атомов лиганда, образующих координационные связи с центральным атомом. Лиганды, образующие только одну координационную связь (H_2O , NH_3 , Cl^- , I^- , OH^- , CN^- и др.), называются *монодентатными*, а образующие несколько связей, например



глицерин



ацетилацетон

— *полидентатными*. 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.

Комплексы с полидентатными лигандами, которые содержат циклы, включающие центральный атом, называются хелатными (от греч. *chele* — клешня). Согласно *правилу циклов Чугаева*, наиболее устойчивые хелатные циклы образуются в том случае, когда в состав цикла входят пять или шесть атомов. Например, среди диаминов состава $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$ наиболее устойчивые комплексы образуются при $n=2$ (пятичленный цикл) и $n=3$ (шестичленный цикл).

Дентатность лиганда зависит также от координационных и структурных особенностей комплексообразователя и лиганда. Так, этилентриаминпентауксусная кислота имеет семь донорных атомов, потенциально доступных для

координации с ионом металла. Однако в комплексе с Ca^{2+} она координируется только с шестью атомами, поскольку для Ca^{2+} $\text{МКЧ} = 6$. В то же время в комплексе с Ce^{3+} ($\text{МКЧ} = 12$) она семидентатна.

6.2.2. Типы комплексов

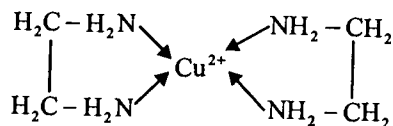
Существует несколько классификаций комплексов в зависимости от признака, положенного в их основу. С точки зрения характера связи между составными частями комплекса выделяют *внутрисферные* и *внешнесферные* комплексы. В свою очередь, внутрисферные комплексы подразделяют на однороднолигандные и смешанолигандные в зависимости от того, входят ли в их состав лиганды одного или различных типов. С точки зрения особенностей структуры среди внутрисферных комплексов выделяют уже упоминавшийся класс *хелатов* — комплексов, образованных с участием полидентатных лигандов и имеющих в своей структуре циклы; среди хелатных комплексов выделяют подкласс *внутрикомплексных соединений*, при образовании которых выделяются ионы водорода (лиганды кислотного типа). Можно разделить комплексы на *моновядерные* и *полиядерные* в зависимости от числа центральных атомов, присутствующих в них. Наконец, с точки зрения скорости образования комплексов различают *лабильные* и *инертные* комплексы.

Внутрисферные комплексы. Отличительные признаки внутрисферных комплексов — наличие непосредственной (как правило — координационной) связи центрального атома с лигандами. Комплексы, в которых все лиганды идентичны (например, HgI_4^{2-}), называются *однороднолигандными*, а комплексы, одновременно содержащие лиганды различной природы (например, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$) — *смешанолигандными*. Учитывая, что одним из лигандов могут быть молекулы растворителя, комплексы типа CdNH_3^{2+} , $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, ..., $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ фактически тоже являются смешанолигандными (реально их состав отвечает формулам $\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, ..., $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}$).

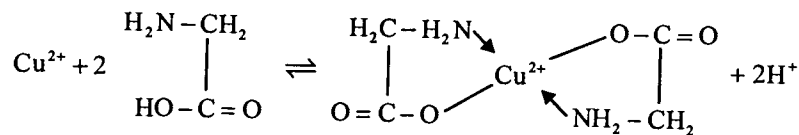
В *смешанолигандных* комплексах проявляются разнообразные эффекты взаимного влияния лигандов. Вследствие этого такие комплексы часто обладают особыми свойствами, не сводимыми к свойствам соответствующих однороднолигандных комплексов. Например, образование смешанолигандного комплекса $\text{Co}(\text{II})$ с диметилглиоксимом и иодид-ионами приводит к образованию интенсивной красной окраски, что используется 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 обра-

зования 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.

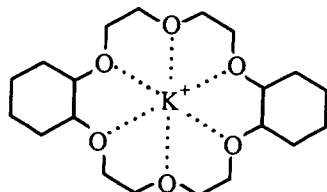
Хелаты — комплексы, образованные с участием полидентатных лигандов и имеющие циклы. Таким образом, характерная особенность хелатов — наличие циклов, состоящих из атомов лиганда и включающих атом комплекссообразователя:



Полидентатные лиганды с кислотными функциональными группами могут образовывать хелаты особого типа, называемые внутрикомплексными соединениями. *Внутрикомплексное соединение* — это хелат, в котором замыкание цикла сопровождается вытеснением из кислотных функциональных групп одного или нескольких протонов ионом металла:



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 тогда, когда размер полости макроцикла соответствует размеру центрального иона. Например, дициклогексан-18-краун-6 (диаметр полости 2,6—3,2 Å) образует с ионом K^+ (2,66 Å) более устойчивый комплекс, чем с Na^+ (1,90 Å): $\lg \beta = 8,3$ и 6,4, соответственно:



Внешнесферные комплексы. Многие комплексы могут присоединять дополнительные ионы или молекулы, не связанные непосредственно с центральным атомом. Такие комплексы называются *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.

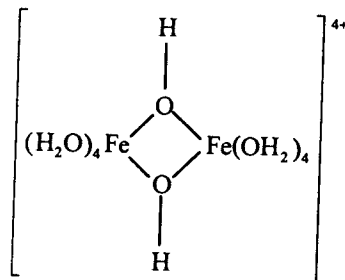
Помимо электростатических взаимодействий, дополнительная стабилизация внешнесферных комплексов может иметь место за счет образования водородных связей, переноса заряда и донорно-акцепторных взаимодействий между лигандами внутренней и внешней сфер. Такие специфические взаимодействия лигандов проявляются, например, в изменении окраски при образовании внешнесферного комплекса. Так, комплекс серебра с бромпирагалловым красным (L) окрашен в желтый цвет, а в присутствии фенантролина образуется голубой комплекс состава $[\text{Ag}(\text{Phen})_2]^+ \text{L}^-$. На основе этой реакции разработан чувствительный и селективный спектрофотометрический метод определения серебра. 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 гл. 7.

Полиядерные комплексы. *Моноядерными* называются 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 центральных атома. Связь между центральными ионами может осуществляться либо через мостиковые группы, либо непосредственно (Hg_2^{2+}). Полиядерные комплексы с одинаковыми центральными атомами называют *гомополиядерными*, с различными центральными атомами — *гетерополиядерными* (разнометалльными).

Многие ионы 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 образовывать и полидентатные органические лиганды, особенно такие, в которых число донорных атомов превышает максимальное координационное число центрального атома. Например, для триэтилентетрамингексауксусной кислоты (10 донорных атомов) доказано образование би- и триядерных комплексов с 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. разд. 6.2.5). Например, реакцию Fe(III) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА), широко используемую для титриметрического определения железа, лучше проводить при pH 1,5—2, а не при pH 3, несмотря на то, что с термодинамической точки зрения значение pH 3 более благоприятно для образования комплекса Fe(III) с ЭДТА. Причина состоит в том, что при увеличении pH резко возрастает содержание полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) , которые

реагируют с ЭДТА достаточно медленно. Особенно неблагоприятным может быть образование гетерополиядерных комплексов, приводящее к взаимному влиянию определяемых 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, титановым желтым. В других случаях образование полиядерных комплексов, наоборот, способствует протеканию ана-

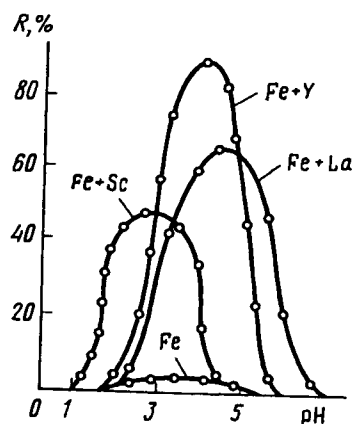
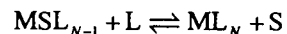
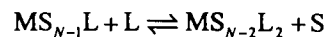
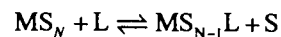


Рис. 6.3. Экстракция диэтиловым эфиром комплексов $\text{Fe(III)}-\text{Sc(III)}$, Y(III) и La(III) с люмогаллионом

литической 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) за счет образования 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. 6.3) вследствие образования биядерных разнометалльных комплексов с этим реагентом, экстрагирующихся лучше, чем моноядерные.

6.2.3. Равновесия реакций комплексообразования

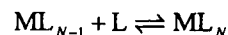
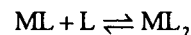
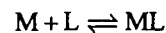
При описании равновесий комплексообразования следует помнить, что ионы в растворе всегда сольватированы. Поэтому образование комплексов можно представить как последовательное замещение молекул растворителя (S) на молекулы или ионы лиганда (L):



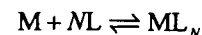
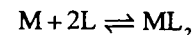
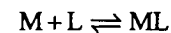
Необходимыми условиями возможности таких процессов является более высокая по сравнению с растворителем донорная способность лиганда и стерическая доступность.

Поскольку в разбавленных растворах активность растворителя практически постоянна, а точное число молекул растворителя, сольватирующего ион, не всегда известно, то равновесия комплексообразования обычно представляют в следующем виде:

Ступенчатые



Суммарные



В соответствии с законом действия масс ступенчатое образование комплексов можно представить набором соответствующих термодинамических ступенчатых констант устойчивости:

$$\begin{aligned}
 K_1^0 &= \frac{a_{ML}}{a_M a_L} \\
 K_2^0 &= \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L} \\
 &\dots\dots\dots \\
 K_N^0 &= \frac{a_{ML_N}}{a_{ML_{N-1}} a_L}
 \end{aligned}
 \quad (6.18)$$

Константы соответствующих суммарных равновесий называют *общими* (суммарными) константами устойчивости и обозначают символом β :

$$\begin{aligned}
 \beta_1^0 &= K_1^0 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L} \\
 \beta_2^0 &= K_1^0 K_2^0 = \frac{a_{ML_2}}{a_M a_L^2} \\
 &\dots\dots\dots \\
 \beta_N^0 &= K_1^0 K_2^0 \dots K_N^0 = \frac{a_{ML_N}}{a_M a_L^N}
 \end{aligned}
 \quad (6.19)$$

При ионной силе раствора, не равной нулю, используют соответствующие *реальные* константы устойчивости:

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} = K_i^0 \frac{\gamma_{ML_{i-1}} \gamma_L}{\gamma_{ML_i}}, \quad (6.20)$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = \beta_i^0 \frac{\gamma_M \gamma_L^i}{\gamma_{ML_i}}. \quad (6.21)$$

При протекании побочных реакций с участием центрального иона или лиганда устойчивость комплекса характеризуют *условные* константы устойчивости (в этом случае обычно используют общие константы):

$$\beta'_i = \frac{[ML_i]}{c'_M (c'_L)^i} = \beta_i \alpha_M (\alpha_L)^i = \beta_i^0 \alpha_M (\alpha_L)^i \frac{\gamma_M \gamma_L^i}{\gamma_{ML_i}}, \quad (6.22)$$

где c'_M и c'_L — общие концентрации всех форм металла и лиганда за исключением связанных в продукт реакции ML_i . Соответственно, молярные доли вычисляются в этом случае как

$$\alpha_M = [M]/c'_M, \quad \alpha_L = [L]/c'_L.$$

Наиболее распространенными побочными реакциями с участием лиганда являются реакции *протонирования* (кислотно-основные), а с участием иона металла — реакции *комплексобразования* с другими лигандами, присутствующими в системе (Cl^- , NH_3 , CH_3COO^- и т. д.); важный случай реакций такого типа — образование *гидроксикомплексов*. Условные константы устойчивости, таким образом, зависят от pH и состава раствора. Если известны концентрации частиц, принимающих участие в побочных реакциях, и константы соответствующих равновесий, то можно легко рассчитать молярные доли α_M и α_L и условную константу устойчивости.

Пример. Рассчитать условную константу устойчивости комплекса Fe^{3+} с анионом этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, Y^{4-}) при pH 2,0, принимая во внимание протонирование аниона Y^{4-} и образование гидроксикомплексов Fe^{3+} ; $\beta_{FeY^-} = 1,26 \cdot 10^{25}$.

Поскольку данные для расчета ионной силы в условии не заданы, примем, что $\beta^0 \approx \beta$ и ограничимся расчетом α -коэффициентов.

Запишем уравнение основной реакции:



Выражение для условной константы устойчивости FeY^- имеет вид

$$\beta' = \beta \alpha_{Fe^{3+}} \alpha_{Y^{4-}}.$$

Для расчета α -коэффициентов Fe^{3+} и Y^{4-} воспользуемся формулами (5.26) и (5.32). Необходимые значения общих констант устойчивости гидроксикомплексов Fe^{3+} (β_i) и ступенчатых констант диссоциации H_4Y ($K_{a,i}$) возьмем из справочных таблиц: $\lg \beta_1 = 11,8$; $\lg \beta_2 = 22,3$; $\lg \beta_3 = 30,0$; $pK_{a,1} = 2,00$; $pK_{a,2} = 2,67$; $pK_{a,3} = 6,16$; $pK_{a,4} = 10,26$.

Для расчетов необходимы также концентрации $[H^+]$ и $[OH^-]$:

$$[H^+] = 10^{-pH} = 1,0 \cdot 10^{-2}; \quad [OH^-] = K_w/[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-12}.$$

Подставляя соответствующие величины в формулы (5.26) и (5.32), получаем:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + 10^{11,8} \cdot 1 \cdot 10^{-12} + 10^{22,3} \cdot 1 \cdot 10^{-24} + 10^{30,0} \cdot 1 \cdot 10^{-36}} = 0,606,$$

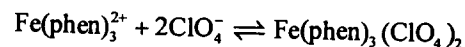
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{1}{1 + \frac{1 \cdot 10^{-2}}{10^{-10,26}} + \frac{1 \cdot 10^{-4}}{10^{-(10,26+6,16)}} + \frac{1 \cdot 10^{-6}}{10^{-(10,26+6,16+2,67)}} + \frac{1 \cdot 10^{-8}}{10^{-(10,26+6,16+2,67+2,00)}}} = 3,67 \cdot 10^{-14}.$$

Окончательно

$$\beta' = 1,26 \cdot 10^{25} \cdot 0,606 \cdot 3,67 \cdot 10^{-14} = 2,80 \cdot 10^{11}.$$

Условная константа устойчивости меньше, чем реальная, почти в 10^{14} раз.

Реакции образования внешнесферных комплексов описывают точно так же, как и внутрисферных. Константы устойчивости в этом случае обычно называют *константами ассоциации*. Например, для реакции



$$\beta_{\text{асс},2} = \frac{[\text{Fe(phen)}_3(\text{ClO}_4)_2]}{[\text{Fe(phen)}_3^{2+}][\text{ClO}_4^-]^2}.$$

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 водно-органические растворители. Например, тиоцианатный комплекс Co(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 проэкстрагировать его растворителем, не смешивающимся с водой (изоамиловым спиртом).

Ступенчатые реакции образования комплексов. В ряду последовательно образующихся мооядерных комплексов ML_i ступенчатые константы 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 приближенно постоянное значение.

Экспериментально получаемые соотношения последовательных ступенчатых констант устойчивости, как правило, сильно отличаются от статистического. Эти отклонения обусловлены рядом причин, в частности: 1) изменениями в электронной структуре комплекса; 2) стерическими факторами; 3) образованием водородных связей между лигандами в комплексе.

Так, для комплексов Hg(II) —галогенид-ион аномально высокие значения K_2/K_3 связаны с тем, что Hg(II) образует преимущественно линейные комплексы (sp -гибридизация), а присоединение третьего лиганда требует перехода атома ртути в

нехарактерное для него состояние с sp^2 - или sp^3 -гибридизацией. Аналогично объясняется высокая величина отношения K_4/K_5 для системы $\text{Cu(II)} - \text{NH}_3$.

Для комплексов Fe(II) с 2,2'-дипиридилем или 1,10-фенантролином, наоборот, $K_3 \gg K_2$. Такое соотношение констант тоже 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 и образуются π -связи между центральным атомом и лигандами). Комплексы FeL_2^{2+} и FeL_3^{2+} резко различаются по спектрам поглощения: первый практически бесцветен, а второй окрашен в ярко-красный цвет. Для комплексов Fe(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 последовательные отношения $\lg(K_i/K_{i+1})$ возрастают из-за стерических препятствий для координации каждого последующего лиганда. Например, для комплексов Ni(II) с N,N'-диметилендиэтилендиаминном $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ $\lg K_1/K_2 = 2,38$, а $\lg K_2/K_3 = 3,23$.

В комплексах с полидентатными лигандами иногда наблюдается аномальный порядок возрастания констант ($K_2 > K_1$) из-за образования прочных внутримолекулярных водородных связей между различными молекулами лигандов. Это очень характерно для комплексов с диметилглиоксимом, салицилальдоксимом и другими лигандами подобного строения. Например, для диметилглиоксимата никеля $\lg K_1 = 8,0$, $\lg K_2 = 9,2$.

Соотношения ступенчатых констант устойчивости комплексов с лигандами, применяемыми в качестве реагентов, интересны с аналитической точки зрения. Например, для галогенидов ртути (II) имеется широкий интервал концентраций лиганда, в котором преобладают комплексы состава 1:2. Поэтому соединения Hg(II) можно применять в качестве титрантов для определения галогенид-ионов (Г), поскольку реакция



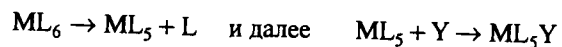
протекает практически в одну стадию, минуя промежуточное образование комплекса 1:1. Диметилглиоксим, образующий в относительно широких пределах концентраций устойчивые, малорастворимые комплексы состава ML_2 , используют для гравиметрического определения никеля и других металлов.

6.2.4. Скорость реакций комплексообразования

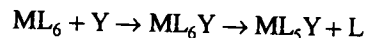
Практически все реакции комплексообразования в растворах представляют собой реакции замены лигандов в исходных, термодинамически менее

устойчивых, комплексов (например, аквакомплексов) на другие лиганды с образованием более устойчивых продуктов. Этот процесс происходит ступенчато.

Существуют два основных механизма замещения лигандов — диссоциативный, например,



и 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. разд. 4.2).

В зависимости от скорости обмена лигандов различают *лабильные* (реагирующие быстро) и *инертные* (реагирующие медленно) комплексы (см. разд. 4.2). Естественно, такое деление условно.

Подчеркнем, что понятия лабильность и инертность являются кинетическими и, вообще говоря, не имеют никакого отношения к понятию устойчивость — термодинамической характеристике комплекса. Например, комплекс $Co(NH_3)_6^{3+}$ весьма устойчив ($\lg \beta_6 = 35,2$) и весьма инертен, а комплекс $CrCl_2(H_2O)_4^+$ — 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 $PtBr_4^{2-}$ 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 (температура, растворитель). Комплексы переходных металлов часто более инертны, чем аналогичные комплексы других металлов. Наиболее инертны комплексы $Cr(III)$, $Co(III)$, платиновых металлов (за исключением Pd), а также некоторые низкоспиновые комплексы, например $Fe(CN)_6^{3-}$. Полиядерные комплексы, как правило, гораздо более инертны, чем соответствующие мооядерные. Например, гидроксокомплексы, которые часто являются полиядерными, реагируют медленно. Именно поэтому $Fe(III)$ и особенно $Al(III)$ медленно взаимодействуют с ЭДТА. При титровании этих ионов раствором ЭДТА реакцию необходимо ускорять нагреванием, а для алюминия практически 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 комплексометрическом титровании реакция определяемого иона с титрантом (а также с индикатором) должна протекать практически мгновенно, иначе индикация конечной точки титрования существенно затрудняется. 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 , Cu , Fe лабильны и быстро разрушаются при действии HCl . Это позволяет избирательно определять кобальт в присутствии указанных металлов.

6.2.5. 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. разд. 6.2.3) и здесь рассматриваться не будет.

Среди фундаментальных факторов, влияющих на устойчивость комплексов, можно выделить природу центрального атома и донорных атомов лигандов, структуру лигандов и стерические факторы.

Природа центрального и донорных атомов. Напомним, что, согласно теории Льюиса (см. разд. 6.1), 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, Пирсон ввел понятия *мягкости* и *жесткости*. При этом мягкость кислоты или основания Льюиса означает его склонность к образованию связей преимущественно ковалентного, а жесткость — преимущественно ионного характера. Примеры жестких и мягких кислот и оснований приведены в табл. 6.2.

Типичные жесткие кислоты Льюиса (катионы-комплексообразователи) характеризуются достаточно низкой электроотрицательностью, высокой поляризующей силой, малым размером иона; для мягких кислот эти свойства противоположны. Жесткость или мягкость иона в значительной степени определяется 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, Fe(III) является значительно более жесткой кислотой Льюиса, чем Fe(II).

Таблица 6.2. Классификация кислот и оснований Льюиса

Соединения	Жесткие	Промежуточные	Мягкие
Кислоты Льюиса (комплексобразователи)	Li(I), Mg(II), Ca(II), Al(III), Sc(III), Zr(IV), Th(IV), PЗЭ	Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)	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

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).

Принцип жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), сформулированный 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 O -содержащими лигандами, для Cu(II), Ni(II), Co(II) — с N -содержащими, а для Hg(II) и Pb(II) — с S -содержащими. Это не означает, что комплексы жестких кислот с мягкими основаниями (и наоборот) не могут быть устойчивыми. Например, для Hg(II) комплекс с 8-гидроксихинолином (O, N -содержащий лиганд) весьма устойчив, однако комплекс с 8-тиохинолином (S, N -содержащий лиганд) 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. 6.4). Для комплексов мягких катионов, а также в ряду разнородно построенных лигандов такие корреляции часто нарушаются. Например, Al(III) образует более устойчивые комплексы с менее основным фторид-ионом, а не с более основным цианид-ионом.

Хелатный эффект. Хелатный эффект, сформулированный Г. Шварценбахом, 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 :

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_n - \lg \beta'_m \quad (m > n \geq 1). \quad (6.23)$$

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 — иметь одинаковое число донорных атомов и одинаковую геометрию внутренней координационной сферы. Величины хелатного эффекта для некоторых систем приведены в табл. 6.3.

Для объяснения природы хелатного эффекта выразим величину $\Delta \lg \beta$ через стандартные свободные энергии комплексообразования в соответствии с формулой (4.12):

$$\begin{aligned} \Delta \lg \beta &= \lg \beta_n - \lg \beta'_m = -\frac{1}{2,303 \cdot RT} (\Delta G_n^0 - \Delta G_m^0) = \\ &= -\frac{1}{2,303 \cdot RT} [(\Delta H_n^0 - \Delta H_m^0) - T(\Delta S_n^0 - \Delta S_m^0)]. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Таким образом, величина $\Delta \lg \beta$ может быть положительна в случае, если: 1) $\Delta H_n^0 - \Delta H_m^0 < 0$ (энтальпийный хелатный эффект); 2) $\Delta S_n^0 - \Delta S_m^0 > 0$ (энтропийный хелатный эффект). На практике хелатный эффект обычно имеет как энтальпийную, так и энтропийную составляющие.

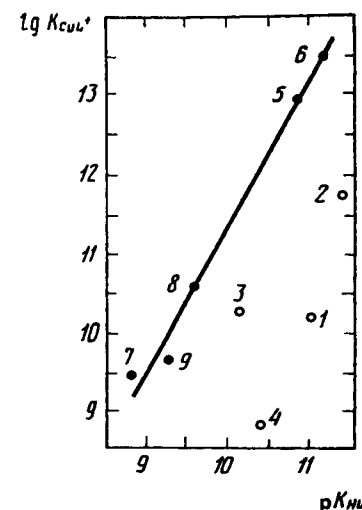


Рис. 6.4. Зависимость логарифма констант устойчивости комплексов Cu(II) от логарифма констант диссоциации реагентов:

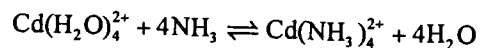
водно-диоксидный раствор (50%) содержит 0,3 M NaClO₄, 20 °C; 1 — 2-метил-8-гидроксихинолин; 2 — 1,2,3,4-тетрагидро-10-гидроксиакридин; 3 — 8-гидроксн-2,4-диметилхинолин; 4 — 8-гидроксн-4-метил-2-фенилхинолин; 5 — 8-гидроксн-хинолин; 6 — 5-метил-8-гидроксн-хинолин; 7 — 8-гидроксн-хинолин; 8 — 8-гидроксн-хинолин; 9 — 5-гидроксн-хинолин.

Таблица 6.3. Хелатный эффект для комплексов аммиака (L) и некоторых полиаминов, $\Delta \lg \beta$ (N—дентатность лиганда)

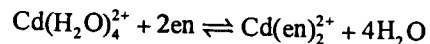
Ион	Этилендиамин (en) N = 2		Диэтилен- триамин (den) N = 3	Триэтилен- тетраамин (trien) N = 4	Триамин- нотри- этиламин (tren) N = 4	Тетраамин- нотетра- этиленди- амин (penten) N = 6
	$\lg \beta_{1(en)} -$ $-\lg \beta_{2(L)}$	$\lg \beta_{2(en)} -$ $-\lg \beta_{4(L)}$	$\lg \beta_{1(den)} -$ $-\lg \beta_{3(L)}$	$\lg \beta_{1(trien)} -$ $-\lg \beta_{4(L)}$	$\lg \beta_{1(tren)} -$ $-\lg \beta_{4(L)}$	$\lg \beta_{1(penten)} -$ $-\lg \beta_{6(L)}$
Co(II) (d^7)	2,4	5,7	3,7	5,7	7,5	10,5
Ni(II) (d^8)	2,9	6,8	4,3	6,2	7,0	10,8
Cu(II) (d^9)	3,4	8,1	6,0	7,8	6,2	—
Zn(II) (d^{10})	1,8	2,0	2,2	3,0	5,5	—
Cd(II) (d^{10})	1,2	3,7	2,7	3,8	5,4	11,9

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. разд. 4.1.1). 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 $\Delta S_m^0 = 0$. Если же лиганд полидентатный, то суммарное число частиц в ходе реакции увеличивается:



Отсюда $\Delta S_n^0 > 0$ и $\Delta S_n^0 - \Delta S_m^0 > 0$.

Приведенные рассуждения следует считать достаточно приближенными, поскольку, во-первых, высвобождающиеся в результате комплексообразования молекулы H_2O не остаются в свободном состоянии, а включаются в общую достаточно упорядоченную структуру воды, а во-вторых, продукт реакции (комплекс) также сольватируется. Величина энтропийного хелатного эффекта 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. 6.4). При этом наибольший выигрыш в энтропии, в соответствии с правилом циклов Чугаева (см. разд. 6.2.1), наблюдается при образовании пяти- и шестичленных хелатных циклов. Для циклов с числом членов больше семи выигрыш в энтропии становится настолько невелик, что такие циклы почти никогда не образуются. Особенно значителен энтропийный эффект в случае, если при образовании комплекса замыкается несколько циклов. В частности, комплексы ионов металлов с ЭДТА содержат пять хелатных циклов и потому исключительно устойчивы.

Таблица 6.4. Константы устойчивости и термодинамические параметры комплексов кадмия (II) с аминами при 25 °C

Комплекс	$\lg \beta_n$	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG^0 , 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
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4)_2^{2+}$	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

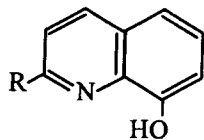
Энтальпийная составляющая обычно вносит в стабилизацию хелатных комплексов существенно меньший вклад. Суть этого эффекта состоит в следующем. В растворе лиганды находятся в неупорядоченном состоянии. Для образования комплекса они должны быть определенным образом ориентированы вокруг центрального атома. 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 для лигандов жесткой структуры). Этот эффект, наоборот, препятствует образованию хелатного комплекса. Однако в случае пяти- и шестичленных циклов искажения структуры лигандов обычно минимальны. Таким образом, пяти- и шестичленный размер циклов является наиболее благоприятным и с точки зрения энтропийной, и энтальпийной составляющей комплексообразования. Повторим еще раз, что основной вклад в хелатный эффект вносит, как правило, энтропийный фактор. Как видно, например, из табл. 6.4, для комплексов кадмия с монодентатными (NH_3 , NH_2CH_3) и бидентатным (этилендиамин $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2$) лигандами различия в величинах ΔH° весьма невелики, а ΔS° — значительны.

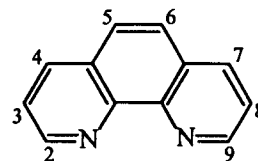
Стерические эффекты. Устойчивость комплексов может зависеть от пространственного окружения донорных атомов. Например, введение заместителей в положения, близкие к донорным атомам, может затруднить образование комплекса. Стерические затруднения особенно сильно проявляются в комплексах с хелатообразующими реагентами и в значительной мере могут определять избирательность реагента.

Наглядным примером могут служить 2-алкилпроизводные 8-гидрокси-хинолина (HL):

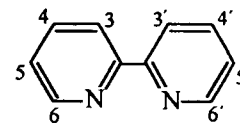


Он может образовывать с двухзарядными ионами внутрикомплексные соединения тетраэдрической конфигурации состава ML_2 , а с трехзарядными — октаэдрические комплексы ML_3 . И те, и другие не заряжены и малорастворимы в воде. Однако для ионов малого радиуса (в частности, Al(III)) образование комплексов ML_3 невозможно ввиду стерических затруднений, создаваемых группой в положении 2. В этом случае образуются лишь заряженные, растворимые комплексы ML_2^+ и ML_2^+ . 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'-дипиридил с их, соответственно, 2,9- и 6,6'-дизамещенными производными:



1,10-фенантролин

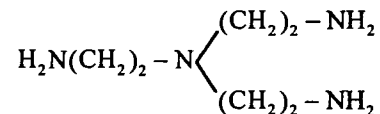


2,2'-дипиридил

В незамещенных реагентах отсутствуют стерические затруднения. Они могут образовывать устойчивые координационно насыщенные комплексы как с Fe(II) (состава FeL_3^{2+} , октаэдрической конфигурации), так и с Cu(I) (состава CuL_2^+ , тетраэдрической конфигурации). Введение же заместителей в указанные положения молекул этих реагентов препятствует координации трех молекул лиганда к иону Fe(II) , однако не препятствует координации двух молекул к иону Cu(I) и существенно не снижает устойчивости комплекса. Следовательно, замещенные фенантролина и дипиридила могут служить избирательными реагентами на Cu(I) .

При введении заместителей в молекулу 2,2'-дипиридила в положения 3,3' также возникают стерические затруднения при комплексообразовании, но они имеют иной характер. Так как в данном случае отсутствуют эффекты, обусловленные отталкиванием лигандов, можно предположить, что заместители вызывают изменение плоской конфигурации лиганда, нарушая в нем систему сопряжения и устойчивость комплекса в целом.

Пространственные затруднения возникают и при образовании комплексов с вынужденной конфигурацией. Так, линейный триэтилететрамин образует с ионами Cu(II) более устойчивый хелат, чем разветвленный:



В первом случае возможна более благоприятная для Cu(II) плоская квадратная конфигурация, во втором требуется не характерная для Cu(II) тетраэдрическая структура. Для Zn(II) , наоборот, предпочтительнее тетраэдрическая конфигурация, поэтому с разветвленным амином комплекс Zn(II) более устойчив.

6.2.6. 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 соответствует энергиям фотонов видимой области электромагнитного спектра (диапазон длин волн 400—750 нм; см. гл. 11). Молекулярные орбитали комплекса, обуславливающие их 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, лантанидов, актинидов. Такие ионы окрашены как «сами по себе» (т. е. в виде аквакомплексов), так и в комплексах с другими лигандами, например ионы Cr(III) , Ni(II) , Cu(II) , Pr(III) , Nd(III) и др. 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.

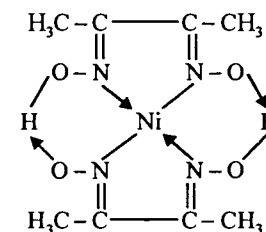
Рассматриваемые переходы относятся к числу запрещенных (маловероятных), поэтому интенсивность окраски соответствующих комплексов весьма мала. Вероятность таких переходов (интенсивность окраски), как и их энергия (цвет), зависят от природы лиганда. Выбирая подходящий лиганд, интенсивность окраски таких комплексов можно существенно повысить. Например, аммиачные комплексы Cu(II) , этилендиаминтетраацетатный комплекс Cr(III) или комплексы лантанидов с β -дикетонами окрашены значительно интенсивнее, чем соответствующие аквакомплексы. Тем не менее значение таких комплексов в аналитической химии относительно невелико. Их используют главным образом для обнаружения и определения достаточно высоких содержаний элементов.

$\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$ Переходы локализованы на молекулярных орбиталях лигандов (символами π и π^* обозначают, соответственно, связывающую и разрыхляющую π -орбитали, символом n — несвязывающие орбитали атомов, имеющих свободную электронную пару: O, N и т. д.). 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, краситель 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 содержать в своей структуре специфические фрагменты (группировки), называемые *хромоформными* и содержащие двойные связи (π -хромоформные группировки: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$, $\text{N}=\text{N}$ и др.) или гетероатомы с неподеленными электронными парами (n -хромоформные). В аналитической практике реагенты с n -хромоформными группировками используются 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 содержаний ионов металлов — в том числе непереходных и других, не имеющих собственной окраски (Ca(II) , Al(III) и т. д.).

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:



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 (лантаниды, актиниды), а среди d -элементов — комплексы ионов с конфигурацией $d^1 s^2$ [Ti(II) , Pb(II) , Bi(III) , Sb(III)], d^0 [Cu(I) , Au(I)], d^6 [Ru(II) , Os(II)]. Для многих из этих эле-

ментов 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^0 соответствующей полуреакции (разд. 6.3).

Таблица 6.5. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы системы $Fe(III)/Fe(II)$ в присутствии различных лигандов

Реакция	E^0 , В	$\beta_{Fe(II)}/\beta_{Fe(III)}$
$Fe(H_2O)_6^{3+} + e^- \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$	0,77	—
$FeHPO_4^+ + e^- \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+} + HPO_4^{2-}$	0,22	$4,5 \cdot 10^{-10}$
$Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,36	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$Fe(ЭДТА)^- + e^- \rightarrow Fe(ЭДТА)^{2-}$	0,14	$1,7 \cdot 10^{-11}$
$Fe(phen)_3^{3+} + e^- \rightarrow Fe(phen)_3^{2+}$	1,19	$1,6 \cdot 10^7$

Как видно из табл. 6.5, при замене молекул воды лигандами, образующими более устойчивые комплексы с $Fe(III)$, чем с $Fe(II)$ (HPO_4^- , CN^- , ЭДТА), стандартный потенциал полуреакции и окислительная способность $Fe(III)$ уменьшаются, а в случае лигандов, образующих более устойчивые комплексы с $Fe(II)$ (phen), — возрастают.

Изменение E^0 при комплексообразовании можно использовать для стабилизации неустойчивых в водных растворах степеней окисления элементов. Классическим примером служит $Co(III)$. Аквакомплексы $Co(III)$ окисляют воду до O_2 , тогда как в присутствии NH_3 , CN^- , NO_2^- , наоборот, ионы $Co(II)$ легко окисляются кислородом воздуха с образованием устойчивых комплексов $Co(NH_3)_6^{3+}$, $Co(CN)_6^{3-}$ и $Co(NO_2)_6^{3-}$.

Окислительно-восстановительные системы типа ML_n^{j+}/ML_m^{j-} (например, $Fe(phen)_3^{3+}/Fe(phen)_3^{2+}$) представляют собой очень удобные индикаторы для окислительно-восстановительного титрования. Так, интенсивно красный фенантролинат железа (II) при окислении легко переходит в бледно-голубой фенантролинат железа (III).

Летучесть комплексов

Летучими называют соединения, способные испаряться и конденсироваться без изменения состава при умеренной (ниже 700—800 К) температуре. Признаки летучести: возможность сублимации (возгонки) вещества; присутствие в масс-спектре молекулярных соединений или осколочных металлосодержащих ионов.

Летучие соединения металлов можно подразделить на несколько классов: 1) комплексы с монодентатными σ -донорными лигандами (галогениды HgI_2 , $AsCl_3$, UF_6);

2) борогидриды $[Al(BH_4)_3, Hf(BH_4)_4, Zr(BH_4)_4]$;

3) хелаты (β -дикетонаты и их производные, диалкилдитиокарбамматы, комплексы с макроциклическими лигандами);

4) безводные нитраты, перхлораты;

5) комплексы с лигандами π -акцепторного типа (циклопентаденильные комплексы $EuCp_2$, $LnCp_3$, UCp_3Cl);

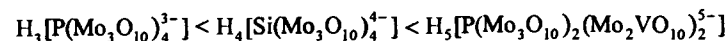
6) смешанолигандные комплексы $Th(ДПМ)_3NO_3$, $Ln(ГФА)_3 \cdot 2ТБФ$, $Th(ТТА)_4 \cdot ТБФ$. Здесь ДПМ — дипивалонилметан; ГФА — гексафторацетон; ТТА — тетранитрофторацетон; ТБФ — трибутилфосфат.

Можно отметить, что максимальной летучестью обладают 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 происходит полное экранирование центрального иона металла. Наибольшим разнообразием летучих соединений характеризуются d - и p -элементы, наименьшим — тяжелые щелочные и щелочноземельные металлы. Таким образом, свойства летучести того или иного соединения тесно связаны с его химическим строением. Летучие комплексные соединения используют в газовой хроматографии, масс-спектрометрическом анализе, для разделения и концентрирования сублимаций.

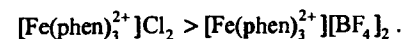
Растворимость комплексов

Растворимость веществ определяется соотношением свободных энергий образования кристаллической решетки и сольватации. И та, и другая энергия зависят от структуры вещества и природы растворителя. В целом, справедливо утверждение «подобное растворяется в подобном». Так, в высокополярных растворителях (вода) растворимость комплексов в целом уменьшается в ряду: заряженные $\gg$ незаряженные гидрофильные $>$ незаряженные гидрофобные комплексы. Для органических неполярных растворителей ряд растворимости противоположный.

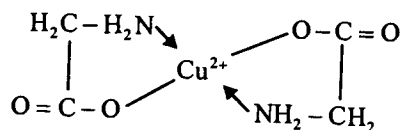
Для заряженных комплексов (включая ионные ассоциаты) растворимость в воде, как правило, возрастает с увеличением заряда иона, например



и уменьшается с увеличением его размера:



Для незаряженных комплексов растворимость существенно зависит от соотношения гидрофильных и гидрофобных фрагментов. 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 никель с этим реагентом образует координационно насыщенный плоский квадратный комплекс с КЧ = 4 состава $Ni(HDm)_2$, а 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 очень мало растворимы в воде. Например, растворимость в воде большинства координационно ненасыщенных гидрофобных 8-гидроксихинолинов двухзарядных ионов состава $M(Ox)_2(H_2O)_2$ ниже, чем для координационно насыщенного, но гидрофильного комплекса Cu(II) с аминокислотой



Введение тяжелых гидрофобных заместителей (эффект утяжеления) в молекулу хелата или ионного ассоциата широко используется в аналитической химии. Так, применение тяжелых органических катионов позволяет осаждать в виде ионных ассоциатов даже относительно простые неорганические комплексы. Например, из разбавленных растворов HNO_3 или H_2SO_4 катион нафтохинолиния количественно осаждает комплекс CdI_4^{2-} . Однако следует иметь в виду, что введение заместителей — даже гидрофобных — в положение, близкое к донорным атомам хелатообразующих групп, может вызвать стерические затруднения при комплексообразовании (см. разд. 6.2.5) и привести к нежелательному результату. Так, из-за стерических препятствий, вызванных метильной группой, к иону $Al(III)$ могут присоединиться только две молекулы 2-метил-8-гидроксихинолина (HL). В результате образуется комплекс состава AlL_2^+ , который заряжен и хорошо растворим в воде.

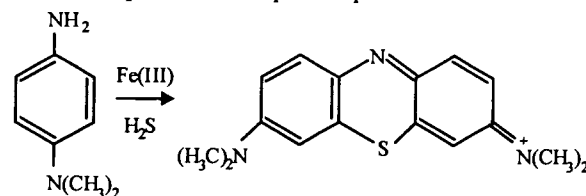
Для повышения растворимости комплексов используют органические реагенты, содержащие гидрофильные заряженные группы: $-SO_3^-$, $-PO_3H^-$, $-AsO_3H^-$. Например, наличие сульфогрупп в молекуле хромотроповой кислоты является причиной растворимости этого реагента и ее комплекса с $Ti(IV)$ в воде.

6.2.7. Органические реагенты

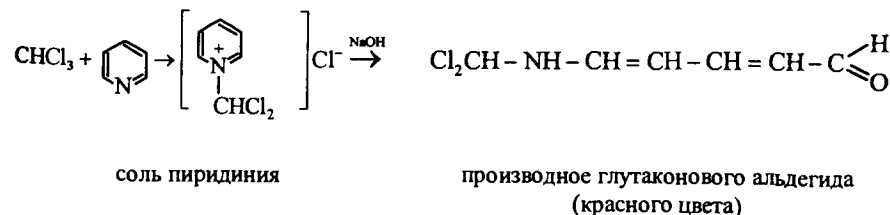
Органические реагенты — это органические соединения, которые в результате химического взаимодействия позволяют обнаружить или количественно

определить ионы или соединения вследствие образования продуктов с различными аналитическими свойствами.

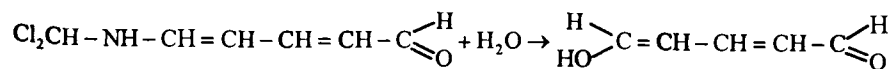
Продуктами реакций могут быть комплексные соединения или новые органические вещества, образующиеся в результате окислительно-восстановительной реакции (окислительно-восстановительные индикаторы, см. разд. 9.2.6) либо синтеза, или же иные формы самого реагента (кисотно-основные индикаторы, см. разд. 9.2.4). Помимо участия в реакциях этого типа органический реагент в растворе может адсорбироваться осадком, причем эта адсорбция сопровождается изменением цвета реагента (адсорбционные индикаторы, см. разд. 9.2.7). Образование новых органических соединений вследствие синтеза используют для определения неметаллов (например, S, N, Se), но чаще для определения органических соединений. Например, метиленовый синий, который образуется в результате взаимодействия сероводорода с *m*-диметиламиноанилином в присутствии $Fe(III)$, обеспечивает чувствительность и селективное определение сероводорода



Для определения органических соединений используют разнообразные реакции синтеза окрашенных продуктов. В качестве примера рассмотрим реакцию Фудживары для определения полигалоидных алифатических соединений, например хлороформа, тетрахлорида углерода, бромформа, 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:



Можно привести примеры, когда разнообразие органических реагентов и реакций с ними дает много преимуществ органическим реагентам перед неорганическими, вследствие чего органические реагенты применяют в химическом анализе гораздо чаще неорганических. Области применения органических реагентов не ограничиваются обнаружением и количественным определением. Их применяют для разделения и концентрирования (например, в различных видах хроматографии), растворения или осаждения комплексных соединений (при получении индивидуальных соединений), маскирования одних ионов в присутствии других для повышения избирательности реакции.

Учитывая установленные закономерности комплексообразования и факторы, влияющие на свойства органических реагентов и их комплексов, можно синтезировать новый органический реагент с более выгодными свойствами для решения конкретной аналитической задачи.

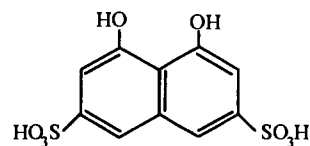
Некоторые свойства органических реагентов

Многие органические реагенты имеют характерную окраску. Она обусловлена наличием групп, содержащих π -электроны и называемых *хромофорами*, или *хромоформными группами*. Наиболее известными хромофорами являются >C=C< , >C=O , >C=S , >C=N- , -N=N- , N=N- , -O-N=O , -O-N=O , >C=C-C=C< , $\text{O=C}_6\text{H}_4\text{=O}$. В общем случае молекула, содержащая хромоформные группы, имеет полосу поглощения в ультрафиолетовой или видимой областях спектра, соответствующую π -переходу. Интенсивно окрашенные органические реагенты содержат несколько хромоформных групп, соединенных сопряженными (двойными) связями, т. е. имеется π -сопряженная система, в которой π -электроны делокализованы и не принадлежат какой-либо одной связи.

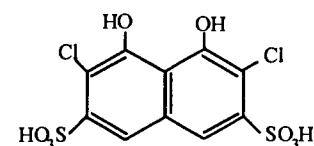
π -Электроны обладают большой подвижностью. Комплексообразование приводит к изменению электронной структуры хромофора и, следовательно, к изменению окраски реагента (см. разд. 6.2.6).

Помимо хромоформных групп в органических реагентах могут присутствовать атом или группа, т. е. заместитель, который влияет на электронную структуру хромофора. Различают *ауксохромные* ($\text{-F < -CH}_3 < \text{-Cl < -Br < -OH < -OCH}_3 < \text{-NH}_2 < \text{-NHCH}_3 < \text{-N(CH}_3)_2 < \text{-NHC}_6\text{H}_5$) и *антиауксохромные* ($\text{-NH}_2^+ < \text{-SO}_2\text{NH}_2 < \text{-COO}^- < \text{-CN < -COOCH}_3 < \text{-COCH}_3 < \text{-CHO < -NO}_2$) группы. Первые обычно действуют как электронодонорные, вторые — как электроноакцепторные заместители. В первом приближении можно считать, что повышение электронной плотности на аук-

сохроме и ее снижение на антиауксохроме приводят к сдвигу в длинноволновую область полос поглощения реагентов и комплексов и, наоборот, снижение электронной плотности на ауксохроме и ее повышение на антиауксохроме 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 ($\text{pK}_a = 5,5$) и 2,7-дихлорхромотроповой ($\text{pK}_a = 3,1$) кислотами:



хромотроповая кислота



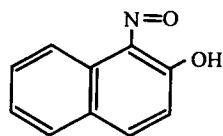
2,7-дихлорхромотроповая кислота

При pH 3—4 железо (III) образует с хромотроповой кислотой комплекс зеленого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 725$ нм), а с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой — комплекс зеленовато-голубого цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 760$ нм), сами реагенты бесцветны.

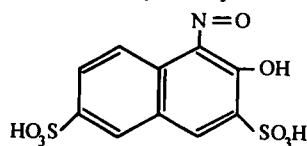
Флуоресцирующие органические реагенты представляют собой сложные ароматические или гетероароматические соединения с π -сопряженной системой, обладающие жесткими плоскими структурами. К таким реагентам относятся окси- или аминопроизводные антрахинона, флавоны (морин, кверцетин и др.), некоторые ксантеновые красители (родамин, флуоресцеин), 8-гидроксихинолин. Надо отметить, что поглощение (переходы $\pi \rightarrow \pi^*$) и испускание (переходы $\pi \leftarrow \pi^*$) излучения происходят на хромоформных 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 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 («утяжеления») молекулы органического реагента путем введения гидрофобных заместителей, например $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, $\text{-C}_6\text{H}_5$, -Br и других, 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 $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3\text{H}^-$, $-\text{AsO}_3\text{H}^-$, $-\text{COO}^-$. 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)

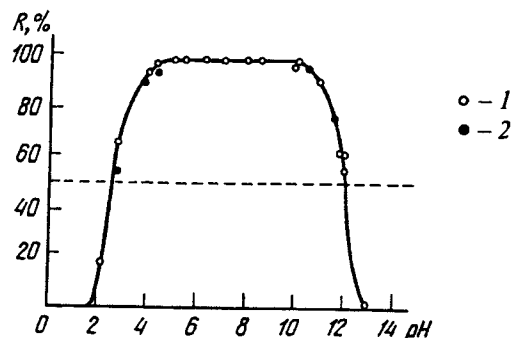
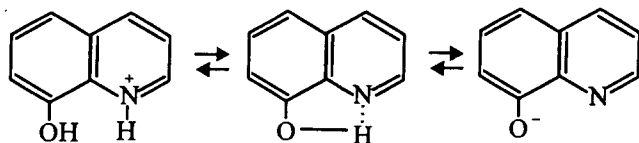


Рис. 6.5. Распределение 8-гидроксихинолина в зависимости от pH в системах хлороформ—вода (1) и бензол—вода (2)

При изменении pH 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 от pH (рис. 6.5)

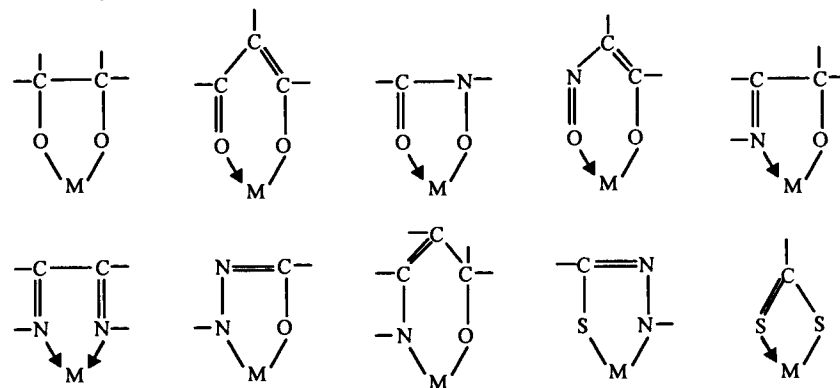


Те же закономерности справедливы и для комплексов ионов металлов с органическими реагентами (см. разд. 6.2.6).

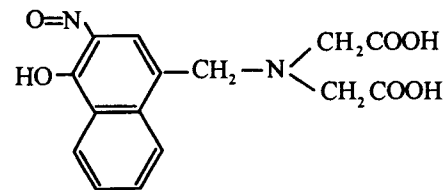
Функционально-аналитические группировки

Органические реагенты главным образом используются 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 (ФАГ) — это сочетание различных функциональных групп, содержащих одинаковые или разные по природе донорные атомы, и пространственно расположенных для возможности замыкания цикла при комплексообразовании. Некоторые наиболее часто встречающиеся функционально-аналитические группировки в комплексах ионов металлов с органическими реагентами приведены ниже



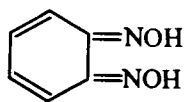
Поскольку число таких функционально-аналитических группировок, а тем более их сочетаний, может быть очень большим, число возможных новых органических реагентов практически не ограничено. Например, синтезированы реагенты, содержащие разные по природе ФАГ: одна ответственна за образование окрашенного хелата, 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 вещества:



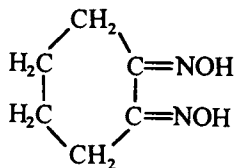
Иминодиацетатная группа образует бесцветные комплексы, а система сопряженных связей при комплексообразовании вызывает появление окраски как в исходном, так и в модифицированном реагентах. Внешний эффект при определении или обнаружении обоими реагентами одинаков, однако селективность второго реагента выше.

Свойства ФАГ зависят от структуры молекулы в целом, от строения ФАГ, от природы донорных атомов, размера цикла, образующегося вследствие комплексообразования, от стерического влияния заместителей. Кроме того, введение подходящего заместителя (электронодонорного или электроноакцепторного) может существенно изменить основность донорных атомов ФАГ. В этом случае справедливо общее правило: введение электронодонорных заместителей повышает основность донорного атома ФАГ и, следовательно, его донорную способность, а введение электроноакцепторных заместителей приводит к снижению электронной плотности на донорном атоме и к снижению основности. Это правило применимо к хелатообразующим реагентам с одинаковыми ФАГ. Если при этом нет структурных различий, то между величиной pK_a реагента и $\lg \beta_{ML}$ должна быть линейная зависимость (см. разд. 6.2.5).

Влияние структуры молекулы в целом на ФАГ можно проиллюстрировать следующими примерами. Так, два органических реагента, содержащих одну и ту же диоксиминовую группировку, различаются тем, что в одном (бензофенондиоксим) ФАГ включена в бензольное кольцо, в другом (ниоксим) — в циклогексановое:



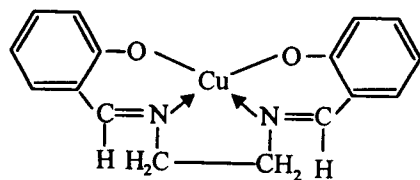
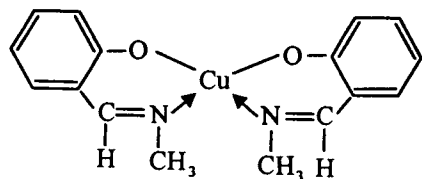
бензофенондиоксим



1,2-циклогександиондиоксим (ниоксим)

Хелаты ниоксима, являющегося аналогом диметилглиоксима, успешно используют в анализе, например для гравиметрического определения никеля и висмута. Напротив, бензофенондиоксим с ионами металлов хелатов не образует.

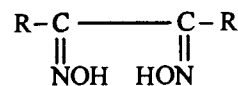
Рассмотрим другой пример — различие в устойчивости хелатов меди с производными салицилальдимида



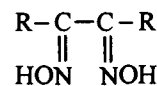
обусловлено тем, что в одном из реагентов есть связывающие CH_2 -группы, и это приводит к образованию более устойчивого хелата с тремя циклами.

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 $500^\circ C$ без разложения.

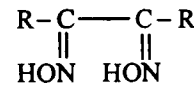
В органических реагентах, ФАГ которых содержит группу атомов типа $>C=N-$ или $-N=N-$, может иметь место изомерия ФАГ, называемая лигандной изомерией, которая проявляется в различной реакционной способности реагента. Например, диоксимины могут существовать в следующих изомерных формах:



син-форма



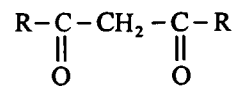
анти-форма



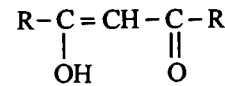
амфи-форма

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 -дикетонов. Таутомерное кето-енольное равновесие для них имеет вид

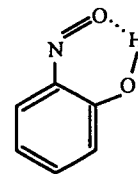


кетонная форма

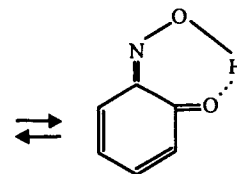


енольная форма

Хелаты образует енольная форма реагента, поэтому енолизация является необходимой предпосылкой для комплексообразования. Другой тип таутомерного равновесия существует у реагентов с *o*-нитрозофенильной группировкой. Среди таких реагентов прежде всего следует назвать 1-нитрозо-2-нафтол (реактив Ильинского):



нитрозофенильная форма



хинониминная форма

Именно хинониминная форма реагента является реакционноспособной, так как она образует хелаты с ионами металлов, окрашенные в интенсивно красный цвет.

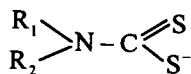
Практическое применение

Селективность органических реагентов определяется многими факторами, главными из которых являются природа и число донорных атомов ФАГ, размер цикла, а также стерические факторы (см. разд. 6.2.5). Если число атомов, образующих цикл, мало (≤ 4) либо велико (≥ 6), то из-за высокого напряжения в цикле вероятность замыкания цикла снижается. Однако образование того или иного цикла зависит от соответствия стереохимических требований ионов металла и донорного атома. Например, для ионов Ag(I) и Hg(II) , для которых характерна линейная структура комплексов, более устойчивыми оказываются семи- и восьмичленные циклы.

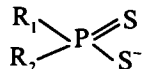
Ионы металлов, относящиеся к классу жестких кислот, преимущественно образуют пяти- и шестичленные циклы с O,O- , O,N- , N,N- содержащими реагентами [например, Mg(II) , Mn(II) , Al(III) , Fe(III)]. Легко деформируемые большого размера ионы металлов класса мягких кислот [платиновые металлы, Cu(I) , Ag(I) , Hg(II)] образуют устойчивые пятичленные хелатные циклы с N,S- и S,S- содержащими реагентами, а также четырехчленные с S,S- содержащими реагентами.

Ниже показано применение некоторых наиболее важных органических реагентов в порядке увеличения размеров их хелатных циклов.

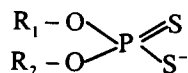
Четырехчленные хелатные циклы. Устойчивые комплексы с четырехчленными циклами образуют серосодержащие реагенты с металлами, ионы которых имеют заполненные [Ag(I) , Hg(II) , Cd(II) , Zn(II) , Bi(III)] или частично заполненные [Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Pd(II)] d -орбитали. Размер атома серы и направления его орбиталей допускают образование таких циклов. Важнейшие реагенты этой группы — дитиокарбаминаты (I), дитиофосфиты (II) и дитиофосфаты (III):



I



II



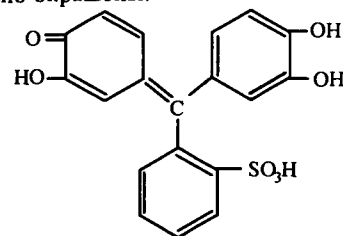
III

Замена углерода на фосфор в молекулах этих реагентов приводит к существенному увеличению устойчивости хелатов.

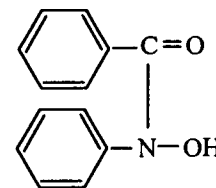
Среди реагентов, образующих четырехчленные циклы и имеющих значение в аналитической химии, следует назвать тиомочевину, диалкил- и диарилфосфорные кислоты и аналогичные производные мышьяковой кислоты. Тиомочевина селективно

взаимодействует с благородными металлами; производные фосфорной и мышьяковой кислот используют для определения Zr , Hf , V и других элементов.

Пятичленные хелатные циклы. Функционально-аналитические группировки этих реагентов могут содержать как донорные атомы одного вида (O,O- ; N,N-), так и различающиеся по природе (O,N- ; N,S-). В группе O,O- содержащих реагентов можно отметить производные трифенилметановых красителей (например, пирокатехиновый фиолетовый), использующиеся 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:



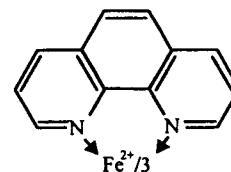
пирокатехиновый фиолетовый



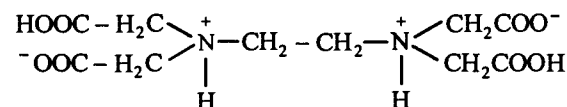
N -бензоил- N -фенилгидроксиламин

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 и палладия. Если оба донорных атома азота реагента принадлежат гетероциклической системе (например, 1,10-фенантролин и 2,2'-дипиридил), то такие реагенты высокочувствительны и селективны на Fe(II) . 1,10-Фенантролин — наиболее известный реагент для спектрофотометрического определения Fe(II) , с которым он образует интенсивно окрашенный хелат красного цвета, устойчив в кислой среде

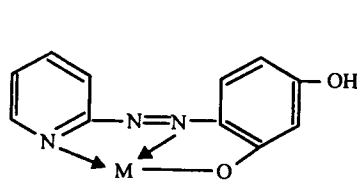


Широко в аналитической химии используют O,N- содержащие реагенты. Среди них прежде всего следует отметить производные 8-гидроксихинолина, а также полиаминополикарбоновые кислоты, например, этилендиаминтетрауксусную кислоту:

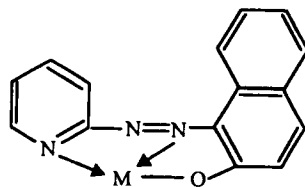


Образование хелатов металлами с этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА) служит основной метода комплексонометрического титрования (см. разд. 9.2.5). 8-Гидрокси-хинолин — групповой реагент, он взаимодействует примерно с 40 металлами. Подбором подходящих условий (рН, маскирование) можно сделать его реакции с некоторыми ионами селективными. Комплексы металлов с 8-гидроксихинолином нерастворимы в воде, но многие из них хорошо растворимы в органических растворителях, что позволяет использовать их в экстракции (см. разд. 7.5).

Для реагентов типа 4-(2-пиридилазо)резорцина и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола возможно образование двух пятичленных хелатных циклов, что приводит к существенному увеличению устойчивости хелатов.



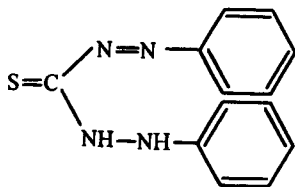
4-(2-пиридилазо)резорцинат



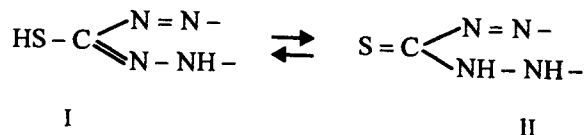
1-(2-пиридилазо)-2-нафтолат

Эти реагенты образуют с ионами многих металлов интенсивно окрашенные комплексы и используются в качестве индикаторов в комплексонометрии и реагентов для фотометрического и экстракционно-фотометрического определения элементов.

Среди N,S-содержащих реагентов наиболее известен дифенилтиокарбазон (дитизон):



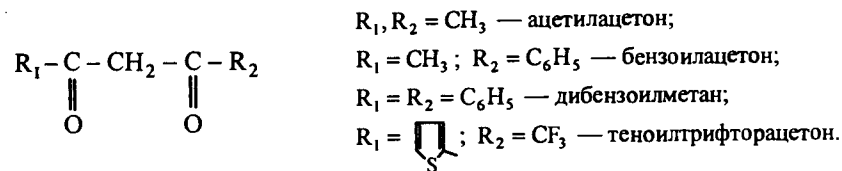
В растворах дитизона существует тион-тиольное таутомерное равновесие, на которое влияет природа органического растворителя:



Из этих двух таутомерных форм только форма (I) образует устойчивые интенсивно окрашенные хелаты, нашедшие широкое применение для экстракционно-фотометрического определения металлов. Хотя дитизон является групповым реагентом, используя маскирование и варьируя рН, удастся определять некоторые металлы с высокой селективностью.

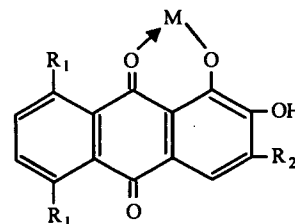
Шестичленные хелатные циклы. Органические реагенты, образующие шестичленные хелатные циклы, можно разделить на две группы: 1) содержащие ФАГ с двумя донорными атомами кислорода; 2) ФАГ которых содержит донорные атомы кислорода и азота. Природа донорных атомов и структура реагентов определяют их низкую селективность. С этими реагентами разработаны селективные реакции с обязательным использованием дополнительных приемов, например маскирования.

Из группы O,O-содержащих реагентов наиболее известны β-дикетоны (ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан, теноилтрифторацетон). Общая формула β-дикетонов имеет вид:



Комплексы ионов металлов с β-дикетонами хорошо растворяются в органических растворителях; многие из них летучи; они сравнительно устойчивы при высоких температурах и поэтому сублимируются без разложения. Эти свойства β-дикетонатов определяют их широкое использование в экстракции и хроматографии.

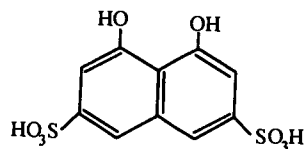
К реагентам с O,O-группировкой относят производные антрахинона, образующие полимерные хелаты со стехиометрией 1:1 и тетраэдрические комплексы со стехиометрией 1:2:



$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{SO}_3\text{H}$ (ализарин S),
 $R_1 = \text{OH}, R_2 = \text{H}$ (хинализарин).

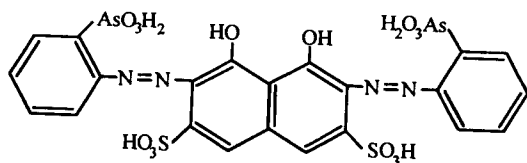
При взаимодействии ионов металлов (Zr, Al, Be, Mg) часто образуются окрашенные малорастворимые полиядерные нестехиометрические соединения с мостиковыми H_2O - и OH -группами. Эти соединения называют лаками. Реагенты применяют для спектрофотометрического определения ряда металлов. Наибольший интерес представляет реакция с бором в сернокислой 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

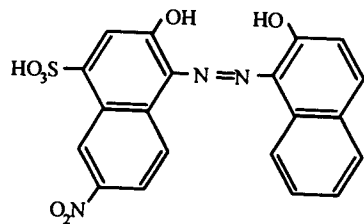


У реагентов этой группы в отличие от антрахинонов отсутствуют пространственные затруднения, связанные со сложной структурой и разветвленностью молекул антрахинона, поэтому образуются комплексы стехиометрии 1:1, 1:2, 1:3. Окраска комплексов зависит от их состава. Так, $Ti(IV)$ с хромотроповой кислотой в сильно-кислых растворах образует хелат красного цвета ($M:L = 1:2$), а в слабокислых растворах (при $pH > 5$) — хелат фиолетового цвета (1:3).

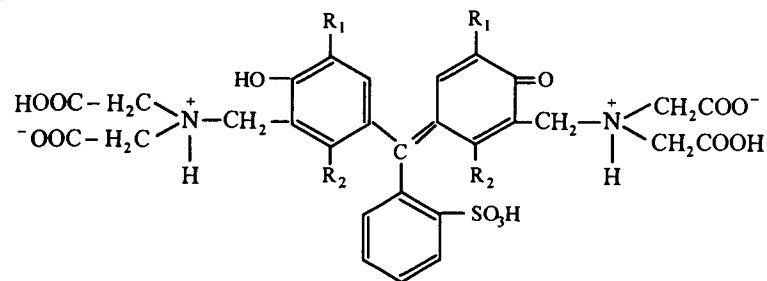
К важнейшим O,N -содержащим реагентам относят азосоединения, трифенилметановые красители и o -аминокарбоновые кислоты. Среди реагентов класса азосоединений можно выделить моно- и бисазопроизводные хромотроповой кислоты, в частности, реагенты с o -арсоно- o -оксиазогруппировкой, например арсеназо III:



Большинство ионов металлов образует с арсеназо III интенсивно окрашенные комплексы, как правило, стехиометрии 1:1. Это указывает на то, что в комплексообразовании участвует одна ФАГ, и 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 М 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

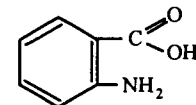


образует с ионами металлов окрашенные хелаты, содержащие пяти- и шестичленные циклы. Этот реагент используют в основном при комплексометрическом титровании в качестве индикатора на двухвалентные ионы. Трифенилметановые красители типа ксиленолового оранжевого или метилтимолового синего, образующие с ионами металлов окрашенные комплексы, чаще всего используют в качестве комплексометрических индикаторов или для фотометрического определения металлов (лантаниды, Zr, Hf, Sc, Bi, In и др.):



где $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$ — ксиленоловый оранжевый; $R_1 = CH(CH_3)_2$, $R_2 = CH_3$ — метилтимоловый синий.

Среди o -аминокарбоновых кислот циклического ряда наиболее известным для определения металлов реагентом является антраниловая кислота



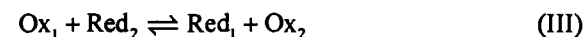
Однако антраниловая кислота — мало селективный реагент, обычно ее используют для гравиметрического определения цинка после отделения мешающих элементов.

6.3. Окислительно-восстановительное равновесие

Реакции с изменением степеней окисления реагирующих веществ называют окислительно-восстановительными (редокс-реакции). Процессы с присоединением и с отдачей электронов



рассматривают как полуреакции восстановления и окисления соответственно. В каждой полуреакции вещество в более высокой степени окисления Ox называют окисленной формой, а вещество в более низкой степени окисления Red — восстановленной формой. Окисленная и восстановленная формы вещества составляют сопряженную пару. Полуреакции окисления и восстановления неосуществимы одна без другой: если есть донор электронов, должен быть акцептор. Реально протекает суммарная окислительно-восстановительная реакция



При этом число отдаваемых и принимаемых электронов должно быть одним и тем же.

6.3.1. Оценка окислительно-восстановительной способности

Способность отдавать и принимать электроны у разных веществ различна. Для оценки этой способности, как и в случае любой другой химической реакции, могут служить константы равновесия реакций (I)–(III):

$$K_1^0 = \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_e}; \quad K_2^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2} a_e}; \quad K_3^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}},$$

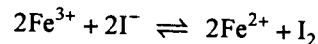
где a_e — активность сольватированных электронов.

Поскольку реакции (I) и (II) неосуществимы по отдельности, найти K_1^0 и K_2^0 невозможно, в то время как K_3^0 — вполне реальная величина.

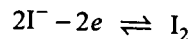
Бросается в глаза аналогия между окислительно-восстановительными и кислотно-основными реакциями; только в первых переносится электрон, а во вторых — протон. Так же, как и при оценке силы кислот и оснований, константа полной реакции отражает лишь относительную силу окислителя или восстановителя.

Для оценки окислительно-восстановительной способности более удобной оказалась другая термодинамическая величина — потенциал. Это связано с уникальной особенностью данного типа реакций: полуреакции окисления и восстановления можно разделить в пространстве, поскольку при переносе электронов возникает электрический ток. Следовательно, энергию химической реакции можно преобразовать в электрическую. Практически такое преобразование осуществляется в гальваническом элементе.

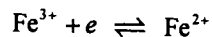
Рассмотрим реакцию между ионами Fe^{3+} и I^- (для простоты написания опустим сольватные оболочки):



При сливании растворов хлорида железа (III) и йодида калия выделяется иод до установления равновесия. Можно поступить иначе: представим реакцию в виде полуреакций окисления



и восстановления



и разделим их в пространстве. Для этого в один сосуд поместим раствор FeCl_3 , в другой — раствор KI . Соединим оба раствора металлическим про-

водником (опустим в растворы платиновые пластинки, инертные к компонентам растворов, и соединим их металлическим проводником). Для замыкания электрической цепи воспользуемся солевым мостиком — U-образной трубкой, заполненной насыщенным раствором электролита (обычно KCl), обладающим ионной проводимостью (рис. 6.6). 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.

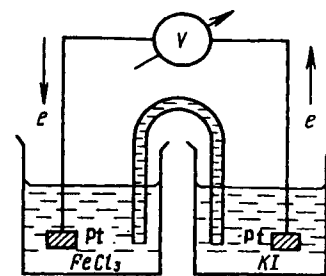


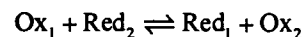
Рис. 6.6. Схема гальванического элемента

Возможность пространственного разделения полуреакций окисления и восстановления позволяет количественно описывать окислительно-восстановительные реакции не константой равновесия, а электродвижущей силой гальванического элемента — потенциалом. На электрохимическое превращение одного моля вещества затрачивается работа

$$A = nFE,$$

где n — число электронов; F — постоянная Фарадея ($9,65 \cdot 10^4$ Кл); E — ЭДС гальванического элемента.

Для самопроизвольной реакции



эта работа есть энергия Гиббса:

$$A = -\Delta G = nFE$$

(отрицательный знак указывает на самопроизвольность процесса). Зная, что

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K^0,$$

получаем

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}$$

или

$$E = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}.$$

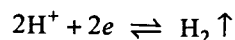
При активностях всех компонентов, равных единице, второе слагаемое равно нулю и

$$E^0 = -\Delta G^0/nF.$$

Величина E^0 — стандартная характеристика ячейки.

В принципе можно было бы измерить ЭДС гальванических элементов, помещая в сосуды компоненты самых разных полуреакций. Однако удобнее измерить ЭДС, поместив в один из сосудов компоненты какой-то 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-то одном растворителе).

Целесообразно сделать такие оценки при стандартных условиях, т. е. при определенной температуре, давлении 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 с $a_{H^+} = 1$. Через сосуд пропускают водород под давлением 1 атм (рис. 6.7). 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. разд. 10.1.3). Потенциалы этих электродов измерены с большой точностью относительно СВЭ.

Соглашение о знаках. Для измерения потенциала полуреакции нужно составить гальванический элемент из водородного электрода и электрода, на котором протекает интересующая нас полуреакция. При замкнутой цепи значения потенциалов будут самые разные, мало того, в одних случаях стрелка измерительного прибора (вольтметр) будет отклоняться в одну сторону, в других — в противоположную. Это значит, что в одних случаях протекает реакция восстановления H^+ , в других — окисления H_2 . Например, если

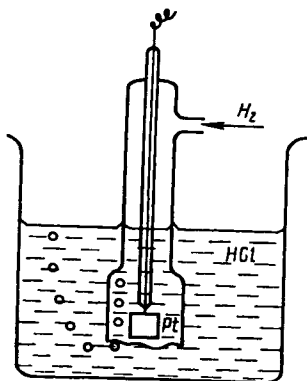
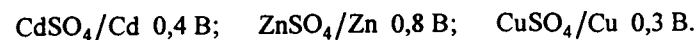
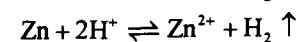
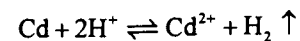


Рис. 6.7. Водородный электрод

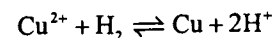
измерять E гальванического элемента, изображенного на рис. 6.6, помещая в один из сосудов разные системы M^{n+}/M ($a_{M^+} = 1$), то получим такие значения E :



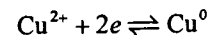
В последнем случае стрелка отклоняется в противоположную сторону, т. е. в первых двух ячейках протекают реакции



в третьей



Значит, кадмий и цинк — более сильные восстановители, чем H_2 , а медь — менее сильный. Очевидно, чтобы оценить относительную окислительно-восстановительную способность, нужно приписать измеряемым потенциалам знак. Какой же? Выбор произвольный, просто нужно договориться и выполнять договоренность. Соглашение о знаках было принято в 1953 г. на конгрессе Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК). Условились приписывать потенциалу тот знак, который имеет электрод в паре с СВЭ. Если самопроизвольно в этом случае протекает реакция восстановления, т. е. электрод имеет положительный знак, то потенциалу приписывают знак «+», и, наоборот, если самопроизвольно идет окисление, то приписывают знак «-». Следовательно, потенциал системы Cu^{2+}/Cu будет равен +0,3 В, так как полуреакция восстановления



в паре с СВЭ протекает самопроизвольно, а потенциалы систем Cd^{2+}/Cd и Zn^{2+}/Zn будут -0,4 и -0,8 В соответственно, так как самопроизвольно в паре с СВЭ протекают реакции окисления.

Стандартные потенциалы множества окислительно-восстановительных пар измерены и приводятся в таблицах. Знак потенциала указывает, самопроизвольно ли протекает реакция восстановления в паре с СВЭ*.

Чем больше $E_{Ox/Red}^0$, тем более сильным окислителем является форма Ox и более слабым восстановителем форма Red.

* Поскольку до принятия соглашения о знаках существовало две системы (европейская, которая совпадает с принятой ИЮПАК, и американская, по которой при записи реакции в форме окисления знак изменяли), в литературе могут встретиться разночтения. В сомнительных случаях нужно быть всегда начеку и руководствоваться разумом. Так, потенциалы сильных окислителей всегда положительны (Cl_2 , I_2 , $KMnO_4$, Fe^{3+}), потенциалы многих металлов (сильных восстановителей) — отрицательны.

6.3.2. Уравнение Нернста

Электродвижущую силу любого элемента можно выразить как разность электродных потенциалов составляющих его полуэлементов $E_2 - E_1$. Если один из электродов — СВЭ, то $E_1 = 0$ и ЭДС элемента равна потенциалу второго электрода E_2 . Выражение для электродного потенциала окислительно-восстановительной полуреакции: $Ox + ne = Red$ имеет вид:

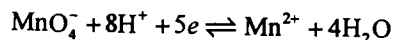
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (6.25)$$

где R — молярная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T — абсолютная температура, К; n — число электронов; F — постоянная Фарадея, $9,65 \cdot 10^4 \text{ Кл}$; $E_{Ox/Red}$ — равновесный электродный потенциал, В; $E_{Ox/Red}^0$ — стандартный электродный потенциал полуреакции, В, т. е. потенциал полуреакции при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$. Это выражение названо *уравнением Нернста*. Если в реакции компоненты находятся в стандартном состоянии (твердые формы, газы с $p = 1 \text{ атм}$), их можно исключить из уравнения Нернста, поскольку их активности равны единице. Активности компонентов следует возвести в степени, равные стехиометрическим коэффициентам.

Часто постоянные величины объединяют в одну константу, а натуральный логарифм заменяют десятичным. Тогда при 25°C

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

Таким образом, стандартный электродный потенциал — это равновесный потенциал полуреакции при активностях всех участвующих в равновесии частиц, равных 1 М. Например, для полуреакции



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

и

$$E = E^0 \text{ при } a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = a_{\text{H}^+} = 1.$$

Стандартный потенциал зависит только от температуры, давления и природы растворителя.

На практике удобнее пользоваться концентрациями, а не активностями. В этом случае уравнение Нернста можно переписать, используя общие концентрации окисленной и восстановленной форм c_{Ox} и c_{Red} . Поскольку $a = \gamma c$, то уравнение Нернста приобретает вид

$$E = E_{Ox/Red}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}, \quad (6.26)$$

$$\text{где } E_{Ox/Red}^{0'} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox} \alpha_{Ox}}{\gamma_{Red} \alpha_{Red}}.$$

Величина $E_{Ox/Red}^{0'}$ называется *формальным* электродным потенциалом полуреакции. Он равен равновесному потенциалу при общих концентрациях окисленной и восстановленной форм, равных 1 М, и заданных концентрациях всех других веществ, присутствующих в системе. Например, для рассмотренной выше полуреакции

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-} \alpha_{\text{MnO}_4^-}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}} \alpha_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{0,059}{5} \lg [\text{H}^+]^8.$$

Таким образом, формальный потенциал, в отличие от стандартного, зависит от ионной силы, глубины протекания конкурирующих реакций и концентраций частиц, не являющихся окисленной либо восстановленной формами, но принимающих участие в полуреакции (в данном примере — H^+).

Поскольку коэффициенты α , входящие в выражение для формального потенциала, связаны с константами конкурирующих реакций, измерение $E^{0'}$ при разных условиях — один из методов определения констант устойчивости комплексов, произведений растворимости и т. д. В отсутствие конкурирующих реакций значения $E^{0'}$ зависят от ионной силы практически линейно (рис. 6.8). Это дает возможность находить стандартные потенциалы экстраполяцией ЭДС гальванических элементов, измеренных при разных ионных силах, на значение $I = 0$. Поскольку $E^{0'}$ зависят от коэффициентов активности, измерение ЭДС позволяет определять последние (это один из самых точных методов определения коэффициентов активности электролитов).

Как правило, влияние побочных реакций сказывается на величинах потенциалов значительно сильнее, чем влияние 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.

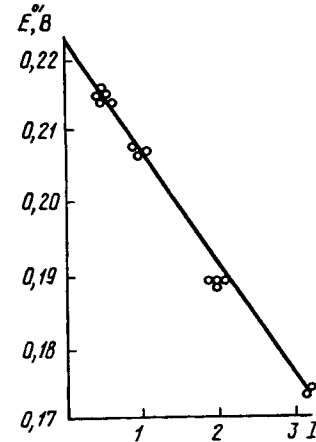
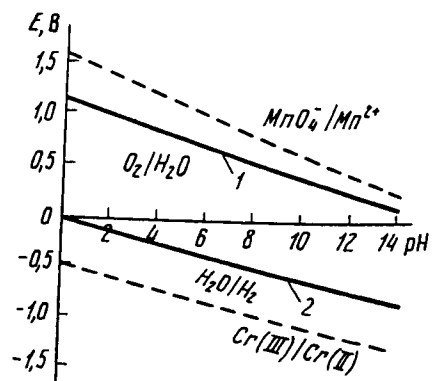


Рис. 6.8. Влияние ионной силы на потенциал хлоридсеребряного электрода

Сходство кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций заметно и при сравнении уравнений, связывающих рН (или E) с концентрациями участников реакций:

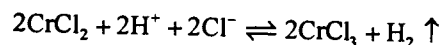
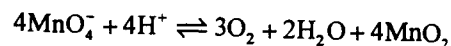


$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{и}$$

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

В обоих случаях к стандартной величине прибавляется член, содержащий отношение концентраций сопряженных форм. Только $\lg[\text{Ox}]/[\text{Red}]$ умножается на множитель, выраженный в единицах потенциала (вольт); 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 Ох- и Red-формы вещества, обладают сопротивляемостью к изменению потенциала. При добавлении к такому раствору окислителя или восстановителя соответственно Red- или Ох-форма реагирует с ними, при этом изменение потенциала будет небольшим.

Амфотерные растворители нивелируют силу кислот и оснований до ионов лития и лиата. Однако в окислительно-восстановительных системах аналогичное явление наблюдается не столь явно. Казалось бы, в воде окислители с $E^0 > 1,23$ В (E^0 полуреакции $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$) и восстановители с $E^0 < 0$ В (E^0 полуреакции $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2 \uparrow$) не должны существовать (рис. 6.9). В отличие от большинства реакций с переносом протона реакции с переносом электрона могут протекать медленно и не происходит нивелирования до полуреакций окисления и восстановления растворителя. Поэтому возможно существование в водных растворах сильных окислителей (MnO_4^-) и восстановителей (Cr^{2+}):



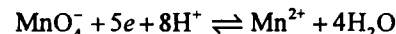
Эти реакции идут крайне медленно. Вследствие кинетической заторможенности существуют в растворах такие окислители и восстановители, как V^{2+} , VO^+ , H_2O_2 . Все системы с $E^0 > 1,23$ В и $E^0 < 0$ неустойчивы.

В неводных растворителях область устойчивости соединений, конечно, меняется. Величина ΔG^0 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 еще недостаточно изучено.

6.3.3. Влияние химических взаимодействий на потенциал

Остановимся более подробно на влиянии реагентов, которые так или иначе взаимодействуют с окисленной или восстановленной формой, на потенциал системы. Такие взаимодействия приводят фактически к созданию новых редокс-систем, что широко используют в аналитической химии для управления реакциями.

Влияние рН. Часто при окислительно-восстановительных реакциях перестраивается структура веществ, при этом не обойтись без участия других компонентов. При перестройке кислородсодержащих частиц таковыми являются ионы водорода. Например, в реакции



тетраэдрический ион MnO_4^- — перестраивается в октаэдрический аква-ион $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Кроме того, ионы водорода могут протонировать Ох- или Red-форму, если они являются акцепторами протона. Например, при восстановлении арсенат-иона в зависимости от рН ионы протонируются, образуя новые редокс-пары:

	рН	E^0
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	< 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

Во всех этих случаях ионы водорода входят в уравнение Нернста

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

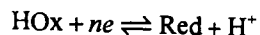
Например, для реакции восстановления иона MnO_4^- уравнение Нернста имеет вид

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg [H^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

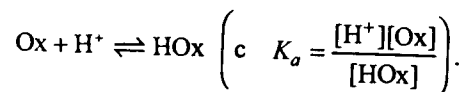
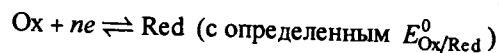
для реакции восстановления H_3AsO_4

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3} = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3}^0 + \frac{0,059}{2} \lg [H^+]^2 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

Стандартный потенциал этих реакций равен потенциалу при активностях всех компонентов, равных единице, в том числе и при $a_{H^+} = 1$. Стандартные потенциалы всех реакций восстановления As(V), приведенные выше, связаны между собой через константы кислотности (или протонирования). Действительно, полуреакции



можно представить сочетанием реакции восстановления и протонирования



Из константы кислотности

$$[\text{Ox}] = K_a \frac{[\text{HOx}]}{[H^+]}$$

Подставим полученное выражение для [Ox] в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{HOx/Red}} &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_a [\text{HOx}]}{[H^+][\text{Red}]} = \\ &= E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_a + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[H^+]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{HOx}]}{[\text{Red}]} \end{aligned}$$

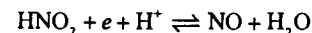
При активностях всех компонентов, равных единице, потенциал пары HOx/Red является стандартным потенциалом:

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

Найдем стандартный потенциал системы HNO_2/NO , используя константу кислотности азотистой кислоты и $E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 = 1,20$ В. В кислой среде окисленная форма протонируется ($K_{\text{HNO}_2} = 6,2 \cdot 10^{-4}$). Тогда

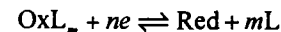
$$E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{HNO}_2} = 1,20 + 0,059 \lg 6,2 \cdot 10^{-4} = 1,01 \text{ В.}$$

Найдем формальный потенциал этой системы при pH 3,0:



$$E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^{0'} = E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 - 0,059 \text{pH} = 1,02 - 0,059 \cdot 3 = 0,84 \text{ В.}$$

Влияние комплексобразования. Окисленная или восстановленная форма системы (или обе) могут связываться в комплексы. Пусть в комплекс связана окисленная форма:



Концентрация лиганда будет входить в уравнение Нернста:

$$\begin{aligned} E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} &= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}][L]^m} = \\ &= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]} \end{aligned} \quad (6.27)$$

При концентрациях OxL_m и Red , равных одному молю в литре, получаем выражение для формального потенциала:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^{0'} = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m}$$

Стандартные потенциалы систем OxL_m/Red и Ox/Red связаны между собой через константу устойчивости β_m . Подставив в уравнение Нернста для полуреакции $\text{Ox} + ne \rightleftharpoons \text{Red}$ выражение [Ox] из β_m

$$\beta_m = \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Ox}][L]^m}$$

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{\beta_m [L]^m [\text{Red}]}$$

после преобразования получаем:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m}}_{E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[L]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}$$

Аналогично, при связывании восстановленной формы в комплекс

$$E_{\text{Ox/RedL}_m} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_m}_{E_{\text{Ox/RedL}_m}^0} + \frac{0,059}{n} \lg [L]^m + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{RedL}_m]}. \quad (6.28)$$

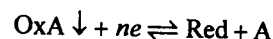
Таким образом, связывание в комплекс окисленной формы понижает, а восстановленной — повышает стандартный потенциал системы.

Если в растворе присутствует несколько комплексов окисленной и восстановленной форм, то уравнение Нернста приобретает вид

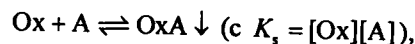
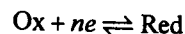
$$E_{\text{Ox/Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^{0'} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}},$$

$$\text{где } E_{\text{Ox/Red}}^{0'} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}.$$

Влияние образования малорастворимых соединений. Иногда одна из форм (или обе) малорастворима. Используя описанный ранее прием разделения полной реакции на две:



в которой окисленная форма — осадок:



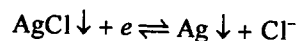
получаем после преобразований

$$E_{\text{OxA/Red}} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_s}_{E_{\text{OxA/Red}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{Red}][\text{A}]}. \quad (6.29)$$

Аналогично, если восстановленная форма малорастворима, то

$$E_{\text{Ox/RedA}} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_s}}_{E_{\text{Ox/RedA}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Ox}][\text{A}]. \quad (6.30)$$

Если обе формы твердые соединения, то потенциал есть функция концентрации иона А. Например, в системе, состоящей из металлического серебра, покрытого хлоридом серебра и погруженного в раствор хлорида, протекает полуреакция:

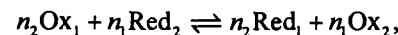


$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}.$$

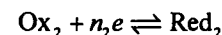
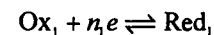
Образование малорастворимого соединения с участием окисленной формы понижает, а с участием восстановленной формы — повышает стандартный потенциал системы.

6.3.4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций

Рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию



состоящую из полуреакций



Термодинамическая константа равновесия этой реакции равна

$$K_{\text{равн}}^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_1} a_{\text{Red}_1}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} a_{\text{Red}_2}^{n_1}}.$$

В состоянии равновесия потенциалы полуреакций одинаковы

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}.$$

Преобразуя это равенство, получаем

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_1} a_{\text{Red}_1}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} a_{\text{Red}_2}^{n_1}} = \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{равн}}^0,$$

отсюда

$$\lg K_{\text{равн}}^0 = \frac{n \Delta E^0}{0,059}, \quad (6.31)$$

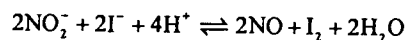
где n — общее число электронов, передаваемых от Ox_1 к Red_2 в соответствии с уравнением реакции; $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$.

Если вместо стандартных использовать формальные потенциалы, то получим условную константу равновесия:

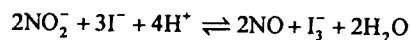
$$\lg K'_{\text{равн}} = \frac{n \Delta E^{0'}}{0,059}. \quad (6.32)$$

Величина этой константы определяет направление и глубину протекания окислительно-восстановительной реакции в заданных условиях. Если считать количественным протекание реакции на 99,9%, то $\Delta E^{0'}$ должна быть больше 0,3 В.

Пусть смешаны растворы KNO_2 и KI при pH 4,0. Найдем направление и константу реакции



или точнее



поскольку в растворе KI выделяющийся иод связывается в комплекс I_3^- . При pH 4,0

$$E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^{0'} = 0,964 \text{ В}, E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^{0'} = 0,54 \text{ В};$$

$$\lg K' = \frac{(0,964 - 0,54) \cdot 2}{0,059} = 14,37 \text{ и } K' = 10^{14,37}.$$

Положительное значение $\lg K'$ указывает на протекание реакции слева направо. Для разности $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^{0'} - E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^{0'}$ значение $\lg K'$ отрицательное, что свидетельствует о невозможности протекания реакции справа налево, т. е. приходим к тому же выводу.

Итак, для определения направления реакции следует из $E^{0'}$ предполагаемого окислителя вычесть $E^{0'}$ предполагаемого восстановителя. Если $\Delta E^{0'} > 0$, то предположение подтверждается, и, наоборот, если $\Delta E^{0'} < 0$, то реакция не идет или протекает в другом направлении.

6.3.5. Механизм окислительно-восстановительных реакций

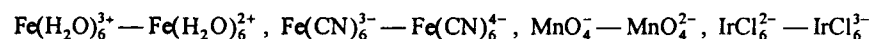
Многие окислительно-восстановительные реакции идут медленно. Степени окисления веществ могут изменяться как в результате прямого переноса электронов от восстановителя к окислителю, так и в результате переноса атомов или групп атомов (при этом перенос положительно заряженного атома или группы эквивалентен отдаче электронов, перенос отрицательно заряженных частиц — присоединению электронов). Непосредственный перенос электрона осуществляется за $\sim 10^{-15}$ с. Ядра атомов за такое короткое время не успевают переместиться, т. е. при самом акте передачи электрона структура частиц вещества не изменяется. Простой перенос электрона возможен только в газовой фазе между атомом и его ионом



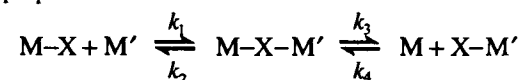
Он осуществляется при перекрывании орбиталей частиц, подошедших друг к другу на достаточно близкое расстояние.

В конденсированных фазах, в том числе в растворах, механизм переноса электрона сложнее и непосредственно перенос электрона неосуществим, так как сольватные оболочки ионов и молекулы растворителя препятствуют перекрыванию орбиталей атомов, участвующих в обмене электронами. Реакции включают не только отдачу и присоединение электрона, но и взаимодействие частиц, а в некоторых случаях перенос атома или группы атомов. Механизм редокс-реакций в растворах включает сначала предварительную перестройку взаимодействующих частиц с образованием переходного состояния (см. гл. 4), а затем уже перенос электрона. На образование переходного состояния затрачивается энергия.

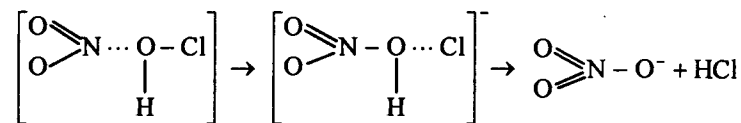
Возможны два механизма окисления — восстановления: *внешнесферный* и *внутрисферный*. При внешнесферном механизме окислитель и восстановитель взаимодействуют непосредственно друг с другом. Такой механизм характерен для окислительно-восстановительных реакций с участием инертных комплексов: обмен лигандов у них идет медленнее, чем перенос электрона. Достаточное условие обмена электронов в этом случае — перестройка комплексных ионов с образованием промежуточного соединения с тем же пространственным расположением лигандов, например систем



При внутрисферном переносе окислитель и восстановитель соединены через мостик (например, лиганд комплекса), по которому и идет перенос электрона. В этом случае процесс состоит из трех стадий: образование мостикового соединения, передача электрона и разрыв мостиковой связи:



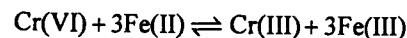
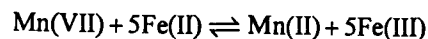
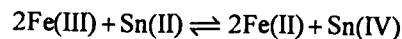
Например, окисление NO_2^- до NO_3^- хлорноватистой кислотой схематично можно представить как перенос атома кислорода:



Рассматривая различные способы переноса электрона, нельзя исключить перенос с участием растворителя. Некоторые восстановители отдают электрон молекуле растворителя, при этом получается сольватированный электрон $\bar{e}_{\text{solv}}$ ($E^0 = 2,7 \text{ В}$), быстро ($k \sim 10^{10}$) реагирующий с окислителем.

В большинстве реакций за одну элементарную стадию происходит перенос только одного электрона. При этом могут получиться промежуточные продукты с неустойчивой степенью окисления. Реакции, в которых передается более двух электронов, всегда многостадийны. Многостадийны и все некомплементарные реакции

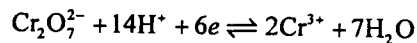
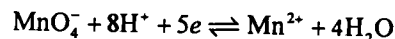
(см. гл. 4), в которых в каждой из полуреакций переносится различное число электронов:



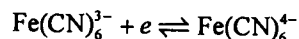
Многостадийные реакции часто протекают медленно и необратимо. Аналитику важно знать, какие окислительно-восстановительные полуреакции обратимы, а какие нет, поскольку уравнение Нернста, строго говоря, справедливо только для обратимых систем. Чтобы определить, является ли полуреакция обратимой, существуют два простых правила.

1. Все полуреакции, в которых передается более двух электронов, необратимы.
2. Полуреакции, сопровождающиеся глубокой структурной перестройкой реагирующих частиц, также необратимы.

Например, полуреакции



необратимы, а

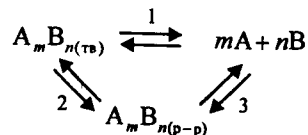


обратима. Для ускорения реакции существует несколько приемов, один из них — введение катализаторов. Классический пример — ускорение окисления Mn(II) , Cr(III) персульфат-ионом в присутствии ионов Ag^+ (см. гл. 4).

6.4. Равновесие в системе осадок—раствор

6.4.1. Произведение растворимости

Упрощенную схему равновесий между осадком A_mB_n и его насыщенным раствором можно представить в виде



(заряды ионов А и В для простоты опущены). Для соединений, кристаллическая решетка которых состоит из ионов (BaSO_4 , CaC_2O_4), преобладает процесс 1, для соединений с молекулярной решеткой ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, Hg_2Cl_2) — процесс 2.

Термодинамическая константа равновесия 1 (равновесия между малорастворимым соединением и его ионами в растворе) называется термодинамическим произведением растворимости K_s^0 и записывается как

$$K_s^0 = a_A^m a_B^n \quad (6.33)$$

(поскольку для чистого твердого вещества A_mB_n $a = 1$, см. гл. 4). Из выражения (6.33) следует *правило произведения растворимости: произведение активностей ионов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам, в насыщенном растворе малорастворимого электролита есть величина постоянная для данного растворителя, температуры, 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*

$$K_s = [\text{A}]^m [\text{B}]^n \quad (I \neq 0, \text{побочные реакции отсутствуют}) \quad (6.34)$$

и *условное*

$$K'_s = c_A^m c_B^n \quad (\text{протекают побочные реакции}). \quad (6.35)$$

Связь между различными произведениями растворимости можно выразить формулами

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n}, \quad (6.36)$$

$$K'_s = \frac{K_s}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_s^0}{\alpha_A^m \alpha_B^n \gamma_A^m \gamma_B^n}. \quad (6.37)$$

6.4.2. Растворимость

Растворимостью называется общая концентрация 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 А и В, продукты их побочных реакций и разнообразные ассоциаты, включая нейтральные молекулы A_mB_n . Например, в насыщенном водном растворе $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ могут существовать частицы $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ и многие другие.

Сначала рассмотрим случай, когда в растворе находятся лишь ионы осадка и, возможно, продукты их побочных реакций.

При растворении вещества A_mB_n в отсутствие избытка одного из одноименных ионов (А или В) его ионы переходят в раствор в стехиометрических количествах: если в 1 л раствора перешло s моль A_mB_n , то общие концентрации ионов А и В составляют, соответственно, ms и ns моль/л. Подставляя эти величины в уравнение (6.35), получаем:

$$K'_s = (ms)^m (ns)^n. \quad (6.38)$$

Отсюда ионная растворимость равна

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K'_s}{m^m n^n}}. \quad (6.39)$$

В присутствии избытка одноименного иона — например, иона А — имеем:

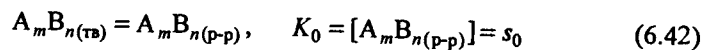
$$ns = c_B \text{ и } s = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K'_s}{(c_A)^m}}. \quad (6.40)$$

Аналогично, в присутствии избытка иона В

$$s = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K'_s}{(c_B)^n}}. \quad (6.41)$$

Формулы (6.39)—(6.41) справедливы для расчета ионной растворимости любых реальных систем. Величины условных произведений растворимости, входящие в эти формулы, следует предварительно рассчитать на основании табличных термодинамических констант K_s^0 по формуле (6.37). 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 (6.36), а вместо общих c_A и c_B использовать равновесные концентрации одноименных ионов [А] и [В]. Если к тому же ионная сила раствора весьма мала и $\gamma_A = \gamma_B = 1$, то можно использовать непосредственно табличное значение K_s^0 .

Составляющую растворимости, обусловленную наличием нейтральных молекул A_mB_n , называют молекулярной растворимостью s_0 . Из рассмотрения равновесия



следует, что молекулярная растворимость для данных температуры, давления и растворителя есть величина постоянная и не зависящая (в отличие от ионной растворимости) от концентрации одноименного иона.

Величины молекулярной растворимости s_0 редко приводятся в таблицах. Однако их можно легко рассчитать из табличных 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:

$$\beta = \frac{[AB]}{[A][B]}; \quad K_s = [A][B],$$

откуда

$$s_0 = \beta K_s. \quad (6.43)$$

Аналогично, для малорастворимых кислот НА

$$s_0 = K_s / K_a. \quad (6.44)$$

В отсутствие избытка одноименного иона для расчета общей растворимости к растворимости, рассчитанной по формуле (6.39), следует прибавить молекулярную растворимость. Так, для электролита АВ в отсутствие побочных реакций и избытка одноименных ионов

$$s = \sqrt{K_s} + s_0.$$

Относительный вклад молекулярной растворимости зависит от природы соединения. Для малорастворимых сильных электролитов $\sqrt{K_s} \gg s_0$, для очень слабых $s_0 \gg \sqrt{K_s}$. В присутствии избытка одноименного иона ионная растворимость, в соответствии с уравнениями (6.40)—(6.41), уменьшается. В этих случаях вклад молекулярной растворимости часто становится заметен даже для достаточно сильных электролитов.

Ионы, образующие малорастворимое соединение, 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 AB_2 , AB_3 и т. д. (опустим заряды, так как они могут быть разными в зависимости от заряда А и В). Растворимость осадка равна сумме концентраций всех форм, содержащих А:

$$s = [A] + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots + [AB_n].$$

Концентрация иона А в растворе определяется из выражения для K_s . Концентрация молекул АВ — это молекулярная растворимость соединения s_0 . Для последовательных реакций комплексообразования можно написать выражения констант:

$$A + B \rightleftharpoons AB(p-p) \quad K_1 = \frac{[AB](p-p)}{[A][B]} = \frac{s_0}{K_s};$$



Подставляя в выражение для s выражение $[AB_2]$, $[AB_3]$ и т. д. 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

$$s = \frac{K_s}{[B]} + K_s \sum_{i=1}^n \beta_i [B]^{i-1}. \quad (6.45)$$

Например, если образуются комплексы, содержащие не более двух лигандов

$$s = \frac{K_s}{[B]} + s_0 + K_s \beta_2 [B].$$

Рассмотрим несколько примеров расчета растворимости.

1. В насыщенном водном растворе малорастворимого сильного электролита $Ba(IO_3)_2$

$$s = [Ba^{2+}] = \frac{1}{2} [IO_3^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

В данном случае можно принять ионную силу равной нулю и пренебречь конкурирующими реакциями, поскольку ионы Ba^{2+} и IO_3^- слабо сольватируются и не образуют ионных пар. Поэтому оправдано использование термодинамической константы.

2. 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

$$s_0 = K_s^0 \beta_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 5,0 \cdot 10^2 = 9,0 \cdot 10^{-8};$$

$$s = 9 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 9 \cdot 10^{-8} + 1,3 \cdot 10^{-5} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

Как видно, образованием комплекса можно пренебречь.

3. В насыщенном водном растворе бензойной кислоты, малорастворимого малодиссоциированного соединения устанавливается равновесие:



Очевидно, что

$$s = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = s_0 + \sqrt{K_s^0}.$$

Находим s_0 по уравнению (6.44):

$$s_0 = K_s^0 / K_a = 1,4 \cdot 10^{-6} / 6,1 \cdot 10^{-5} = 2,3 \cdot 10^{-2}.$$

Итак, $s = 2,3 \cdot 10^{-2} + \sqrt{1,4 \cdot 10^{-6}} = 2,3 \cdot 10^{-2} + 1,2 \cdot 10^{-3} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ М.}$

Как видно, вклад недиссоциированных молекул C_6H_5COOH в общую растворимость составляет ~ 90%.

6.4.3. Факторы, влияющие на растворимость

Влияние одноименного иона. Как следует непосредственно из формул (6.40)—(6.41), при увеличении концентрации одноименного иона растворимость уменьшается. Это явление называют *эффектом одноименного иона*, им широко пользуются в гравиметрическом анализе для количественного осаждения малорастворимых соединений. Однако при очень большом избытке одноименного иона может наблюдаться повышение растворимости осадка, во-первых, вследствие солевого эффекта (см. ниже), во-вторых, из-за химических взаимодействий с образованием растворимых комплексных соединений [см. уравнение (6.45)]. В качестве примера на рис. 6.10 приведены зависимости растворимости хлорида серебра от концентраций одноименных ионов Ag^+ и Cl^- .

При увеличении концентрации иона Cl^- растворимость сначала уменьшается, а затем резко возрастает вследствие образования растворимого комплекса $AgCl_2^-$. При уве-

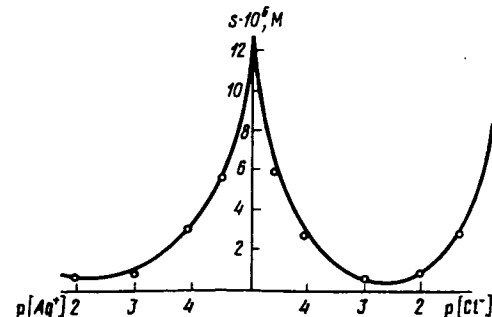


Рис. 6.10. Влияние ионов серебра и хлора на растворимость хлорида серебра

личении концентрации иона Ag^+ растворимых комплексов не образуется, и растворимость осадка закономерно уменьшается. Однако при очень высоких концентрациях Ag^+ наблюдается некоторое увеличение растворимости, связанное с увеличением ионной силы раствора и, соответственно, уменьшением реального произведения растворимости K_s [см. уравнение 6.36]. Эффект увеличения растворимости, обусловленный увеличением ионной силы, называется *солевым эффектом* и 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 $I=0$ (с использованием термодинамического произведения растворимости K_s^0).

При избытке одноименного иона вклад недиссоциированных молекул в общую растворимость увеличивается, поскольку s_0 — константа, не зависящая от концентрации ионов в растворе. Оценивая растворимость в присутствии одноименного иона, 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: концентрация их по сравнению с добавляемым избытком очень мала. Разберем несколько примеров.

Пример 1. Растворимость $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ в его насыщенном водном растворе в присутствии $0,10 \text{ M NaIO}_3$ определяется концентрацией ионов Ba^{2+} :

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{IO}_3^-]^2}.$$

Принимаем $[\text{IO}_3^-] = c_{\text{NaIO}_3} = 0,10 \text{ M}$, поскольку ионов иодата, поступающих из осадка, ничтожно мало по сравнению с концентрацией NaIO_3 . Найдем K_s , рассчитав ионную силу и коэффициенты активности:

$$I = 1/2(0,10 \cdot 1^2 + 0,10 \cdot 1^2) = 0,10; \quad \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,44; \quad \gamma_{\text{IO}_3^-} = 0,81;$$

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{IO}_3^-}^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,44 \cdot (0,81)^2} = 5,2 \cdot 10^{-9},$$

$$s = \frac{5,2 \cdot 10^{-9}}{(0,10)^2} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}.$$

Сравнив это значение с найденным в примере 1 (с. 192), видим, что растворимость уменьшилась на два порядка. Если бы мы пренебрегли влиянием ионной силы,

то получили бы $s = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. Следовательно, влияние одноименного иона гораздо сильнее, чем ионной силы.

Пример 2. В насыщенном водном растворе AgCl в присутствии $0,010 \text{ M NaCl}$ образуются комплексы AgCl ($\beta_1 = 5,0 \cdot 10^2$), AgCl_2^- ($\beta_2 = 1,7 \cdot 10^5$), AgCl_3^{2-} ($\beta_3 = 1,1 \cdot 10^5$). Используя выражение для расчета растворимости с учетом комплексообразования и значение s^0 , найденное в примере 2 (с. 192), получаем

$$\begin{aligned} s &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] = \\ &= K_s / [\text{Cl}^-] + s_0 + K_s \beta_2 [\text{Cl}^-] + K_s \beta_3 [\text{Cl}^-]^2 = \\ &= \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}} + 9,0 \cdot 10^{-8} + 1,7 \cdot 10^5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} + \\ &\quad + 1,1 \cdot 10^5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}. \end{aligned}$$

Оснoвной вклад в растворимость вносят AgCl и AgCl_2^- .

Пример 3. Для малорастворимых кислот и оснований одноименными ионами служат ионы растворителя, в частности в водных растворах H_3O^+ и OH^- . В насыщенном водном растворе $\text{Mg}(\text{OH})_2$

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Здесь мы пренебрегли OH^- -ионами, которые получаются при диссоциации воды, и образованием комплекса $\text{Mg}(\text{OH})^+$, поскольку его константа устойчивости мала и равна $3,8 \cdot 10^2$. Однако этого делать нельзя, если растворимость гидроксида очень мала. Например, для насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($K_s = 4 \cdot 10^{-38}$) можно считать, что $[\text{OH}^-] \approx [\text{H}^+]$ и $\text{pH} \approx 7$, поскольку содержание ионов $[\text{OH}^-]$, образовавшихся вследствие диссоциации $\text{Fe}(\text{OH})_3$, очень мало. При $\text{pH} 7$ ионы $\text{Fe}(\text{III})$ находятся преимущественно в виде гидроксокомплексов, поэтому

$$s = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3]$$

Концентрация $[\text{Fe}^{3+}]$ равна $K_s / [\text{OH}^-]^3$, а концентрации гидроксокомплексов можно выразить из соответствующих констант устойчивости. Тогда

$$\begin{aligned} s &= \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} + \frac{K_s \beta_1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{K_s \beta_2}{[\text{OH}^-]} + K_s \beta_3 = \\ &= \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1,0 \cdot 10^{-7})^3} + \frac{4 \cdot 10^{-38} \cdot 7,4 \cdot 10^{11}}{(1,0 \cdot 10^{-7})^2} + \frac{4 \cdot 10^{-38} \cdot 1,48 \cdot 10^{21}}{(1,0 \cdot 10^{-7})} + 4 \cdot 10^{-38} \cdot 4,68 \cdot 10^{30} = 1,87 \cdot 10^{-7} \text{ M}. \end{aligned}$$

Как видно, общая растворимость гидроксида железа (III) практически равна молекулярной ввиду того, что доминирующей формой железа в этих условиях является $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Пример 4. В насыщенном водном растворе C_6H_5COOH в присутствии 0,10 М HCl

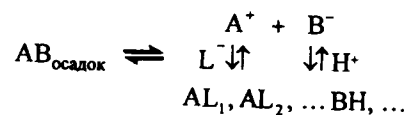
$$s = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = s_0 + \frac{K_s}{[H^+]}$$

Воспользуясь значением s_0 , найденным на с. 192, получаем

$$s = 2,3 \cdot 10^{-2} + \frac{1,4 \cdot 10^{-6}}{0,10} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ М,}$$

т. е. практически вся бензойная кислота находится в недиссоциированной форме. При расчете мы пренебрегли ионами водорода из воды.

Влияние конкурирующих реакций. Ионы осадка могут вступать в реакции с компонентами раствора — ионами лиония, лиата, собственными ионами, посторонними веществами. Общая растворимость осадка в этих случаях складывается из концентраций всех форм, которые образуют его катион и анион. Например, пусть анион осадка АВ протонируется, а катион образует комплексы с лигандом L:



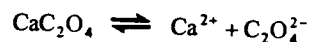
Тогда (в отсутствие избытка одноименного иона)

$$s = c_A = c_B = [A] + [AL] + [AL_2] + \dots = [B] + [BH] + \dots$$

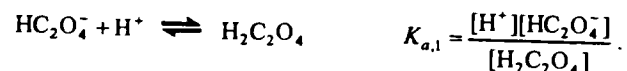
Для расчета растворимости осадка в этом случае сначала следует вычислить K'_s путем введения поправок (α -коэффициентов) к K_s^0 , используя формулы (5.27) — (5.33).

Наличие конкурирующих реакций всегда ведет к повышению растворимости вплоть до полного растворения осадка.

Пример 5. В растворе CaC_2O_4 наряду с реакцией



в кислой среде могут протекать конкурирующие реакции:



Растворимость складывается из равновесных концентраций всех форм оксалата:

$$s = c_{C_2O_4^{2-}} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

По формуле (6.39)

$$s = \sqrt{K'_s} = \sqrt{K_s^0 / \alpha_{C_2O_4^{2-}}}$$

По формуле (5.27) получаем

$$\alpha_{C_2O_4^{2-}} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}}$$

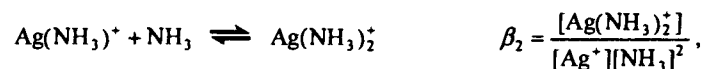
Используя найденные зависимости, можно рассчитать растворимость осадка при любом pH, например при pH 3,0: $\alpha = 0,05$, $K'_s = 2,3 \cdot 10^{-9} / 0,05 = 4,6 \cdot 10^{-8}$,

$$s = \sqrt{4,6 \cdot 10^{-8}} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Пример 6. В растворе AgI в присутствии NH_3 наряду с реакцией



протекают реакции



$$s = c_{Ag^+} = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+],$$

$$K'_s = K_s^0 / \alpha_{Ag^+},$$

$$\alpha_{Ag^+} = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2}$$

Например, при $c_{NH_3} = 1$ М можно принять, что $[NH_3] = c_{NH_3}$, тогда $\alpha_{Ag^+} = 5 \cdot 10^{-3}$ и $K'_s = 1,0 \cdot 10^{-18} / 6 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-16}$,

$$s = \sqrt{K'_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-16}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ М.}$$

Наличием недиссоциированных молекул AgI можно пренебречь, поскольку $K'_s \gg s_0$.

Расчет растворимости, описанный в примерах 4 и 5, неприменим для систем, в которых pH или концентрация лиганда заметно меняются в процессе растворения. Такая ситуация имеет место в двух случаях: 1) в незабуференных растворах, когда пренебречь расходом растворяющего реагента (кислоты или основания или комплексанта) нельзя; 2) при расчете растворимости осадков, ионы которых достаточно сильные кислоты или 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.

Рассмотрим растворение осадка в незабуференном растворе, например в сильной кислоте.

Пример 7. Вычислим растворимость оксалата кальция в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе HCl. Исходя из значений констант кислотности шавелевой кислоты ($K_{a,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a,2} = 5,9 \cdot 10^{-5}$) реакцию растворения CaC_2O_4 в HCl можно представить следующим образом:



Найдем константу равновесия реакции (при $I = 0$):

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_s}{K_{a,2}} = 3,9 \cdot 10^{-5}.$$

Из уравнения реакции видно, что

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = s \quad \text{и} \quad [\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - s.$$

Подставляя эти уравнения в выражение для константы равновесия, получаем после преобразований

$$s^2 + 3,9 \cdot 10^{-5}s - 3,9 \cdot 10^{-8} = 0,$$

откуда $s = 1,8 \cdot 10^{-4}$ М.

Регулированием pH и концентрации лиганда удастся подобрать условия растворения, осаждения, разделения и предотвращения осаждения веществ.

Влияние ионной силы. Увеличение ионной силы раствора приводит к уменьшению коэффициентов активности ионов осадка, увеличению реально-го произведения растворимости и, как следствие, к увеличению растворимости осадка. Это — солевой эффект, рассмотренный выше. На практике влияние ионной силы сказывается обычно гораздо слабее, чем протекание побочных реакций и влияние одноименного иона.

Влияние температуры и растворителя. Температура и растворитель влияют на величины K_s^0 и, следовательно, на растворимость. Как и любая константа равновесия, произведение растворимости имеет энтальпийную и энтропийную составляющие:

$$\ln K_s^0 = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Характер влияния температуры на величину K_s^0 определяется знаком ΔH^0 : при $\Delta H^0 < 0$ (экзотермические процессы) величина K_s^0 с ростом температуры уменьшается, $\Delta H^0 > 0$ (эндотермические процессы) — возрастает. В подавляющем большинстве случаев процессы растворения твердых веществ — эндотермические. Это связано с большими затратами энергии, которые необходимы для разрушения кристаллической решетки и не компенсируются 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, как правило, с изменением структуры кристаллической решетки. Например, в интервале 20—60 °C сульфат кальция находится в форме $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При увеличении температуры от 20 до 60 °C его растворимость в воде возрастает. После 60 °C он переходит в форму $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, и растворимость уменьшается.

Повышение растворимости осадка при нагревании используют в гравиметрическом анализе для получения крупнокристаллических осадков, понижение при охлаждении — для более полного осаждения веществ.

На растворимость осадков сильно влияет растворитель. 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, оксихинолинаты, диэтилдитиокарбаминаты, ацетилацетонаты металлов) более растворимы в органических растворителях. На различной 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, никеля их сульфиды получают 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 раз-

ные. 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 суммарная энергия Гиббса, а следовательно, 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 с радиусом r ; s — растворимость при $r \rightarrow \infty$; σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность осадка.

Самопроизвольное укрупнение осадка используется в гравиметрическом анализе (см. гл. 9).

Вопросы

§ 6.1

1. Напишите реакции автопротолиза безводных серной и муравьиной кислот, метанола. Назовите ионы лиония и лиата.
2. Назовите самые сильные кислоту и основание в воде; этаноле; жидком аммиаке.
3. Что такое pH?
4. Укажите pH нейтральной среды в воде, жидком аммиаке, этаноле.
5. Приведите примеры нивелирующего и дифференцирующего эффектов растворителя.
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. Что это — кислота, основание, амфолит?
9. Чем объясняется буферное действие растворов амфолитов?
10. Дайте определение реакции гидролиза и константы гидролиза с позиции теории Брёнстеда—Лоури.
11. Какова буферная емкость воды? (Ответ: $4,6 \cdot 10^{-7}$).
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?

§ 6.2

1. Назовите основные признаки комплексного соединения. Что такое комплексообразователь, лиганд?
2. Какие факторы определяют максимальное и характеристическое координационные числа металла?
3. В чем различие внутри- и внешнесферных комплексов?
4. Какой из геометрических изомеров диметилглиоксима используют в качестве реагента для определения никеля?
5. Назовите факторы, определяющие реакционную способность органического реагента.
6. Чем отличается внутрикомплексное соединение от хелата?
7. Приведите примеры органических реагентов, образующих хелаты с шести-, пяти- и четырехчленными циклами.
8. Назовите свойства ионов металлов, относящихся к жестким и мягким кислотам.
9. Охарактеризуйте свойства лигандов с точки зрения их «жесткости» и «мягкости».
10. Как зависит селективность органического реагента от его кислотно-основных свойств?
11. Что такое хелатный эффект?
12. От каких факторов зависит энтальпия хелатного эффекта?
13. Как влияет дентатность лиганда, размер цикла, стерический фактор на устойчивость комплексов?
14. Назовите группы металлов, преимущественно реагирующих с O-, N- и S-содержащими реагентами.
15. Какие факторы определяют устойчивость комплексов?
16. Чем определяется окраска комплексов переходных металлов с неокрашенными лигандами?
17. Приведите примеры реагентов, образующих комплексы, используемые в аналитической химии.
18. Перечислите признаки, характеризующие растворимые в воде комплексы.
19. Как влияет введение гидрофильных групп в молекулу органического реагента на растворимость комплексов?
20. Перечислите признаки летучести комплексных соединений.
21. Чем отличаются гетерополиядерные и гомополиядерные комплексы?
22. Приведите примеры применения полиядерных комплексов в анализе.
23. Перечислите отличительные признаки однородно- и смешанолигандных комплексов.
24. Перечислите факторы, определяющие устойчивость смешанолигандных комплексов.
25. Какие преимущества имеют смешанолигандные комплексы по сравнению с однолигандными?
26. Приведите примеры практического использования внешнесферных комплексов.

§ 6.3

1. Почему для оценки окислительно-восстановительного равновесия обычно используют значения потенциалов, а не констант равновесия?
2. Что является практическим критерием обратимости окислительно-восстановительных реакций?
3. Как оценить полноту протекания реакции окисления—восстановления?
4. Как объяснить существование в водных растворах окислителей с $E^0 > 1,2$ В и восстановителей с $E^0 < 0$?
5. Какие факторы влияют на величину стандартного и формального потенциалов?
6. Как можно изменить направление окислительно-восстановительной реакции? Приведите примеры.
7. Почему реакция арсенат-иона с иодид-ионом протекает в кислой среде, а обратная реакция — в щелочной? Почему в последнем случае значение pH не должно быть больше 8,0?
8. Как ускорить медленные окислительно-восстановительные реакции? Приведите примеры.
9. Почему нельзя обнаружить ионы цинка сероводородом в присутствии хромат-ионов?
10. Почему избыток хлорид-ионов мешает обнаружению марганца (II) по реакции окисления до перманганат-иона? Как влияет концентрация марганца (II)?
11. Как и почему изменится формальный потенциал системы Fe(III)/Fe(II) : а) при введении фосфат-ионов; б) при увеличении pH?

§ 6.4

1. Почему насыщенные растворы малорастворимых соединений можно считать идеальными?
2. Приведите примеры малорастворимых неэлектролитов, слабых и сильных электролитов.
3. Какие факторы влияют на термодинамическую и концентрационные константы произведения растворимости?
4. Какие факторы влияют на растворимость соединений?
5. Почему при выделении осадка следует избегать значительного избытка осадителя?
6. В каких случаях можно сравнивать растворимость соединений по их произведениям растворимости?
7. Почему при расчете растворимости в присутствии одноименного иона обычно пренебрегают электростатическими взаимодействиями?
8. Сформулируйте условия образования и растворения осадков.
9. Почему растворимость одних соединений увеличивается, а других — уменьшается с повышением температуры?
10. Каковы причины растворения осадков в кислотах и щелочах?
11. В чем причина растворения гидроксида алюминия в щелочах?

12. В чем причина растворения гидроксида алюминия в фториде натрия?
13. Как перевести менее растворимое соединение в более растворимое?
14. Почему растворимость свежеосажденных и постоявших в растворах осадков различается?
15. Приведите примеры влияния растворителя на растворимость малорастворимого соединения.

Глава 7. Методы маскирования, разделения и концентрирования

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 мешающего влияния. Эту операцию можно провести непосредственно в анализируемой системе, причем мешающие компоненты остаются в этой же системе, например в том же растворе.

Маскирование не всегда удается осуществить, особенно при анализе многокомпонентных смесей. В этом случае используют другой способ — разделение веществ (или концентрирование).

7.1. Маскирование

Маскирование — это торможение или полное подавление химической реакции в присутствии веществ, способных изменить ее направление или скорость. Основное преимущество маскирования перед разделением состоит в том, что исключаются операции, связанные с отделением фаз друг от друга. Различают два вида маскирования — термодинамическое (равновесное) и кинетическое (неравновесное). При термодинамическом маскировании создают условия, при которых условная константа реакции понижается до такой степени, что реакция идет незначительно. Концентрация маскируемого компонента становится недостаточной для того, чтобы надежно зафиксировать аналитический сигнал. Кинетическое маскирование основано на увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ с одним и тем же реагентом. Например, индуцированная реакция MnO_4^- с Cl^- в присутствии Fe(II) замедляется в присутствии фосфат-ионов.

Можно выделить несколько групп маскирующих веществ.

1. Вещества, образующие с мешающими веществами более устойчивые соединения, чем с определяемыми. Например, образование комплекса Fe(III) с тиоцианат-ионом красного цвета можно предотвратить введением в раствор фторида натрия. Фторид-ионы связывают железо (III) в бесцветный

комплекс FeF_6^{3-} , более устойчивый, чем $\text{Fe(SCN)}_n^{(n-3)-}$, что позволяет устранить мешающее влияние Fe(III) при обнаружении, например, Co(II) в виде комплекса синего цвета $\text{Co(SCN)}_n^{(n-2)-}$. Триэтанолламин удобен для маскирования Mn(II) , Fe(III) и Al(III) в щелочных растворах при комплексонометрическом титровании кальция, магния, никеля и цинка.

2. Вещества, предотвращающие кислотно-основные реакции с образованием малорастворимых гидроксидов. Например, в присутствии винной кислоты гидрат оксида Fe(III) не осаждается аммиаком вплоть до pH 9—10.

3. Вещества, изменяющие степень окисления мешающего иона. Например, для устранения мешающего влияния Cr(III) при комплексонометрическом титровании алюминия и железа рекомендуется его окислить до Cr(VI) .

4. Вещества со специфическим действием. Например, полярографические волны подавляются в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Иногда маскирование сочетает указанные приемы. Например, ионы Cu(II) можно замаскировать цианид-, тиосульфат-ионами. При этом Cu(II) восстанавливается до Cu(I) , а затем с избытком маскирующего вещества образует комплексы состава Cu(CN)_4^{3-} , $\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

Для оценки эффективности маскирования пользуются *индексом маскирования*. Это логарифм отношения общей концентрации мешающего вещества к его концентрации, оставшейся не связанной. Индекс маскирования можно рассчитать, зная условные константы равновесия соответствующих маскирующих реакций (см. разд. 5.6).

В химическом анализе часто используют следующие маскирующие вещества: комплексоны; оксикислоты (винная, лимонная, малоновая, салициловая); полифосфаты, способные к образованию комплексов с шестичленной хелатной структурой (пиро- и триполифосфаты натрия); полиамины; глицерин; тиомочевина; галогенид-, цианид-, тиосульфат-ионы; аммиак, а также смесь веществ [например, KI в смеси с NH_3 при комплексонометрическом титровании Cu(II) в присутствии Hg(II)].

Наряду с маскированием в химическом анализе иногда прибегают к демаскированию — переводу замаскированного вещества в форму, способную вступать в реакции, обычно свойственные ему. Это достигается путем протонирования маскирующего соединения (если оно является слабым основанием), необратимым его разрушением или удалением (например, при нагревании), изменением степени окисления, связыванием в более прочное соединение. Например, демаскирование ионов металлов из комплексов с NH_3 , OH^- , CN^- , F^- можно осуществлять уменьшением pH. Комплексы кадмия

и цинка с цианид-ионом разрушаются при действии формальдегида, который реагирует с цианид-ионом, образуя нитрил гликолевой кислоты. Пероксидные комплексы, например титана (IV), разлагаются при кипячении в кислых растворах. Демаскирования можно достигнуть также окислением маскирующего соединения (например, окисление ЭДТА) или изменением степени окисления маскируемого вещества ($\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$).

7.2. Разделение и концентрирование

Необходимость разделения и концентрирования может быть обусловлена следующими факторами: 1) проба содержит компоненты, мешающие определению; 2) концентрация определяемого компонента ниже предела обнаружения метода; 3) определяемые компоненты неравномерно распределены в пробе; 4) отсутствуют стандартные образцы для градуировки приборов; 5) проба высокотоксична, радиоактивна или дорога.

Разделение — это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются один от другого.

Концентрирование — операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонента.

При разделении концентрации компонентов могут быть близки друг к другу, но могут и отличаться. Концентрирование проводят в условиях, когда концентрации компонентов резко отличаются.

При концентрировании вещества, присутствующие в малом количестве, либо собираются в меньшем объеме или массе (*абсолютное концентрирование*), либо отделяются от макрокомпонента таким образом, что отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента повышается (*относительное концентрирование*). Относительное концентрирование можно рассматривать как разделение с тем отличием, что исходные концентрации компонентов здесь резко отличаются. Примером абсолютного концентрирования может служить упаривание матрицы при анализе вод, растворов минеральных кислот, органических растворителей. Главная цель относительного концентрирования — замена матрицы, по тем или иным причинам затрудняющей анализ, на иную органическую или неорганическую. Например, при определении микропримесей в серебре высокой чистоты матричный элемент экстрагируют О-изопропил-N-этилтиокарбаминатом в хлороформе и затем после выпаривания водной фазы до небольшого объема любым методом определяют микрокомпоненты.

Различают *групповое* и *индивидуальное* выделение и концентрирование: при групповом — за один прием отделяется несколько компонентов, при

индивидуальном — из образца выделяют один компонент или последовательно несколько компонентов. При использовании многоэлементных методов определения (атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, искровая масс-спектрометрия, нейтронно-активационный) предпочтительнее групповое разделение и концентрирование. При определении методами фотометрии, флуориметрии, атомно-абсорбционным, напротив, целесообразнее индивидуальное выделение компонента.

Разделение и концентрирование имеют много общего как в теоретическом аспекте, так и в технике исполнения. Методы для решения задач одни и те же, но в каждом конкретном случае возможны модификации, связанные с относительными количествами веществ, способом получения и измерения аналитического сигнала. Например, для разделения и концентрирования применяют методы экстракции, соосаждения, хроматографии и др. Хроматографию используют главным образом при разделении сложных смесей на составляющие, соосаждение — при концентрировании (например, изоморфное соосаждение радия с сульфатом бария). Можно рассмотреть классификацию методов на основе числа фаз, их агрегатного состояния и переноса вещества из одной фазы в другую. Предпочтительны методы, основанные на распределении вещества между двумя фазами такими, как жидкость—жидкость, жидкость—твердое тело, жидкость—газ и твердое тело—газ. При этом однородная система может превращаться в двухфазную путем какой-либо вспомогательной операции (осаждение и соосаждение, кристаллизация, дистилляция, испарение и др.), либо введением вспомогательной фазы — жидкой, твердой, газообразной (таковы методы хроматографии, экстракции, сорбции).

Существуют методы, основанные на разделении компонентов в одной фазе, например, электродиализ, электрофорез, диффузионные и термодиффузионные 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 каждой сферы приложения химического анализа имеется свой выбор методов разделения и концентрирования. В нефтехимической промышленности — в основном хроматографические методы, в токсикологической химии — экстракция и хроматография, в электронной промышленности — дистилляция и экстракция.

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.

7.3. Количественные характеристики разделения и концентрирования

Большинство методов разделения основано на распределении вещества между двумя фазами (I и II). Например, для вещества А имеем равновесие



Отношение общих концентраций вещества А в обеих фазах называют *коэффициентом распределения D*:

$$D = \frac{c_{II}}{c_I} \quad (7.2)$$

Абсолютно полное извлечение, а следовательно, и разделение теоретически неосуществимы. Эффективность извлечения вещества А из одной фазы в другую можно выразить *степенью извлечения R*:

$$R = \frac{Q_{II}}{Q_{II} + Q_I} \quad (7.3)$$

где Q — количество вещества; обычно R выражают в процентах.

Очевидно, что для полного извлечения компонента значение R должно быть как можно ближе к 100%.

На практике извлечение считают количественным, если $R_A \geq 99,9\%$. Это означает, что 99,9% вещества А должно перейти в фазу II. Для мешающего компонента В должно выполняться условие $1/R_B \geq 99,9$, т. е. в фазу II должно перейти не более 0,1% вещества В.

Количественной характеристикой разделения веществ А и В, для которых устанавливаются равновесия между фазами I и II, является *коэффициент разделения $\alpha_{A/B}$* :

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \quad (7.4)$$

Для разделения необходимо, чтобы значение $\alpha_{A/B}$ было высоким, а произведение $D_A D_B$ — близким к единице. Пусть $\alpha_{A/B} = 10^4$. При этом возможны следующие комбинации значений D_A и D_B :

D_A	D_B	$R_A, \%$	$R_B, \%$
10^5	10	100	90,9
10^2	10^{-2}	99,0	0,99
10^{-1}	10^{-5}	9,1	0,001

Как видно, разделение может быть достигнуто при $D_A D_B = 1$.

Для оценки эффективности концентрирования служит *коэффициент концентрирования S_K* :

$$S_K = \frac{q}{Q} \frac{q_{\text{проба}}}{Q_{\text{проба}}}, \quad (7.5)$$

где q , $q_{\text{проба}}$ — количество микрокомпонента в концентрате и пробе; Q , $Q_{\text{проба}}$ — количество макрокомпонента в концентрате и пробе.

Коэффициент концентрирования показывает, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств микро- и макрокомпонентов в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной пробе.

7.4. Осаждение и соосаждение

Осаждение, как правило, применяют для разделения неорганических веществ. Осаждение микрокомпонентов органическими реагентами, и особенно их соосаждение, обеспечивают высокий коэффициент концентрирования. Эти методы используют в комбинации с такими методами определения, которые рассчитаны на получение аналитического сигнала от твердых образцов, например с атомно-эмиссионным и рентгенофлуоресцентным.

Осаждение. Разделение путем осаждения основано на различной растворимости соединений, преимущественно в водных растворах. Применяют органические и неорганические осадители. Если после осаждения равновесная концентрация ионов А в растворе равна $[A]$ и, следовательно, в осадке $c_A - [A]$, то

$$D = \frac{c_A - [A]}{[A]},$$

где c_A — исходная концентрация ионов до осаждения.

В отсутствие конкурирующих реакций ($\alpha = 1$) в насыщенном растворе

$$[A] = \frac{K_s}{[L]},$$

где $[L]$ — равновесная концентрация осадителя.

Тогда

$$D = \frac{c_A [L] - K_s}{K_s}.$$

Для повышения эффективности разделения реакцию осаждения комбинируют с кислотно-основными, окислительно-восстановительными реакциями и реакциями комплексообразования. В этих случаях для расчета D следует использовать условные произведения растворимости $K'_s = c'_A c'_L$:

$$D = \frac{c_A c'_L - K'_s}{K'_s} \quad (7.6)$$

Коэффициент разделения ионов А и В будет равен

$$\alpha_{A/B} = D_A / D_B.$$

Подставляя выражение для D из уравнения (7.6), получаем

$$\alpha_{A/B} = \frac{(c_A c'_L - K'_{s(AL)}) K'_{s(BL)}}{(c_B c'_L - K'_{s(BL)}) K'_{s(AL)}}.$$

При условии $c_A = c_B = c$ и $c c'_L > K_s$ уравнение упрощается

$$\alpha_{A/B} = \frac{K'_{s(BL)}}{K'_{s(AL)}} \quad (7.7)$$

Для количественного разделения А и В необходимо, чтобы значение $\alpha_{A/B}$ было большим и $D_A D_B \approx 1$.

Почти все селективные неорганические и органические реагенты для осаждения неорганических ионов пригодны для разделения.

Можно выделить несколько групп осадков.

1. Кислоты и гидратированные оксиды металлов (кремниевая, оловянная, вольфрамовая кислоты, гидраты оксидов железа (III), алюминия и т. д.).

2. Малорастворимые соединения некоторых кислот (сульфаты, хлориды, карбонаты, сульфиды, фосфаты, оксалаты).

3. Осадки с органическими реагентами, сюда относятся малорастворимые хелаты и ионные ассоциаты (см. разд. 6.2.7).

4. Вещества, выделяемые в элементном состоянии (ртуть, теллур, селен, золото).

Например, в сильноокислой среде (HNO_3) можно отделить кремниевую, танталовую, ниобиевую и вольфрамовую кислоты практически от всех элементов. Примениение разбавленных растворов серной кислоты (иногда в смеси с этанолом) позволяет отделить в виде сульфатов барий, стронций, кальций и свинец от всех элементов. С помощью фениларсоновой кислоты в кислых растворах можно отделить цирконий (IV) от многих элементов. Широко используют методы осаждения с маскированием. Например, Fe(III) , Al(III) , Ga(III) , Ti(IV) , Zr(IV) , Th(IV) при действии NH_3 осаждаются в виде гидратов оксидов, тогда как Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Cu(II) , Cd(II) , образующие с NH_3 комплексы, остаются в растворе.

При концентрировании методом осаждения обычно выделяют матрицу, а не микрокомпонент. 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.

Соосаждение — это распределение микрокомпонента между раствором (жидкая фаза) и осадком (твердая фаза), причем микрокомпонент не образует в данных условиях собственной твердой фазы (теоретические аспекты соосаждения см. гл. 9). 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 осадка (структура, поверхность и др.), процесс старения осадка, кислотность раствора, порядок добавления реагентов, температура, время и другие факторы. Микрокомпонент соосаждается на коллекторе.

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 и др., т. е. преимущественно соединения, образующие аморфные осадки с большой активной поверхностью (табл. 7.1).

Таблица 7.1. Соосаждение микроэлементов с неорганическими коллекторами

Определяемый элемент	Коллектор	Объект анализа	Метод определения	Предел обнаружения
Zr	Гидроксиды алюминия или железа (III)	Силикатные породы	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой	0,32 мкг/г
PЗЭ (14 элементов)	Гидроксид железа (III)	Горные породы, минералы, метеориты, лунный грунт	Нейтронно-активационный	10^{-5} — 10^{-7} %
As, Bi, Ga, In, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti	Оксид марганца (IV)	Кадмий высокой чистоты	Атомно-эмиссионный	10^{-5} — 10^{-6} %
As	Сульфид молибдена	Почвы, воды	Рентгенофлуоресцентный	$3 \cdot 10^{-5}$ %
SO_4^{2-} , Cl^-	Хромат бария и цианид серебра	Водопроводная вода	То же	10^{-4} — 10^{-5} М
Se	Элементный мышьяк	Сурьма и галлий	Переменно-токовая полярография	10^{-5} — 10^{-6} %

Среди органических коллекторов различают в основном три вида: мало-растворимые ассоциаты, состоящие из объемистого органического катиона и аниона (например, катион кристаллического фиолетового или метиленового синего и тиоцианат или иодид), хелаты (дитиокарбаминаты, дитизонаты, β -дикетонаты и т. п.) и 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. 7.2).

Таблица 7.2. Соосаждение микроэлементов с органическими коллекторами

Определяемый элемент	Комплексообразующий реагент	Индифферентный соосадитель	Метод определения	Особенности анализа
Hf, Zr	8-гидроксхинолин	Фенолфталеин, 2-нафтол, дифениламин	Атомно-эмиссионный	Концентраты смешивают с графитовым порошком
Ir, Pd, Pt, Rh	Тиобензамид	Дифениламин	Атомно-эмиссионный	Анализируют руды и горные породы
Fe, Ni, Sn	Гексаметилендитиокарбаминат	Гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония	Рентгенофлуоресцентный	Анализируют сплав циркония
Cd, Co, Cr, Cu, Mn, U, Zn	1-Нитрозо-2-нафтол	1-Нитрозо-2-нафтол	Нейтронно-активационный	Анализируют воды, в том числе морские
Zn	Тиоцианат	Тиоцианат антипириново-го красителя	Атомно-эмиссионный	
Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Zn	Тиоцианат (или иодид) и кристаллический фиолетовый	2,4-Нитроанилин	Нейтронно-активационный	Анализируют красный фосфор, концентрат минерализуют

Следует отметить, что механизм соосаждения для органического и неорганического коллекторов будет неодинаковым. В случае неорганического коллектора распределение обусловлено прежде всего его ионной природой и неравномерным распределением зарядов по поверхности из-за наличия поверхностных дефектов. Органические же коллекторы образуют молекулярную решетку, на которой ионы практически не сорбируются. Эти различия между коллекторами объясняют высокую избирательность органических коллекторов. Например, гидрохлоридом нидулина из хлоридных растворов, содержащих галлий и алюминий в соотношении $1:8 \cdot 10^9$, можно выделить ~90% галлия; при этом алюминий практически не захватывается. Эффективность органических коллекторов настолько высока, что селективное выделение микрокомпонента осуществляется, когда его отношение к макрокомпоненту составляет $1:10^{15}$. Преимущество органических коллекторов состоит также в простоте обработки: из концентрата можно легко выжечь органическое вещество; концентрат удобно растворить в органическом растворителе.

Используют следующие приемы соосаждения: введение макрокомпонента и подходящего для него реагента-осадителя (как неорганического, так и органического); частичное осаждение матрицы (макрокомпонент присутствует в пробе); введение органического соединения в органическом растворителе, смешивающемся с водой (после разбавления водой соосадитель выпадает в осадок, увлекая за собой комплексы микроэлементов).

7.5. Экстракция

Экстракция — это физико-химический процесс распределения вещества между двумя фазами, чаще всего между двумя несмешивающимися жидкостями (обычно между водой и органическим растворителем) и соответствующий метод выделения, разделения и концентрирования веществ. Известны примеры, когда второй фазой может быть расплав какого-либо органического вещества (нафталин, дифенил, бензофенон), содержащий органический реагент, например 8-гидроксхинолин. После распределения вещества фазы охлаждают, расплав застывает и его отделяют от водной фазы.

В некоторых экстракционных системах органическая или водная фаза может расслаиваться с образованием трехфазной системы, причем одна из фаз — часто очень небольшая по объему — содержит практически все экстрагируемое соединение. Так, третья фаза возникает при экстракции тиоцианатных комплексов серебра растворами диантипирилметана и его галогенпроизводных в хлороформе или 1,2-дихлорэтано.

При экстракции одновременно протекают процессы: образование экстрагируемых соединений; распределение экстрагируемых соединений между водной и органической фазами; реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация). Соединение (обычно в органической фазе),

ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют *экстрагентом*. Инертные органические растворители, такие, как хлороформ, тетрагидрохлорид углерода, 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 раствор, используемый 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 и быстр в выполнении, обеспечивает высокую эффективность разделения и концентрирования и совместим с разными методами определения. 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 прообразами некоторых важных технологических экстракционных процессов.

Условия экстракции вещества. 1. Чтобы ион металла и другие заряженные частицы перешли в органическую фазу, необходимо нейтрализовать заряд. Ионы металла можно связать в незаряженный комплекс; комплексы, имеющие заряд, можно экстрагировать в виде ионных ассоциатов.

2. Чем больше энергия сольватации и меньше энергия гидратации экстрагирующихся соединений, тем выше степень извлечения.

3. Чтобы соединение полностью экстрагировалось, необходимо обеспечить его гидрофобность, т. е. должны, как правило, отсутствовать гидрофильные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и др.) и внешняя органическая часть хелата должна быть достаточно объемистой и могла блокировать гидрофильную часть молекулы.

4. С увеличением размера молекул экстрагирующегося соединения степень извлечения обычно повышается, поскольку крупные молекулы сильнее нарушают структуру воды.

5. Экстракция способствует «сольватация» молекулами экстрагента. Например, экстракция ионов кадмия, кобальта и других двухзарядных ионов 8-гидроксихинолином в CHCl_3 обеспечивается образованием аддуктов состава $\text{M}(\text{Ox})_2 \cdot n\text{HOx}$.

6. 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.

7. При прочих равных условиях более устойчивые комплексы экстрагируются лучше.

7.5.1. Основные законы и количественные характеристики

Распределение вещества А в условиях равновесия в системе, состоящей из двух ограниченно смешивающихся жидких фаз, можно представить в виде



Изменение энергии Гиббса для гетерогенного равновесия описывается уравнением вида (см. гл. 4)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_A)_{(о)}}{(a_A)_{(г)}}.$$

Поскольку в условиях равновесия $\Delta G = 0$, получим

$$\frac{(a_A)_{(о)}}{(a_A)_{(г)}} = e^{-\Delta G^0/RT} = K_D^0.$$

Отсюда следует, что при постоянных температуре и давлении отношение активностей одной и той же формы растворенного вещества в этих фазах — величина постоянная (закон распределения Нернста). Величину K_D^0 называют *константой распределения*. В реальных условиях, поскольку коэффициенты активности, особенно в органической фазе, редко известны, используют *реальную константу распределения*:

$$K_D = \frac{[A]_{(о)}}{[A]_{(г)}}. \quad (7.8)$$

Предельное значение K_D , найденное при $I \rightarrow 0$, 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

$$K_D = \frac{s_{(о)}}{s_{(г)}},$$

где $s_{(о)}$ и $s_{(г)}$ — растворимости вещества в органической и водной фазах.

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

$$D = \frac{c_{(о)}}{c_{(г)}}.$$

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

$$Q_{(s)} = c_{(s)} V_{(s)} \quad \text{и} \quad Q_{(o)} = c_{(o)} V_{(o)},$$

где $c_{(s)}$ и $c_{(o)}$ — концентрации вещества в фазах; $V_{(s)}$ и $V_{(o)}$ — объемы фаз. Используя эти обозначения можно показать связь коэффициента распределения D со степенью извлечения R [см. уравнение (7.3)]:

$$R, \% = \frac{c_{(o)} V_{(o)} \cdot 100}{c_{(s)} V_{(s)} + c_{(o)} V_{(o)}} = \frac{D}{D + V_{(s)} / V_{(o)}} \cdot 100.$$

Коэффициент распределения D выражает соотношение общих концентраций вещества в обеих фазах, следовательно, эта величина будет зависеть от условий распределения и не зависеть от объемов фаз. В отличие от D , степень извлечения R , 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 $V_{(s)}$ извлекается тем полнее, чем больше объем органической фазы $V_{(o)}$.

Рассмотрим распределение 8-гидроксихинолина в системе вода — хлороформ, которое описывается следующими равновесиями:



Поэтому коэффициент распределения можно выразить уравнением

$$D = \frac{[HL]_{(o)}}{[L^-]_{(s)} + [HL]_{(s)} + [H_2L^+]_{(s)}}. \quad (7.12)$$

Суммируя уравнения (7.9)—(7.12), получаем

$$D = \frac{K_D^{HL} K_{a,1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a,1} [H^+] + K_{a,1} K_{a,2}}. \quad (7.13)$$

Если уравнение (7.13) изобразить графически в логарифмических координатах, то график будет иметь три линейные области (рис. 7.1): первая область при $pH < 6$ будет описываться уравнением

$$\lg D = \lg K_D K_{a,1} - \lg([H^+] + K_{a,1}),$$

поскольку $[H^+] > K_{a,1}$ и отсутствует диссоциация формы HOx ; во второй области в интервале pH 6—9 8-гидроксихинолин в обеих фазах практически существует только в молекулярной форме HOx и, следовательно, $D = K_D$; в третьей области при $pH > 9$ $[H^+] \ll K_{a,1}$, спад кривой происходит за счет диссоциации формы HOx и здесь справедливо уравнение

$$\lg D = \lg K_D - \lg \left(1 + \frac{K_{a,2}}{[H^+]} \right).$$

Если вещество в одной из фаз склонно к агрегации или ассоциации, на пример имеют место равновесия:



$$K_D = \frac{[HL]_{(o)}}{[HL]_{(s)}},$$



$$K_{acc} = \frac{[(HL)_n]_{(o)}}{[HL]_{(o)}^n}, \quad (7.14)$$

то

$$D = \frac{[HL]_{(o)} + n[(HL)_n]_{(o)}}{[HL]_{(s)}}. \quad (7.15)$$

Подставляя выражения для $[HL]_{(o)}$ и $[(HL)_n]_{(o)}$ из уравнений (7.11) и (7.14) в уравнение (7.15), после преобразования получаем

$$D = K_D + nK_{acc} K_D^n [HL]_{(s)}^{n-1}.$$

Следовательно, коэффициент распределения в этом случае зависит от концентрации HL в водной фазе. Если построить зависимость вида $c_{HL(o)} = f(c_{HL(s)})$, называемую изотермой распределения, то линейная зависимость (рис. 7.2, кривая 1) описывает систему, когда $D = \text{const}$; кривая 2 характеризует ассоциацию вещества в органической фазе.

Рис. 7.2. Изотермы распределения: 1 — $D = \text{const}$; 2 — образование ассоциата ($c_1 = c_{(o)}$; $c_2 = c_{(s)}$)

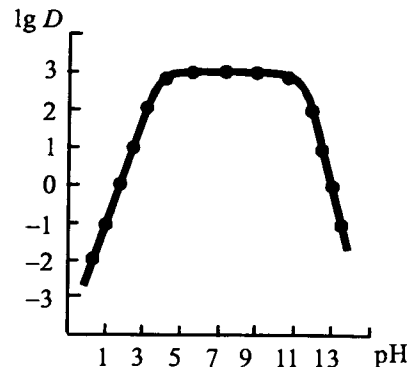
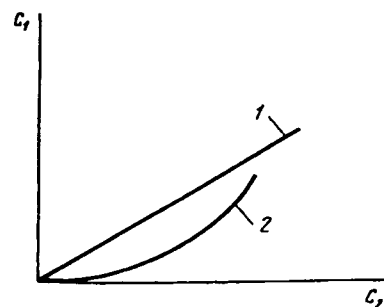


Рис. 7.1. Зависимость коэффициента распределения 8-гидроксихинолина от pH в системе вода—хлороформ: $K_D = 460$; $pK_{a,1} = 5,19$; $pK_{a,2} = 9,82$



При экстракции незаряженных комплексов ML_m в водной фазе помимо этого комплекса могут находиться комплексы с числом лигандов меньше или больше m , тогда

$$D = \frac{[ML_m]_{(o)}}{[M^{m+}]_{(a)} + [ML^{(m-1)+}]_{(a)} + \dots + [ML_m]_{(a)} + \dots + [ML_{m+i}^{i-}]_{(a)}} \quad (7.16)$$

Отношение равновесных концентраций комплекса $[ML_m]$ в этих фазах является константой распределения:

$$K_D^{ML_m} = \frac{[ML_m]_{(o)}}{[ML_m]_{(a)}}$$

Если в уравнение (7.16) введем значения общих констант устойчивости комплексов в водной фазе

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; \dots; \quad \beta_{m+i} = \frac{[ML_{m+i}]}{[M][L]^{m+i}}$$

и константы $K_D^{ML_m}$, K_a и K_D^{HL} лиганда, то после преобразований получим

$$D = \frac{K_D^{ML_m} \beta_m c_{HL}^m \alpha^m}{1 + \sum_{i=1}^{m+i} \beta_n (\alpha c_{HL})^n} \quad (7.17)$$

где $\alpha = \frac{[L]_{(a)}}{c_{HL}} = \frac{K_a}{K_D^{HL} [H^+] + K_a + [H^+]}$.

Уравнение (7.17) выражает зависимость коэффициента распределения от постоянных $K_D^{ML_m}$, K_D^{HL} , β_n и K_a , характеризующих свойства растворителя и экстрагирующихся комплексов, а также переменных величин $[H^+]$ и c_{HL} .

Пример. Какова величина D , если к 10,0 мл водного раствора, содержащего $1,0 \cdot 10^{-5}$ М $Cu(II)$, добавили 10,0 мл $4,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона в CCl_4 ; экстракцию проводили в: а) 1,0 М HCl , б) 0,1 М HCl . Известно, что $K_D^{HL} = 1,1 \cdot 10^4$; $K_D^{ML_2} = 7 \cdot 10^4$; $K_a = 3 \cdot 10^{-5}$; $\beta_2 = 5 \cdot 10^{22}$ и $m = 2$. Поскольку $K_D^{HL} \gg K_a$ и образованием комплекса ML^+ в водной фазе можно пренебречь, получим

$$D = \frac{K_D^{ML_2}}{1 + \frac{(K_D^{HL})^2 [H^+]^2}{\beta_2 K_a^2 c_{HL}^2}}$$

При $pH\ 0$, $D = 3,9 \cdot 10^3$ и $pH\ 1$, $D = 0,6 \cdot 10^5$.

Равновесие при экстракции внутрикомплексных соединений ML_m может быть представлено уравнением (хелатообразующий реагент преимущественно находится в органической фазе):



Константа этого равновесия называется константой экстракции K_{ex} и имеет вид:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(o)} [H^+]_{(a)}^m}{[M^{m+}]_{(a)} [HL]_{(o)}^m}$$

Это значит, что экстракцию почти всегда можно рассматривать как обычную, хотя и двухфазную химическую реакцию.

Если допустить, что концентрация различных форм комплексов иона металла в водной среде пренебрежимо мала по сравнению с $[M^{m+}]$, тогда

$$c_{(a)} = [M^{m+}], \quad D = \frac{[ML_m]_{(o)}}{[M^{m+}]_{(a)}} \quad \text{и} \quad K_{ex} = D \left[\frac{[H^+]_{(a)}}{[HL]_{(o)}} \right]^m \quad (7.18)$$

Логарифмируя уравнение (7.18), получаем уравнение прямой:

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(o)} + mpH.$$

Если $[HL]_{(o)} = \text{const}$, то имеем линейную зависимость логарифма коэффициента распределения от pH с наклоном, равным m ; при $pH = \text{const}$ аналогичную зависимость имеем для равновесной концентрации реагента (рис. 7.3). Рав-

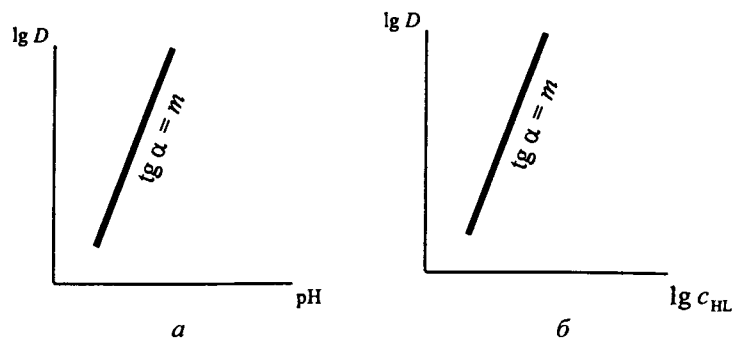


Рис. 7.3. Зависимость коэффициента распределения иона металла, экстрагирующегося в виде внутрикомплексного соединения, от равновесного pH водной фазы (а) и концентрации хелатообразующего реагента (б)

новесную концентрацию реагента обычно приравнивают к его исходной концентрации, поскольку для количественного извлечения металла необходимо использовать достаточно большой избыток реагента.

Легко показать, что

$$K_{ex} = K_D^{ML} \beta_m \left[\frac{K_a^{HL}}{K_D^{HL}} \right]^m. \quad (7.19)$$

Тогда, объединяя уравнения (7.18) и (7.19) и логарифмируя, получаем

$$\lg D = \lg K_D^{ML} + \lg \beta_m - m \lg K_D^{HL} + m \lg K_a^{HL} + m \lg c_{HL} + m pH. \quad (7.20)$$

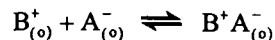
Следовательно, экстракция внутрикомплексного соединения тем лучше, чем выше устойчивость комплекса, чем больше его константа распределения и чем больше величина $(m \lg K_a^{HL} - m \lg K_D^{HL})$, т. е. чем более сильной кислотой является реагент и чем меньше он переходит в органическую фазу.

При экстракции ионных ассоциатов типа B^+A^- распределение между фазами можно представить следующим образом:



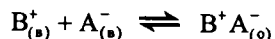
$$K_D' = \frac{[B^+]_{(o)}[A^-]_{(o)}}{[B^+]_{(a)}[A^-]_{(a)}}$$

и далее



$$K'_{acc} = \frac{[B^+A^-]_{(o)}}{[B^+]_{(o)}[A^-]_{(o)}}$$

Таким образом, экстракция ионного ассоциата в общем виде запишется так



$$K_{ex} = K_D' K'_{acc} = \frac{[B^+A^-]_{(o)}}{[B^+]_{(a)}[A^-]_{(a)}}$$

7.5.2. Скорость экстракции

Экстракция — это процесс массопереноса с химическими реакциями. Скорость экстракции определяется скоростью самого медленного процесса: либо скоростью образования экстрагируемых соединений (химическая реакция), либо скоростью переноса различных соединений из одной фазы в дру-

гую (массоперенос), либо экстракция осуществляется в смешанном режиме (скорости обоих процессов сравнимы).

В большинстве случаев скорость переноса достаточно велика (несколько секунд). Скорость достижения экстракционного равновесия зависит главным образом от скорости химической реакции: реакции образования реакционноспособной формы экстракционного реагента; реакции замещения лигандов, например молекул воды в аквакомплексе на лиганд; разрушения продуктов гидролиза и полимеризации; образования экстрагируемого комплекса; реакций, проходящих в органической фазе (диссоциация, ассоциация). Например, при участии кинетически инертных комплексов платиновых металлов, комплексов хрома (III), кобальта (III) образование экстрагируемых комплексов происходит очень медленно, отсюда и скорость экстракции мала.

Скорость достижения равновесия при экстракции внутрикомплексных соединений определяется эмпирическим уравнением, предложенным Ирвингом,

$$v = k[M][L]^N = k[M] \left[\frac{K_a^{HL} [HL]_{(o)}}{[H^+] K_D^{HL}} \right]^N,$$

где k — величина постоянная, зависящая от природы иона металла и лиганда.

Уравнение позволяет оценить влияние различных факторов на скорость экстракции.

1. Скорость зависит от концентрации реагента: чем выше концентрация реагента, тем меньше времени требуется для достижения равновесия. Например, при использовании 0,10 М раствора ацетилацетона в бензоле равновесие достигается через несколько минут; при использовании чистого ацетилацетона (т. е. 10 М) — через несколько секунд.

2. На скорость экстракции влияют константы диссоциации K_a^{HL} и распределения K_D^{HL} реагента. Для близких по свойствам реагентов следует ожидать, что скорость экстракции будет тем выше, чем ниже pK_a^{HL} . В то же время чем выше значение K_D^{HL} , тем больше времени требуется для установления равновесия. Так, при одних и тех же условиях (рН, $[HL]_{(o)}$, разбавитель) экстракционное равновесие при использовании ацетилацетона в бензоле ($\lg K_D = 0,76$) устанавливается за несколько минут; раствора бензоилацетона ($\lg K_D = 3,14$) — примерно за час; раствора дибензоилметана ($\lg K_D = 5,35$) — за несколько часов.

Экстракция дитизоната цинка тетрагидридом углерода протекает быстрее, чем хлороформом, примерно во столько же раз, во сколько раз различаются константы распределения дитизона между водой и соответствующими органическими фазами ($\lg K_D = 4,04$ в CCl_4 и $\lg K_D = 5,3$ в $CHCl_3$). Таким образом, скорость экстракции в этих системах определяется в первую очередь скоростью комплексообразования, которая в свою очередь пропорциональна концентрации дитизона в водной фазе.

3. На скорость реакции влияют pH и маскирующие вещества. Величина pH определяет равновесные концентрации реакционноспособных форм реагента и иона металла. Если маскирующие вещества образуют устойчивые комплексы с экстрагируемым ионом металла, то для достижения экстракционного равновесия требуется длительное время. Например, ЭДТА образует устойчивые комплексы с трех- и четырехзарядными ионами. В этом случае экстракционное равновесие может устанавливаться в течение нескольких дней.

Исследование кинетики экстракции может прояснить механизм экстракции, в частности вопрос о том, в какой из двух фаз образуется экстрагируемый комплекс. Например, если при замене растворителя K_D реагента увеличивается и при этом процесс замедляется, то можно сделать вывод, что экстрагируемый комплекс образуется в водной фазе. Если мы наблюдаем обратную зависимость, то образование экстрагируемого соединения происходит на границе раздела жидкость — жидкость.

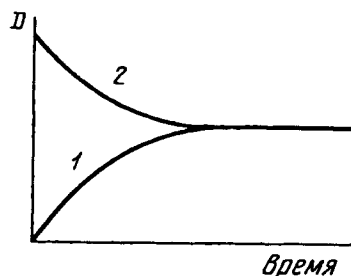


Рис. 7.4. Зависимость коэффициента распределения от времени контакта фаз при экстракции (1) и реэкстракции (2)

На практике для установления времени достижения равновесия при экстракции и реэкстракции получают кинетические кривые, например, зависимости коэффициента распределения от времени контакта фаз (рис. 7.4). Используя различие в скорости экстракции, можно разделять металлы. Так, в кислой среде дитизонаты $Hg(II)$ и $Au(III)$ экстрагируются в течение 1 мин, тогда как экстракция дитизоната $Cu(II)$ протекает с гораздо меньшей скоростью.

На стадии реэкстракции возможно отделение кобальта (III) и хрома (III), образующих кинетически инертные внутрикомплексные соединения, от других металлов, извлеченных на стадии экстракции вместе с кобальтом и хромом, однако легко и быстро реэкстрагирующихся.

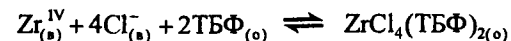
7.5.3. Классификация экстракционных процессов

В основу классификации экстракционных процессов можно положить разные признаки: природу и свойства экстрагентов; тип соединения, переходящего в органическую фазу; способы осуществления экстракции.

Экстрагенты и разбавители

Экстракционные процессы по типу используемого экстрагента можно разделить на три группы: экстракция кислотными (катионообменными), ос-

новыми (анионообменными) и нейтральными экстрагентами (табл. 7.3). Нейтральные экстрагенты, как правило, обладающие высокой донорной способностью, используют для экстракции незаряженных комплексов ионов металлов с лигандами типа Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . Например, экстракцию циркония(IV) из хлоридных растворов описывают уравнением



где ТБФ — трибутилфосфат.

Среди кислотных экстрагентов часто используют хелатообразующие реагенты и фосфорорганические кислоты. Реакция этих экстрагентов с ионами металла с некоторым упрощением может быть представлена в виде уравнения

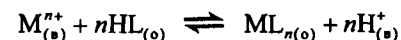


Таблица 7.3. Классификация экстракционных процессов, основанная на природе экстрагента

Тип экстрагента	Группы соединений
Кислотные (катионообменные)	Хелатообразующие: β -дикетоны, купфероны, гидроксамовые кислоты, 8-гидроксихинолин, диметилглиоксим, дифенилтиокарбазон, диэтилдитиокарбаминаты. Карбоновые и нафтенные кислоты. Фосфорорганические кислоты: ди(2-этилгексил)фосфорная. Сульфокислоты: динонилнафталинсульфокислота
Основные (анионообменные)	Соли третичных аминов. Соли четвертичных аммониевых оснований — $R_4N^+X^-$. Соли тетрафенилфосфония и тетрафениларсония — $(C_6H_5)_4P^+X^-$ и $(C_6H_5)_4As^+X^-$
Нейтральные (координационные)	Эфиры: диэтиловый, 2,2-дихлордиэтиловый (хлорекс) Кетоны: метилизобутилкетон (гексон), окись мезитила, циклогексанон Фосфаты — $(RO)_3PO$; фосфонаты — $(RO)_2RPO$; фосфинаты — $(RO)R_2PO$; фосфиноксиды — R_3PO ; фосфины — $(C_6H_5)_3P$ Диантипирилметан и его аналоги. Сульфиды — $RR'S$; сульфоксиды — $RR'SO$. Производные тиомочевин — $(RNH)(R'NH)CS$

Экстракция с основными экстрагентами может протекать по механизму ионного обмена:



Обычно все экстрагенты (исключая изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, хлорекс и гексон) используют в виде их растворов в органическом растворителе. Органический растворитель — разбавитель улучшает экстракционные и физические свойства органической фазы. К разбавителям предъявляются требования: относительная плотность разбавителя (относительно воды) значительно больше или меньше единицы, в этом случае фазы хорошо расслаиваются; слабая растворимость в воде; малая токсичность; невысокая стоимость. Широко используют такие растворители, как тетрахлорид углерода CCl_4 ($\rho = 1,59$), хлороформ $CHCl_3$ ($\rho = 1,49$), реже бензол C_6H_6 (токсичен, $\rho = 0,88$), гексан ($\rho = 0,66$), толуол ($\rho = 0,87$).

Типы экстрагирующихся соединений

Классификация экстрагирующихся соединений по типу дает наиболее полное представление о механизме экстракционных процессов.

Можно выделить два типа экстрагирующихся соединений: неионизованные (однородно- и смешанолигандные комплексы) и ионные ассоциаты. В свою очередь каждый тип объединяет соединения, отличающиеся строением, природой связи и характером взаимодействия с экстрагентом (табл. 7.4).

Координационно-несольватированные нейтральные соединения. К этой группе относятся соединения с преимущественно ковалентной связью, поэтому 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 (бензол, тетрахлорид углерода) — избирательно. Вид кривой распределения координационно-несольватированных нейтральных соединений в зависимости от концентрации кислоты, например

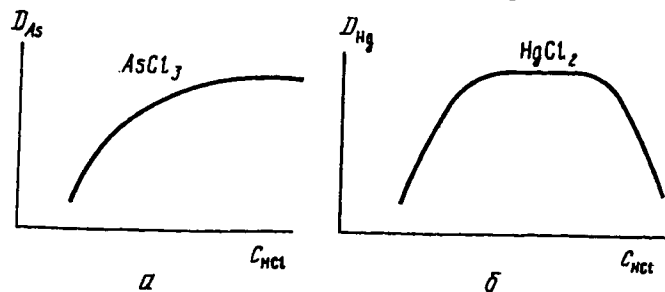


Рис. 7.5. Зависимость коэффициента распределения As(III) (а) и Hg(II) (б) от концентрации соляной кислоты при извлечении инертными органическими растворителями

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 сильноокислой среде образуются координационно-насыщенные комплексы $AsCl_3$ и $GeCl_4$ и после этого дальнейший рост концентрации HCl не приводит к росту экстракции (рис. 7.5). Для ионов ртути(II) с ростом концентрации HCl характерно образование как катионных $HgCl^+$, нейтральных $HgCl_2$, так и анионных комплексов $HgCl_3^-$ и $HgCl_4^{2-}$, поэтому кривая распределения для таких комплексов характеризуется максимумом.

В практике анализа используют экстракцию галогенидов мышьяка, германия и ртути.

Таблица 7.4. Типы и группы экстрагирующихся соединений

Основные типы соединений	Группы соединений
Неионизованные	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.); нитраты $M(NO_3)_nL_y$ ($M = UO_2^{2+}$, $Zr(IV)$ и др.); L — нейтральные экстрагенты
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

Внутрикомплексные соединения (ВКС). Напомним, что ВКС принадлежат к циклическим комплексным соединениям, т. е. к хелатам. Однако образование ВКС всегда связано с вытеснением по крайней мере одного иона водорода.

При образовании незаряженных ВКС исчерпываются возможности комплексообразования в отношении валентных связей, но координационные связи могут быть использованы не полностью. Различают координационно-насыщенный ВКС, в которых внутренняя координационная сфера иона металла полностью заполнена молекулами органического лиганда, и смешанолигандные ВКС (координационно-ненасыщенные по отношению к экстракционному реагенту), в состав которых наряду с органическими входят другие, обычно монодентатные лиганды. Если координационно-ненасыщенное ВКС образуется в водных растворах, то свободные координационные места занимают молекулы воды. Для обеспечения экстракции таких гидратированных ВКС 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-гидроксихинолилат алюминия состава $Al(Ox)_3$, который полностью экстрагируется в хлороформ в интервале pH 4,5—11. Для алюминия КЧ = 6, и три бидентатных лиганда 8-гидроксихинолина полностью насыщают внутреннюю координационную сферу иона алюминия. Комплексы кальция, кадмия, кобальта и других двухзарядных ионов с 8-гидроксихинолином обычно имеют состав $M(Ox)_2$, в их молекулах остаются свободные координационные места, которые могут заполняться молекулами воды или реагента. Так, комплексы $CaL_2(HL)_2$, $CdL_2(HL)_2$ и $CoL_2(HL)_2$ хорошо экстрагируются хлороформом. Очевидно, экстракцию гидратированных хелатов типа $CoL_2(H_2O)_2$ можно обеспечить активными в координационном отношении растворителями, способными вытеснить воду из внутренней координационной сферы. Можно использовать метилизобутилкетон или ТБФ, который будет экстрагировать комплекс $CoL_2(ТБФ)_2$.

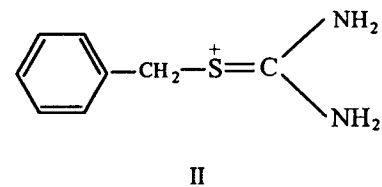
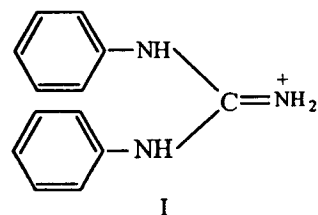
Кроме незаряженных ВКС имеются положительно и отрицательно заряженные комплексы. Катионные ВКС можно экстрагировать при введении крупных гидрофобных анионов, анионные — при введении крупных гидрофобных катионов. Например, индий(III) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом образует комплексы состава InL_2^+ и InL^{2+} ; 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, имеющих в своем составе группы $-SO_3H$, можно, добавляя в качестве противоионов тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний 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 $ScCl_3(ТБФ)_3$, $Zr(NO_3)_4(ТБФ)_2$, $UO_2(NO_3)_2(ТБФ)_2$, $UO_2Br_2(ТБФ)_2$, где ТБФО — трибутилфосфиноксид. Следовательно, при образовании и экс-

тракции подобных комплексов необходимо присутствие экстрагентов, имеющих электронодонорные атомы, например атом азота, кислорода или серы. К таким экстрагентам относят нейтральные экстрагенты. При подборе неорганического лиганда и экстрагента удобно руководствоваться принципом жестких и мягких кислот и оснований (см. разд. 6.2).

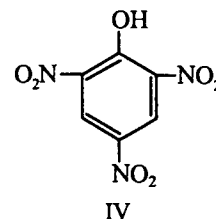
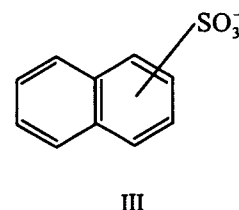
Для благоприятного сочетания неорганического лиганда и экстрагента важна их разница в степени жесткости или мягкости. Например, при экстракции жестких металлов очень жесткое основание (как фторид-ион) практически не сочетается с жесткими кислородсодержащими экстрагентами; почти всегда эти металлы экстрагируются в виде ионных ассоциатов $[BH^+][MF_n^-]$. Если разница в степени жесткости между лигандами небольшая (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, тетрафениларсоний, тетрафенилфосфоний) 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 красители — трифенилметановые, антипириновые и ксантеновые; дифенилгуанидиний (I) и бензтиуроний (II):



Катионные красители используют для концентрирования и экстракционно-фотометрического определения анионов типа $AuCl_4^-$, $AuBr_4^-$, $TiCl_4^-$, $SbCl_6^-$, $FeCl_4^-$.

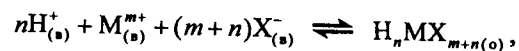
Поставщиками крупных анионов могут быть нафталинсульфокислоты (III), пикриновая кислота (IV), тетрафенилборат $(C_6H_5)_4B^-$:



Так, для извлечения тяжелых щелочных металлов, особенно цезия, используют тетрафенилборат и пикрат.

Экстракция таких ассоциатов увеличивается с увеличением размера входящих в их состав катиона и аниона, гидрофобности последних и с ростом диэлектрической проницаемости растворителя.

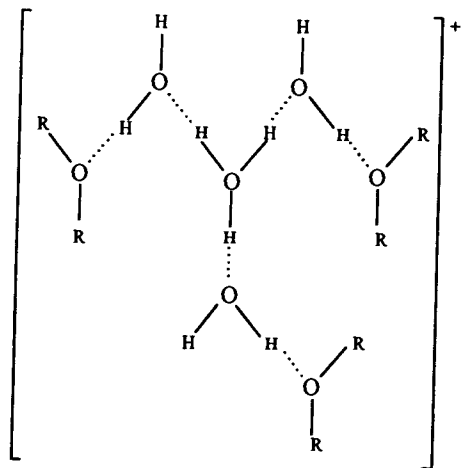
Комплексные кислоты общей формулы H_nMX_{m+n} , где m — заряд иона металла, а n обычно равно 1 или 2, например $HFeCl_4$, H_2CdI_4 , $HNbF_6$, $HSbCl_6$ экстрагируются лишь экстрагентами, способными к протонированию в кислой среде, а также солями четвертичных аммониевых оснований. Комплексные кислоты хорошо извлекаются как в макро-, так и в микроколичествах, что позволяет переводить в органическую фазу микроэлементы и матрицу. Экстракция описывается уравнением



откуда

$$K_{ex} = \frac{[H_nMX_{m+n}]_{(o)}}{[H^+]_{(a)}^n [M^{m+}]_{(a)} [X^-]_{(a)}^{m+n}} \quad \text{и} \quad D = K_{ex} [H^+]_{(a)}^n [X^-]_{(a)}^{m+n}.$$

Экстракция комплексных кислот кислородсодержащими экстрагентами протекает по гидратно-сolvатному 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 (диэтиловый эфир, метилизобутилкетон, ТБФ, ТБФО и др.) и аминами (RNH_2 , R_2NH , R_3N).

Экстракция комплексных кислот зависит от следующих факторов: 1) чем меньше заряд аниона, тем меньше гидратация и тем лучше извлекаются комплексные кислоты кислородсодержащими растворителями, хуже всего экстрагируются трехзарядные анионы;

2) увеличение размера комплексного аниона благоприятствует экстракции;

3) с увеличением устойчивости комплексного аниона расширяется интервал концентрации неорганического лиганда и ионов водорода, в котором осуществляется полная экстракция;

4) увеличение электроотрицательности периферийных атомов комплекса способствует образованию водородных связей с молекулами воды, т. е. увеличивает гидратацию комплекса и приводит к понижению экстракции;

5) снижение сольватирующей способности экстрагента по отношению к гидрату протона приводит к падению экстракции, разветвленный радикал экстрагента по сравнению с линейным обычно способствует ухудшению экстракции.

Способы осуществления экстракции

Периодическая экстракция представляет собой экстракцию вещества из водной фазы отдельными порциями свежего экстрагента. При достаточно высоких значениях коэффициента распределения однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество в органическую фазу. Эффективность однократной экстракции можно характеризовать степенью извлечения:

$$R, \% = \frac{D}{D + \frac{V_{(a)}}{V_{(o)}}} \cdot 100.$$

Если однократная экстракция не обеспечивает достаточной степени извлечения, то R можно повысить за счет увеличения $V_{(o)}$ или прибегая к многократной экстракции.

Часть веществ, оставшаяся в водной фазе после первой экстракции, будет равна

$$(1 - R) = \frac{c_{(a)} V_{(a)}}{c_{(a)} V_{(a)} + c_{(o)} V_{(o)}} = \frac{1}{D \frac{V_{(o)}}{V_{(a)}} + 1}.$$

После любой n -кратной экстракции оставшуюся часть вещества в водной фазе можно рассчитать по формуле:

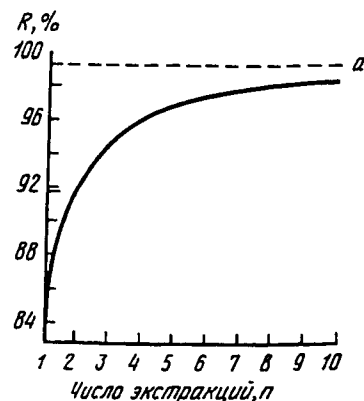


Рис. 7.6. Степень извлечения как функция числа отдельных экстракций n при общем объеме экстрагента $\sum V_0 = 5V_B$ и $D=1$; a — максимально возможная степень извлечения для этого случая

$$(1 - R) = \frac{1}{\left[D \frac{V_{(o)}}{V_{(a)}} + 1 \right]^n}$$

Отсюда степень извлечения веществ после n -кратной экстракции равна

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \frac{V_{(o)}}{V_{(a)}} + 1 \right]^n} \right]$$

Расчет распределения вещества в зависимости от числа экстракций показывают, что для достижения максимальной степени извлечения число последовательных экстракций может быть не более 5—6 (рис. 7.6).

Пример. Коэффициент распределения D замещенного фенола в системе вода—бензол равен девяти. Объем водной фазы, из которой экстрагируется вещество, равен 25 мл. Сравните степень извлечения при: а) однократной экстракции 25 мл бензола; б) однократной экстракции 100 мл бензола; в) 4-кратной экстракции порциями бензола по 25 мл:

$$\text{а) } R, \% = \frac{9 \cdot 100}{9 + 1} = 90; \quad \text{б) } R, \% = \frac{9 \cdot 100}{9 + \frac{25}{100}} = 97;$$

$$\text{в) } R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{(9 + 1)^4} \right] = 99,9.$$

Периодическую экстракцию преимущественно проводят в делительной воронке (рис. 7.7, 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.

Непрерывная экстракция — осуществляется при непрерывном и относительно перемещении двух фаз; одна из фаз, обычно водная, остается неподвижной. На рис. 7.7, б, в показаны приборы, пригодные для экстрагента, плотность которого ниже плотности воды, и для экстрагента с высокой плотностью.

Противоточная экстракция. Последовательность операций в противоточном распределении заключается в том, что верхняя, как правило, органическая фаза переносится последовательно через серию экстракционных тру-

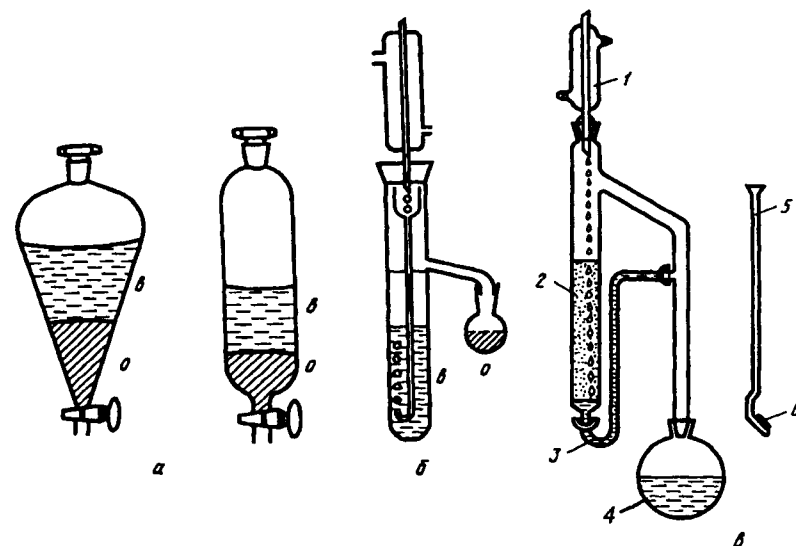


Рис. 7.7. Делительные воронки (а) и приборы (б, в) для непрерывной экстракции (плотность экстрагента ниже (б) и выше (в) плотности воды): 1 — холодильник; 2 — экстрагируемая жидкость; 3 — трубка возврата экстрагента; 4 — резервуар для экстрагента; 5 — воронка для диспергирования растворителя; 6 — пористый стеклянный диск

бок и в каждой из них контактирует со свежими порциями нижней водной фазы до установления равновесия. Таким образом, на каждой стадии происходит распределение веществ между свежими порциями обеих фаз. Процесс установления равновесия и переноса повторяют n раз.

Эффективность метода противоточной экстракции велика; даже при небольшой разнице в значениях коэффициентов распределения разделяемых веществ путем увеличения числа равновесий и переносов можно достичь их количественного разделения и выделения. Например, количественное разделение двух веществ с $D=2,0$ и $D=0,1$ достигается всего за десять стадий. Наиболее эффективно разделение осуществляется при условии, когда коэффициенты распределения не слишком малы и не слишком велики. Если коэффициенты распределения разделяемых веществ малы, то разделение неэффективно, поскольку на каждой стадии переносится небольшое количество каждого вещества. При больших значениях коэффициентов распределения необходимо большое число ступеней, поскольку вещества плохо удерживаются в водной фазе.

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.

7.5.4. Практическое использование экстракции

Разделение веществ. Наиболее широко экстракцию используют для разделений смесей элементов. Для этого прежде всего применяют избирательные экстрагенты. Например, серосодержащие экстрагенты (дитизон, дитиокарбаминаты) извлекают элементы, проявляющие сродство к донорным атомам серы (Cu, Ni, Co, Hg, Pb, Bi и др.) и ни при каких условиях не экстрагируют магний, алюминий, скандий, редкоземельные элементы, цирконий, гафний, поскольку эти элементы не взаимодействуют с серосодержащими реагентами.

Разделение элементов возможно и при использовании групповых экстрагентов, если варьировать условия экстракции (pH, концентрация компонентов системы, разбавитель). Часто для разделения элементов применяют 8-гидроксихинолин, дитизон, диэтилдитиокарбаминаты, β -дикетоны. Так, с помощью раствора теноилтрифторацетона в бензоле, изменяя pH водной фазы, можно разделить Th, Bi, U, Pb, Ac, Tl (рис. 7.8). Если использовать в качестве экстрагента ацетилацетон без разбавителя, то вольфрам не экстрагируется. Ванадий(V) более эффективно экстрагируется раствором ацетилацетона в бутаноле, чем раствором ацетилацетона в хлороформе.

Для улучшения разделения элементов экстракцию осуществляют в присутствии маскирующих веществ (см. разд. 7.1). На рис. 7.9 показано влияние различных маскирующих веществ на экстракцию комплексов меди(II) с 8-гидроксихинолином. В присутствии цитрат-иона при экстракции раствором 8-гидроксихинолина в хлороформе при pH 9,4 можно отделить нио-

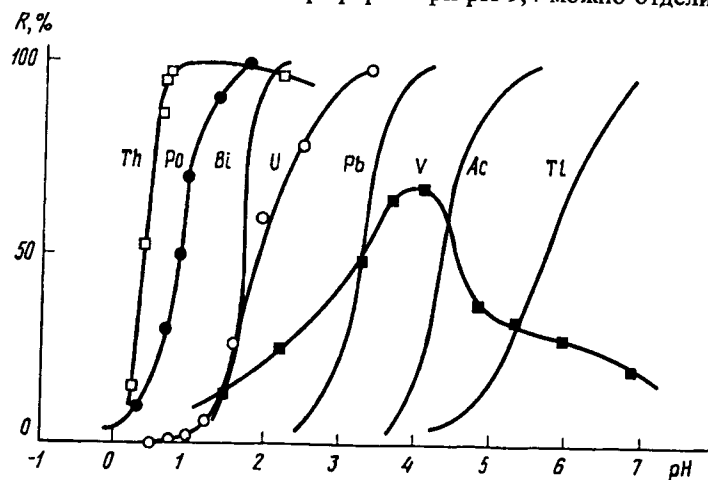


Рис. 7.8. Влияние pH на экстракцию тория, полония, висмута, урана (VI), свинца, ванадия (V), актиния и таллия (I) 0,20—0,25 М раствором теноилтрифторацетона в бензоле

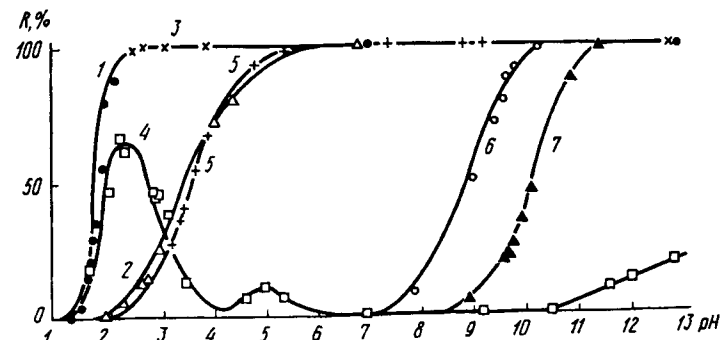
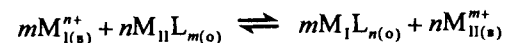


Рис. 7.9. Влияние pH на экстракцию Cu(II) 0,01 М раствором 8-гидроксихинолина в хлороформе:

1 — в отсутствие комплексообразующих веществ; 2 — 0,01 М винной кислоты; 3 — 0,01 М щавелевой кислоты; 4 — 0,01 М цианисто-водородной кислоты; 5 — 0,01 М нитрилтриуксусной кислоты; 6 — 0,01 М ЭДТА; 7 — 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоты

бий от тантала, вольфрама и молибдена. Разделение элементов может быть достигнуто также изменением степени окисления элементов, использованием кинетических факторов (см. разд. 4.2) и обменной экстракции. Так, большинство комплексов железа(III) экстрагируются из кислых растворов; восстановление железа(III) до двухвалентного состояния приводит к образованию либо неэкстрагируемых комплексов, либо эти комплексы экстрагируются в щелочной области.

Если в качестве экстрагента использовать комплекс экстракционного реагента с ионом металла, то в этом случае экстрагироваться будут только те элементы, которые образуют более устойчивые комплексы с экстракционным реагентом. Уравнение обменной реакции для комплексов будет иметь вид



Тогда константу обмена можно выразить в виде

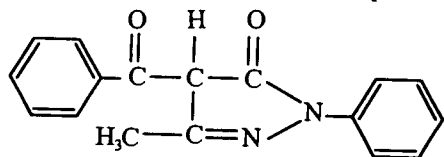
$$K_{об} = \frac{K_{ex, M_I L_n}^m}{K_{ex, M_{II} L_m}^n}$$

Следовательно, если $K_{ex, M_I L_n}^m \gg K_{ex, M_{II} L_m}^n$, то ион металла M_I^{n+} вытес-

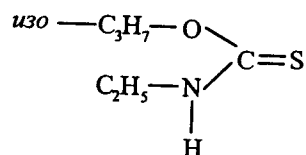
няет ион металла M_{II}^{m+} . Так как K_{ex} зависит от константы устойчивости комплекса [(см. уравнение (7.19)], то по значениям константы устойчивости комплексов экстракционного реагента с ионами металлов можно составить ряд металлов в последовательности замещения их друг на друга. Например, для купферона имеем ряд $Mo(VI) > Fe(III) > Cu(II) > In(III) > Al(III)$.

Концентрирование. Снижение предела обнаружения микрокомпонентов, удаление макрокомпонентов, а иногда и разделение микрокомпонентов обеспечиваются концентрированием.

Для концентрирования микроэлементов широко применяют хелатообразующие экстракционные реагенты, например дитиокарбаминаты, дитизон, 8-гидроксихинолин. Обычно хелатообразующие реагенты извлекают несколько микроэлементов (групповое концентрирование). Так, реагенты класса пиразолонов, в частности 4-бензоил-3-метил-1-фенилпиразолон-5



извлекают около 50 элементов. Микроэлементы в концентрате определяют с использованием селективных физических методов анализа (атомно-абсорбционный, атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный). Для селективного извлечения, например серебра из горных пород, руд и минералов, используют трифенилфосфин $(C_6H_5)_3P$, при этом экстрагируется координационно-сольватированное соединение состава $AgX(Ph_3P)$, где X — галогенид-ион. Для индивидуального концентрирования могут быть использованы и групповые реагенты, селективность извлечения достигается изменением условий экстракции (pH, введение маскирующих веществ). Обычно микрокомпоненты извлекают в органическую фазу, объем которой в несколько раз меньше объема водной фазы. Возможен и другой вариант — извлечение матрицы и получение концентрата микрокомпонентов в водной фазе. Этот прием используют в том случае, когда матрица имеет сравнительно простой состав, емкость органической фазы достаточно велика и экстрагент селективен по отношению к матрице. Так, О-изопропил-N-этилтиокарбаминат



обладает высокой экстракционной способностью по отношению к макро- и микроколичествам серебра. Раствором реагента в хлороформе за одну операцию извлекается 99,9% серебра, тогда как многие элементы (Al, As, Ba, Be, Bi, Zn, Cd, Ni, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Pb, Sn, Te, Tl, V, Zr) остаются в водной фазе.

Изучение равновесий. Состав и константы устойчивости комплексных соединений можно определить, измеряя коэффициент распределения иона металла в зависимости от различных переменных (pH, концентрация компо-

нентов системы). Так если в процессе экстракции образуется комплекс состава ML_n , то по уравнению (7.20) можно рассчитать число присоединенных лигандов n и константу устойчивости комплекса β_n . С помощью описанных в специальной литературе методов можно определить состав и константы устойчивости комплексов общего вида $M_mL_n(OH)_l(HL)_p(H_2O)_iS_r$, где S — молекулы растворителя.

7.6. Сорбция

Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования.

Наиболее высокие значения коэффициентов концентрирования достигаются при определении микрокомпонентов непосредственно в фазе сорбента с использованием атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, атомно-флуоресцентного и рентгенофлуоресцентного методов.

Процессом сорбции относительно легко управлять, поскольку, варьируя условия эксперимента, можно осуществить количественную сорбцию-десорбцию и контролировать этот процесс. Для осуществления сорбционных методов не требуется сложного приборного оформления, экстремальных условий, поэтому методы этой группы удобны для проведения работ в полевых условиях, их легко сочетать с методами последующего определения компонентов. Сорбционные методы отличаются высокой технологичностью и легкостью автоматизации. Можно автоматизировать не только операцию концентрирования, но и само определение, например в хроматографических (см. гл. 8) и проточно-инжекционных методах.

7.6.1. Механизм сорбции

Сорбция — процесс поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями на твердом носителе (сорбентами). Классификация сорбционных методов основана на различии механизма взаимодействия веществ с сорбентами. Различают адсорбцию (физическая адсорбция и хемосорбция), распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (растворитель и жидкая фаза на сорбенте) и капиллярную конденсацию — образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества. В чистом виде каждый из перечисленных механизмов, как правило, не реализуется, и обычно наблюдаются смешанные механизмы.

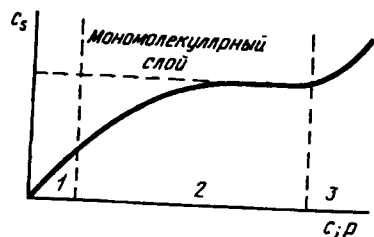


Рис. 7.10. Изотерма сорбции. Область применимости: 1 — уравнения Генри; 2 — уравнения Фрейндлиха и Лэнгмюра; 3 — уравнения Брунауэра—Эмметта—Теллера

Сорбционный процесс в статических условиях описывается уравнениями, связывающими количество сорбированного вещества c_s и концентрацию вещества c в жидкой (газообразной) фазе или давление p в газообразной фазе и учитывающими химическую и геометрическую неоднородность сорбента и свойства сорбируемого вещества. Графическая зависимость $c_s = f(c)$ называется изотермой сорбции (рис. 7.10). В области малых концентраций и при однородной поверхности сорбента справедливо уравнение Генри:

$$c_s = ac \quad \text{или} \quad c_s = a'p,$$

где a и a' — характерные для веществ постоянные; p — парциальное давление. В этой области концентрации 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 Лэнгмюра:

$$c_s = \frac{b_1 c}{1 + b_2 c} \quad \text{или} \quad c_s = \frac{b'_1 p}{1 + b'_2 p},$$

где b_1 , b_2 , b'_1 и b'_2 — постоянные.

Для описания адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях при образовании мономолекулярного слоя применяют уравнение Фрейндлиха:

$$c_s = zc^n \quad \text{или} \quad c_s = z'p^n,$$

где z , z' и n — постоянные.

Для полномолекулярных слоев действительно уравнение Брунауэра—Эмметта—Теллера:

$$V = \frac{V_m K p}{(p_0 - p)[1 + (K - 1)p/p_0]},$$

где V — объем газа, сорбированного при давлении p ; V_m — объем газа, соответствующий мономолекулярному слою; K — постоянная, характерная для данного вещества; p_0 — давление пара сорбируемого вещества.

При физической адсорбции взаимодействие молекул сорбирующихся веществ с поверхностью сорбента определяется главным образом дисперсионными силами, вызываемыми согласованным движением электронов в сближающихся молекулах. Такой механизм характерен для сорбции на активных углях. Для некоторых сорбентов, например, кремнезема, оксида алюминия, цеолитов, имеют значение электростатические силы: ориентаци-

онные силы, проявляющиеся при адсорбции полярных молекул на поверхности, несущей постоянный электростатический заряд, и индукционные силы, обусловленные появлением в сорбирующихся молекулах дипольных моментов, наведенных зарядами поверхности или появлением дипольных моментов в сорбенте, наведенных диполями сорбирующихся молекул. Физическая адсорбция легко обратима.

При сорбции воды, спиртов, кетонов, аминов и других соединений на сорбентах, поверхность которых покрыта гидроксид- и оксигруппами (например, кремнезем, оксид алюминия), в дополнение к неспецифическим (дисперсионным и электростатическим) взаимодействиям происходит образование комплексов с межмолекулярной водородной связью. В этом случае может осуществляться смешанный механизм.

Наконец, сорбция может сопровождаться возникновением между сорбирующимся соединением и поверхностью прочной химической связи и, следовательно, образованием нового химического соединения на поверхности (хемосорбция). Такой механизм осуществляется на природных и синтетических сорбентах с ионогенными и хелатообразующими группами. В отличие от физической адсорбции хемосорбция обратима не полностью. Использование синтетических сорбентов с ионогенными и хелатообразующими группами наиболее эффективно, и их широко применяют для селективного разделения макро- и микрокомпонентов и для группового и селективного концентрирования микрокомпонентов.

При сорбции органических соединений более применимы сорбенты с химически привитой «жидкой» фазой (сорбенты с привитыми, длинными алкильными или алкилсилильными группами). Разделение в этом случае похоже на равновесие, которое устанавливается при распределении растворенных веществ между двумя жидкими фазами (раствор — поверхностный монослой сорбента).

Основные количественные характеристики сорбции, как и экстракции, — коэффициент распределения и степень извлечения. Так, коэффициент распределения представляет собой отношение концентрации вещества $c_{тв}$ в фазе сорбента к концентрации c_v его в водной фазе:

$$D = \frac{c_{тв}}{c_v}.$$

Если известны коэффициенты распределения, то можно решить вопрос о разделении веществ на данном сорбенте. Процесс сорбции осуществляют двумя методами: статическим и динамическим. Последний положен в основу хроматографических методов разделения (см. гл. 8). В анализе используют разнообразные сорбенты: активные угли, ионообменные и хелатообразующие синтетические смолы, обычные и химически модифицированные кремнеземы и целлюлозу, сорбенты на неорганической основе.

7.6.2. Активные угли

Активные угли получают при действии на неактивные паров H_2O или CO_2 при 850—950 °С. При этом часть угля выгорает и получается активный уголь, пронизанный весьма тонкими порами с радиусом менее 1 нм. Поверхность покрыта главным образом оксидными группами, причем из-за неоднородности состава оксидов на поверхности физическая адсорбция может сопровождаться как катионо-, так и анионообменными процессами. Особое место занимают окисленные активные угли, являющиеся селективными полифункциональными катионообменниками. Они весьма устойчивы к химическим, термическим и радиационным воздействиям, их легко получить и регенерировать. Некоторые примеры концентрирования микроэлементов приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5. Концентрирование микроэлементов в виде комплексов на активном угле

Определяемый элемент	Объект анализа	Реагент	Особенности концентрирования	Метод определения
Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Вольфрам	Диэтилдитиокарбаминат натрия	Десорбция азотной кислотой	Атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный
Ag, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Соли хрома(III)	Гексаметилендитиокарбаминат гексаметиленаммония	Сорбционный фильтр, десорбция HNO_3	Атомно-абсорбционный
Cd, Co, Cu, Pb	Водные растворы солей ($NaCl$, $MgCl_2$, $CaCl_2$)	Дитизон, дифенилкарбазид, 8-гидроксихинолин, антрапиловая кислота	Сорбционный фильтр, десорбция HNO_3	Атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный
Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Hf, Mn, Ni, Pb, Re, Zn, P3Э	Природные воды	8-Гидроксихинолин	Коэффициент концентрирования $1 \cdot 10^4$	Фотометрия, атомно-абсорбционный и рентгенофлуоресцентный, нейтронно-активационный и g-активационный анализ

Активные угли используют в качестве эффективных сорбентов для извлечения свинца из атмосферного воздуха; Ca, Ba и Sr из концентрированных растворов щелочей, солей и других соединений; Cr, Mo и V из воды и рассолов ртутного электролиза. Как правило, определение элементов заканчивается непосредственно в концентрате: прямым сжиганием концентрата в канале спектрального угольного электрода или концентрат облучают потоком нейтронов или определяют элементы в концентрате рентгенофлуоресцентным методом. Окончание анализа может быть другим: после разложения сорбента, содержащего сорбированные компоненты, действием азотной кислоты в полученном растворе компоненты определяют атомно-абсорбционным, спектрофотометрическим и другими методами.

Эффективность разделения и концентрирования может быть улучшена при добавлении в исследуемый раствор комплексообразующих веществ. Так, микроколичества Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb при анализе металлического серебра и нитрата таллия можно извлечь в виде устойчивых комплексов с ксиленоловым оранжевым сорбцией активным углем, помещенным в виде слоя на фильтр. Активные угли оказались весьма эффективными для извлечения биологически активных веществ разнообразных классов из сыворотки и плазмы крови, мочи, желчи и экстрактов различных органов.

7.6.3. Ионообменники и хелатообразующие сорбенты на органической матрице

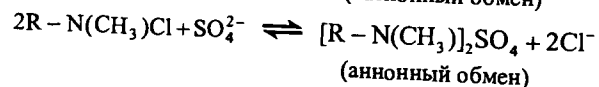
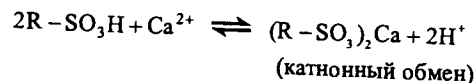
Ионообменники. Синтетические органические ионообменники представляют собой продукты полимеризации и поликонденсации непредельных органических соединений, содержащих кислотные ($-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-PO_3H_2$ и др.) или основные ($-N^+(CH_3)_3$, $-NH_3^+$, $=NH_2^+$ и др.) группы. Ионообменники с кислотными группами способны обменивать катионы и называются *катионообменниками*. Сорбенты с основными группами обменивают анионы — это *анионообменники*.

Ионообменники можно приготовить в виде мелкозернистого порошка, волокон, тканей, мембран и бумаги; известны макропористые гранулы. Иногда мелкие зерна сорбентов вносят в массу какого-либо инертного материала (так называемый наполненный сорбент) или наносят сорбент в виде тонкого слоя на поверхность шарика из другого материала.

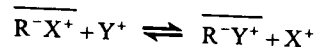
Сорбция ионов происходит в результате их диффузии внутрь частиц смолы, а также адсорбции и электростатических взаимодействий. Таким образом, селективность сорбции ионов одного и того же заряда, возможно, будет определяться преобладающим типом сорбции. Следовательно, при доминировании электростатических взаимодействий селективно сорбироваться

будут ионы, характеризующиеся высоким отношением заряда к радиусу сольватированной формы иона. При сорбции легко поляризующихся ионов ион с большим радиусом будет обладать более высокой обменной способностью. Если размеры ионов отличаются друг от друга, то разделение может основываться на различной способности проникновения ионов в структуру ионообменника.

Ионообменный процесс можно представить следующими уравнениями:



В общем виде равновесие можно написать, например, для катионного обмена



тогда константа обмена будет иметь вид

$$K' = \frac{[\overline{Y^+}][X^+]}{[\overline{X^+}][Y^+]}$$

Известно несколько подходов к описанию ионообменных равновесий. Наиболее часто используются теоретические концепции, базирующиеся на применении закона действия масс или мембранного распределения. Оба подхода к описанию ионообменного равновесия не являются строгими.

С практической точки зрения необходимо признать, что ионный обмен не селективный процесс. Чаще разделение на ионообменниках проводят путем изменения форм нахождения ионов в растворе, варьируя pH раствора или вводя комплексообразующие вещества, связывающие ионы в комплексы. Например, в щелочных растворах на анионообменниках алюминий, который в этом растворе существует в виде комплекса $Al(OH)_4^-$, можно отделить от щелочно-земельных элементов. Из солянокислых сред $Ni(II)$, $Al(III)$, $Y(III)$, $Th(IV)$ не сорбируются анионообменниками, поскольку они не образуют анионных хлоридных комплексов, тогда как большинство металлов сорбируется, проявляя значительные различия в величинах констант обмена.

Ионообменники применяют для сорбции микроэлементов и для поглощения матричных элементов. Их применение нередко затрудняется необходимостью иметь дело с большими объемами растворов. Однако при работе с микроколонками они достаточно широко используются во многих лабораториях для извлечения микроэлементов.

Хелатообразующие сорбенты. К ним относятся сшитые полимеры трехмерной структуры, обладающие комплексообразующими или одномерно-нонообменными 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: полимеры линейного и пространственного строения, полученные поликонденсацией и полимеризацией, природные органические полимеры, например целлюлоза и синтетические волокна.

Селективность хелатообразующих сорбентов определяется преимущественно природой хелатообразующих групп, в них содержащихся. Кроме того, селективность сорбции зависит от условий сорбции: pH раствора, концентрации и состояния соединений в растворе, присутствия комплексообразующих веществ и солевого фона. Их используют главным образом для избирательного концентрирования и разделения элементов на стадиях анализа, предшествующих собственно определению элементов различными методами. Применяются хелатообразующие сорбенты и для тонкой очистки растворов, например кислот, щелочей и солей различных металлов.

Известно много хелатообразующих сорбентов, которые могут быть использованы для избирательного концентрирования и разделения компонентов (табл. 7.6). Подбором сорбента с определенной хелатообразующей группой и условий сорбции можно достичь необходимой величины коэффициента распределения. Рис. 7.11 иллюстрирует возможность разделения Cu и Ni , Cu и Zn , Cu и Co на иминодиацетатном сорбенте подбором pH.

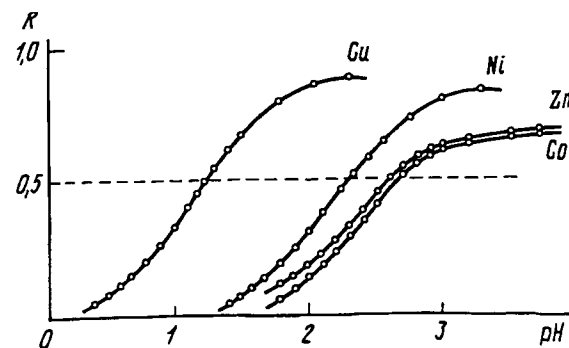


Рис. 7.11. Зависимость от pH степени извлечения ионов Cu , Ni , Zn и Co сорбентом с иминодиацетатными группами

Таблица 7.6. Хелатообразующие сорбенты на основе полистирола линейного строения

Название сорбента	Структура звена сорбента с хелатообразующей группой	Сорбируемые элементы
Полистирол-азоарсеназо		Am, Be, Cm, Hf, Mo, Nb, Pa, Pu, PЗЭ, Se, Th, U
Полистирол-азо-ПАР		Be, Cu, Hf, Mo, Nb, PЗЭ, V, U
Полинитро-ксаминазо		Au, Pd
Полистирол-азо-о-оксн-фенил-арсоновая кислота		Au, Hf, Nb, Pa, Pd, Pt, Zr
Полистирол-азороданин		Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru
Полистирол-азо-2,3-диоксинафталин		Mo, W
Полистирол-азоимидазол		Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru

В качестве матрицы используют не только синтетические полимеры, но и природные, особенно целлюлозу. С использованием целлюлоз, содержащих две аминогруппы или аминогруппу и дитиокарбонную группу, разработан метод концентрирования микроэлементов при анализе природных вод.

Для извлечения благородных металлов из производственных растворов и продуктов переработки медно-никелевых шламов широко используют так называемые полимерные гетероцепные сорбенты. Активные атомные группировки этих сорбентов — компоненты самой матрицы; такие центры чаще входят в состав полимерных цепей в качестве гетероатомов. Например, полимерные тиозифры, содержащие фрагмент $-\text{CH}_2-\text{S}-$ или полимерный третичный амин с фрагментом $-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-$.

Следует отметить, что полимерный третичный амин извлекает платиновые металлы без нагревания и введения лабализирующих добавок типа SnCl_2 . Полимерные гетероцепные сорбенты применяют также для извлечения тяжелых металлов из природных вод и других объектов; определение металлов в концентрате осуществляют методами рентгенофлуоресцентной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Хелатообразующие органические реагенты вообще не обязательно закреплять на сорбентах химическим путем; их можно закрепить на поверхности ионообменника в виде второго слоя противоионов или механически спрессовать комплексобразующий реагент с инертной матрицей. Известно множество способов приготовления сорбентов, модифицированных комплексобразующими реагентами. Модифицированные сорбенты получены также на основе пенополиуретановых пен. Пенополиуретаны — высокопористые материалы с высокой удельной поверхностью. Примеры использования модифицированных сорбентов приведены в табл. 7.7.

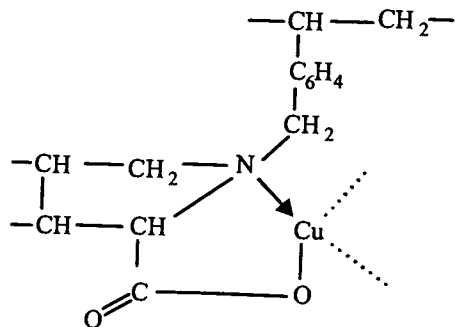
Таблица 7.7. Концентрирование микроэлементов с помощью модифицированных сорбентов

Определяемые элементы	Объект анализа	Комплексообразующий реагент	Матрица
Hg	Морская вода	Дитизон, тенол-трифторацетон	Бусины из полистирола (2%-ного дивинилбензола)
Cd, Hg	Растворы	Диэтилдитиокарбаминат натрия	Хромосорб
Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn	»	Диметилглиоксим, 8-гидроксихинолин, двузамещенный фосфат натрия, щелочи	Анионообменники АВ-17 и АВ-18 в OH^- форме
Cd, Cu, Hg, Mn, Zn	»	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол, трнкрзил-фосфат	Мембрана из поливинилхлорида

Определяемые элементы	Объект анализа	Комплексообразующий реагент	Матрица
Платиновые металлы	Отходы производства платиновых металлов	Тионалид	Бумага
Hg	Растворы	Дитизон	Полиуретановые пены
Au	Растворы	Трибутилфосфат, тиомочевина	Полиуретановые пены
Co, Fe, Mn	»	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	»

Сравнительно недавно стали применять закомплексованные формы хелатообразующих сорбентов для разделения лигандов. Вследствие стерических препятствий внутренняя координационная сфера иона металла при взаимодействии с хелатообразующими группами сорбента не заполняется полностью донорными атомами этих групп. Свободные координационные места иона металла могут заполняться молекулами растворителя или другими, находящимися в растворе лигандами, которые могут легко обмениваться на различные лиганды.

Селективность лигандного обмена ярко проявляется в распознавании оптически активных лигандов, например оптических изомеров аминокислот. Так, оптически активный сорбент с привитым *L*-пролином, обработанный раствором сульфата меди, в результате чего образуется полимер следующей структуры:



проявляет высокое сродство к *D*-изомерам аминокислот, тогда как *L*-изомеры легко смываются водой.

7.6.4. Кремнеземы и химически модифицированные кремнеземы

Кремнезем — это диоксид кремния во всех его формах: кристаллический, аморфный или гидратированный. Наиболее универсальны аморфные пористые кремнеземы, так как их структурные характеристики (величина поверхности, диаметр и объем пор, размер частиц и их прочность) можно изменять в широком интервале. Аморфный кремнезем имеет следующие разновидности: аэросилы — безводные, аморфные частицы кремнезема, получаемые при высокой температуре; аэросилогели (силохромы) — очень чистая и геометрически однородная форма пористого аморфного кремнезема с удельной поверхностью 70—150 м²/г; силикагели — сухие гели поликремниевой кислоты (одна из самых важных разновидностей аморфного кремнезема, выпускаемая промышленностью); пористые стекла — особая форма аморфного кремнезема.

Механизм ионного обмена на кремнеземах, т. е. замещение протонов поверхностных $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ -групп на катионы, доказан достаточно надежно. Однако сродство ионов металлов к поверхности кремнезема может определяться наряду с электростатическими силами также и некоторым дополнительным донорно-акцепторным взаимодействием. Рассматривая с этих позиций причины различной сорбируемости ионов на поверхности кремнезёмов, следовало ожидать, что при прочих равных условиях наибольшее сродство будут проявлять ионы, у которых связь $\text{Me}^{n+} \cdots \text{O}-\text{Si} \equiv$ в поверхностных группах имеет частично ковалентный характер. Следует отметить, что катионозамещенные формы кремнезёмов, полученные обработкой растворами соответствующих гидроксидов, применяют достаточно часто, поскольку они обнаруживают высокую сорбционную емкость и избирательность по сравнению с кремнеземами в Н-форме.

На кремнеземах разделяют близкие по химическим свойствам элементы, например цирконий и гафний. Вследствие большого радиуса и меньшего ионного потенциала гафния его комплексообразующая способность выражена слабее. Это способствует тому, что гафний из 10 М НСl сорбируется в виде нейтральных комплексов, тогда как цирконий находится в основном в виде анионных комплексов и его сорбция протекает в значительно меньшей степени.

Высокая радиационная устойчивость кремнезёмов позволяет длительное время использовать их в жестких радиационных условиях для извлечения и концентрирования радиоактивных элементов из отходов радиохимических производств, разделения и получения чистых нуклидов, например ⁹⁵Zr и ⁹⁵Nb, а также для получения индивидуальных форм в разных степенях окисления, например Pa(IV) и Pa(V), Pu(IV) и Pu(VI), и т. п.

Кремнеземы используют для поглощения органических примесей из воздуха; они довольно активно сорбируют полярные молекулы из водных растворов.

Кремнеземы с химически привитыми молекулами органических соединений (ХМК) широко применяют в аналитической химии, биохимии. Укажем некоторые достоинства ХМК: высокая скорость установления сорбционного равновесия (что объясняется жесткостью каркаса и малой толщиной привитого слоя), механическая прочность и ненабухаемость частиц (это позволяет значительно уменьшить время отбора пробы); легкость и полнота десорбции сорбированных компонентов небольшими объемами растворителей.

Наиболее подробно изучены и широко используются на практике кремнеземы с привитыми алкильными группами. Какие же алкильные группы закрепляются на поверхности кремнезема? Наиболее применимы кремнеземы с длинными алкильными цепями, обычно C_8 и C_{18} . В последнее время растет популярность кремнезема с привитыми более короткими алкильными группами C_4 и C_3 , особенно на широкопористых кремнеземах, используемых для анализа биологически важных высокомолекулярных соединений. Кремнеземы с привитыми арильными группами применяют реже, хотя они часто обладают более высокой селективностью, чем кремнеземы с алкильными группами.

Механизм сорбции на кремнеземах с привитыми алкильными группами сложен, в основном известны три вида взаимодействия: адсорбция сорбирующихся молекул на внешней поверхности привитого слоя, абсорбция молекул привитым слоем и взаимодействием 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.

Кремнеземы с привитыми алкильными группами используют для концентрирования органических соединений из морской и пресной воды. Несмачиваемость кремнезема с привитыми алкильными группами и, следовательно, их плавучесть определяет применение таких сорбентов для дифференцированного отбора проб из поверхностной пленки водоемов. Так, с помощью силехрома 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 метод экстракции.

Кремнеземы с привитыми алкильными группами оказались весьма эффективными и для извлечения разнообразных классов биологически активных ве-

ществ 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.

Для извлечения ионов металлов из растворов используют преимущественно ХМК с комплексообразующими группами. Эффективны сорбенты с привитыми группами иминодиуксусной, этилендиаминтриуксусной и гидроксамовых кислот, а также сорбенты с привитыми моно- и полиаминными группами и такими органическими реагентами, как неокупроин, 1,10-феиантролиин, диэтилдитиокарбаминат, формазаны и др. Платиновые металлы $Pd(II)$, $Pt(IV)$, $Ru(IV)$, $Ir(III)$ и золото 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 $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$ и $Co(II)$.

7.6.5. Неорганические сорбенты

Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Это обусловлено тем, что в качестве сорбентов можно использовать неорганические соединения многих классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алумосиликаты, гетерополиоксиды и их соли, ферроцианиды и др.). При этом соединения могут быть индивидуальными, т.е. включать атомы одного вида [$Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Sn(IV)$, $Si(IV)$, $Sb(V)$, $Nb(V)$, $Ta(V)$, $Mo(VI)$, $W(VI)$ и др.] или смешанные, содержащие два и более разных по природе атома. Неорганические сорбенты могут быть аморфными, кристаллическими, стеклообразными. Практическое использование этих сорбентов обусловлено прежде всего их высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью.

Сорбция на этих сорбентах определяется как дисперсионными, так и электростатическими силами, а также сопровождается протеканием ионообменных реакций, образованием химических соединений с ионами матрицы и фазовыми превращениями (перестройка структуры, появление новых фаз). Для неорганических сорбентов характерен ситовый эффект. Поэтому становятся существенными такие факторы, как поляризующая способность, размер, заряд и конфигурация сорбируемых ионов, соответствие между зарядом противоионов и суммарным зарядом, приходящимся на полости и каналы, где располагаются подвижные противоионы.

Ценным свойством некоторых неорганических сорбентов является их высокая селективность. Так, на основе оксигидратов $Mn(IV)$, $Ti(IV)$ и $Nb(V)$ синтезирова-

ны сорбенты для селективной сорбции лития. Селективность сорбентов столь высока, что ионы щелочных и щелочно-земельных металлов при концентрациях вплоть до насыщенных растворов не составляют конкуренции ионам лития. Значительное число неорганических сорбентов предназначено для избирательного извлечения ионов переходных металлов из сложных по составу производственных растворов (растворов серебра, золота, рутения, осмия, урана, молибдена, вольфрама), морской воды. Химическая, термическая и радиационная устойчивость неорганических сорбентов позволяет использовать их для удаления токсичных элементов из сточных вод, разделения и концентрирования высокорadioактивных веществ, для выделения радиоактивных и токсичных веществ из пищевых продуктов, крови и других биологических жидкостей. С использованием этих сорбентов можно осуществлять сорбцию в среде расплавленных солей, в гидротермальных условиях.

7.7. Электрохимические методы разделения

Электролитическое выделение и цементация. Наиболее распространен метод электровыделения, при котором отделяемое или концентрируемое вещество выделяют на твердых электродах в элементном состоянии или в виде какого-то соединения. *Электролитическое выделение (электролиз)* основано на осаждении вещества электрическим током при контролируемом потенциале. Наиболее распространен вариант катодного осаждения металлов; анодное осаждение, например в форме оксидов 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, при потенциалах 5—40 мВ на графитовом электроде некоторые элементы выделяются в элементном состоянии (Ag, Bi, Cd, Cu, Pb), часть в виде оксидов (Co, Cr, Fe, Mn), гидроксидов или сплавов элементов (Ba, Ca, Mg, Mo, Ti, V). Если платина — катод, то выделяются металлы Ni, Ag, Bi, Cd, Co, Pb, Tl, если анод — оксиды Co, Pb, Tl, Ni.

Существуют различные варианты метода. В одном из них подбором соответствующей среды, состава раствора и потенциала селективно выделяют нужный компонент; в другом, варьируя потенциал в широких пределах, — группу компонентов, а затем уже определяют их содержание селективными методами. Наиболее распространено сочетание с атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопией, рентгенофлуоресцентным анализом. Так, после концентрирования As, Cd, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Sr и Zn электроосаждением эти элементы можно определять рентгенофлуоресцентным методом с пределом обнаружения $n \cdot 10^{-7}\%$.

Полного разделения удается достичь, когда определяемый компонент отделяется от электрохимически неактивных веществ ($NaCl$, $AlCl_3$ и т. п.) или веществ, не способных выделяться на катоде (органические соединения).

При концентрировании микрокомпонентов более удобен вариант электролитического выделения микрокомпонентов, чем компонентов матрицы. В этих условиях уменьшаются потери микрокомпонентов, которые возможны при выделении матрицы за счет механического захвата, а также из-за образования твердых растворов и интерметаллических соединений. Микрокомпоненты выделяют полностью или частично. Так как в большинстве случаев необходимая полнота выделения микрокомпонентов достигается только за длительное время электролиза, то ограничиваются частичным выделением микрокомпонентов. В этом случае необходимо, чтобы степень выделения микрокомпонента не зависела от его концентрации в растворе за выбранный интервал времени электролиза. На практике это условие часто не выполняется. Так, при электролизе на тонких угольных дисках степень выделения Co, Cr, Fe, Mn в виде оксидов, а также Ba, Ca, Mg, Mo, Ti в виде оксидов, гидроксидов и сплавов при изменении их содержания от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г уменьшается в 2—5 раз.

Электролитическое выделение в большинстве случаев составляет неотъемлемую стадию инверсионных методов электроаналитической химии, из которых наиболее распространена инверсионная вольтамперометрия. В случае инверсионных электроаналитических методов анализа стадию предварительного электровыделения сочетают с последующими электрохимическими же превращениями концентрата, выделенного на ртутных или твердых электродах. Определение заключается в растворении ранее выделенного на поверхности электрода вещества. Так как концентрация определяемого вещества на стационарном электроде во много раз выше, чем в первоначальном растворе, то ток, протекающий при растворении, значительно выше максимального тока до концентрирования. Этим методом достигается определение концентрации веществ в интервале 10^{-7} — 10^{-8} М.

Электровыделение может осуществляться не только при выделении матрицы или примесей, но и при растворении электрохимически активной матрицы.

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. 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 по-

следующее атомно-эмиссионное определение микроэлементов непосредственно в концентрате легко осуществляется.

Электрофорез. Этот метод основан на различиях в скоростях движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле. Скорость движения u зависит от заряда, напряженности поля и радиуса частиц:

$$u = zH/6\pi\eta r,$$

где η — вязкость среды.

Для растворов следует использовать эффективный радиус частицы a_i , равный $r + l$ (l — толщина гидратной оболочки), и эффективный заряд z' , который меньше заряда иона вследствие ионной атмосферы. Скорость движения частицы характеризуется *подвижностью*, т. е. расстоянием, проходимым за одну секунду 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 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. 7.12).

На скорость движения частиц сильно влияет состав раствора, в частности рН, что используют для повышения селективности. Главная область применения электрофореза — биохимический анализ (разделение белков, нуклеиновых кислот, ферментов, алкалоидов).

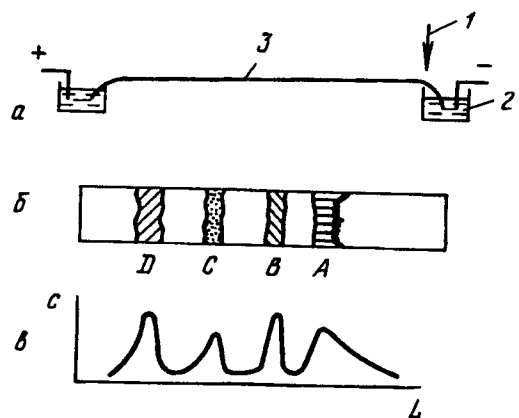


Рис. 7.12. Электрофоретическое разделение на бумаге:

a — установка для электрофореза (1 — старт; 2 — буферный раствор; 3 — полоска бумаги); b — полоска носителя (A, B, C, D — зоны разделяемых веществ); c — кривая количественной оценки

Современный вариант метода — капиллярный электрофорез — интенсивно развивался с начала 80-х годов (см. разд. 8.10).

Метод капиллярного электрофореза постоянно совершенствуется. Предложены методы разделения нейтральных молекул, нонов с одинаковой электрофоретической подвижностью. Для этого используют взаимодействия разделяемых компонентов с «псевдонеподвижной» мицеллярной фазой в буферном электролите (мицеллярная электрокинетическая хроматография). Для повышения чувствительности определения используют различные способы детектирования: флуоресцентное, электрохимическое, масс-спектрометрическое.

7.8. Методы испарения

Дистилляция. Методы дистилляции основаны на разной летучести веществ. Вещество переходит из жидкого состояния в газообразное, а затем конденсируется, образуя снова жидкую или иногда твердую фазу.

Для идеальной многокомпонентной системы зависимость парциального давления p i -го компонента от давления насыщенного пара чистого компонента P_i^0 и молярной доли компонента x_i в жидкой фазе выражается законом Рауля:

$$p_i = P_i^0 x_i. \quad (7.21)$$

Давление пара над многокомпонентной жидкой системой аддитивно складывается из парциальных давлений всех компонентов:

$$p = \sum_{i=1}^n x_i P_i^0.$$

Пусть нагревают смесь веществ A и B , обладающих разной температурой кипения. Газовая (паровая) фаза обогащается более летучим компонентом A . Молярные доли компонентов в обеих фазах связаны соотношением

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}, \quad (7.22)$$

где y_A и y_B — молярные доли в газовой фазе; α — коэффициент (*относительная летучесть*). Для успешного разделения необходимо, чтобы $\alpha \gg 1$. Учитывая, что $x_B = 1 - x_A$ и $y_B = 1 - y_A$, получаем

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha \frac{x_A}{1 - x_A}.$$

Следовательно, при увеличении относительной летучести паровая фаза обогащается более летучим компонентом. Величина, обратная α , не что иное, как коэффициент распределения

$$D = \frac{1}{\alpha} = \left(\frac{x}{1-x} \right) / \left(\frac{y}{1-y} \right).$$

Если дистилляцию используют для удаления макрокомпонента, то микрокомпонент концентрируется в жидкой фазе. Тогда можно допустить, что коэффициент распределения микрокомпонента не зависит от состава смеси и при заданной температуре — величина постоянная, равная $D = x/y$. Это допущение обосновано, поскольку содержание микрокомпонента намного меньше содержания макрокомпонента и, следовательно, $x \ll 1$ и $y \ll 1$.

Из сопоставления уравнений (7.21) и (7.22) видно, что для идеальных систем

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}. \quad (7.23)$$

Давление насыщенных паров можно оценить из уравнения Клаузиуса—Клапейрона:

$$\frac{dp}{dT_{1/2}} = \frac{\Delta H_{1/2}}{T_{1/2}(V_2 - V_1)}, \quad (7.24)$$

где $\Delta H_{1/2}$ — молярная энтальпия перехода фазы 1 в фазу 2; $T_{1/2}$ — температура перехода; V_1 и V_2 — молярные объемы 1 и 2 фаз.

Уравнения (7.23) и (7.24) позволяют вынести приближенное выражение для α как функции $T_{\text{кип},A}$ и $T_{\text{кип},B}$:

$$\lg \alpha = 8,9 \frac{T_{\text{кип},B} - T_{\text{кип},A}}{T_{\text{кип},B} + T_{\text{кип},A}}. \quad (7.25)$$

Уравнение (7.25) справедливо только для химически сходных жидкостей. Идеальные смеси полностью могут быть разделены дистилляцией, отделение более летучего компонента из реальных смесей происходит иногда до достижения азеотропной смеси, которая перегоняется без изменения состава. Например, в системе этанол—вода, содержащей 99% (мол.) этанола, дистилляция приведет сначала к образованию азеотропной смеси, содержащей 89% (мол.) этанола, пока не испарится вся имеющаяся вода. На практике азеотропные смеси образуются не часто, но и не так редко, чтобы этим явлением можно было полностью пренебречь.

При большом различии в температурах кипения достаточно простой дистилляции для разделения веществ: например, мышьяк, осмий и рутений в виде AsCl_3 или AsBr_3 , OsO_4 и RuO_4 можно отделить от многих ионов. Много примеров одностадийной дистилляции связано с идентификацией органических веществ. В случае систем с большим числом близки кипящих

компонентов прибегают к многоступенчатому разделению, т. е. к ректификации, которую осуществляют в насадочных тарельчатых или пленочных колонках. Принцип фракционной дистилляции в ректификационной колонке заключается в противоточном прохождении части конденсата и поднимающихся вверх паров, между которыми происходит интенсивный обмен. При этом пар обогащается более летучим компонентом. Эффективность дистилляционной колонки характеризуется числом теоретических тарелок. По определению теоретическая тарелка соответствует единичной колонке, в которой полностью осуществляется термодинамическое равновесие между жидкостью и паром.

Число теоретических тарелок можно рассчитать по уравнению

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha^{n+1} \frac{x_1}{1-x_1}, \quad (7.26)$$

где x_1 — молярная доля компонента в исходной жидкости; y_n — молярная доля компонента в дистилляте.

Уравнение (7.26) справедливо для дистилляции в колонке с числом теоретических тарелок n , если α не зависит от состава. Показатель степени равен $n+1$, но не n , поскольку учитывается нулевая теоретическая тарелка в основании колонки.

Пример. Рассчитаем число теоретических тарелок, необходимое для получения в верхней части колонки пара, содержащего 99,9% хлорбензола, если в исходной смеси соотношение хлорбензола и бромбензола составляло 40:60 (в молях). Температуры кипения хлорбензола и бромбензола равны 132 и 156 °C соответственно.

Из уравнения (7.25) находим

$$\lg \alpha = 8,9 \frac{429 - 405}{429 + 405} = 0,256, \quad \alpha = 1,8.$$

Поскольку $y_n = 0,999$ и $x_1 = 0,40$, из уравнения (7.26) получим

$$(n+1) \lg 1,8 = \lg \frac{0,999(1-0,40)}{0,001 \cdot 0,40}, \quad n = 11,4 \text{ тарелок.}$$

Дистилляцию веществ, обладающих низкой термической устойчивостью, проводят при пониженном давлении, температура кипения раствора при этом понижается. Если вещества разделяют при остаточном давлении 1,3—1,8 кПа и ниже, такой процесс называют *молекулярной дистилляцией*, или *дистилляцией в высоком вакууме*. Поверхности испарения и конденсации при молекулярной дистилляции расположены на расстоянии меньше длины свободного пробега молекул разделяемых веществ (20—30 мм).

Отгонка. Простая отгонка (выпаривание) — одноступенчатый процесс разделения и концентрирования. При выпаривании удаляются вещества, ко-

которые находятся в форме готовых летучих соединений. Это могут быть макрокомпоненты (отгонка матрицы) и микрокомпоненты, отгонку последних применяют реже. Выпаривание матрицы используют при анализе летучих галогенидов (AsCl_3 , PCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 и др.), при определении элементов-примесей в органических растворителях и других летучих органических веществах. Отгонка матрицы может сопровождаться потерями микрокомпонентов из-за механического уноса пробы с газовой фазой, испарения легколетучих форм микрокомпонентов и сорбции на поверхности посуды, используемой при выпаривании.

Выпаривание можно проводить разными способами, например, нагреванием снизу (с помощью водяной бани) или сверху (под инфракрасной лампой). При выпаривании ИК-лампой потери обычно меньше. При выпаривании на водяной бане в некоторых случаях потери достигают 50—70%.

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.

Распространена отгонка с предварительным химическим превращением, т. е. после перевода макро- или микрокомпонента в легколетучие соединения в результате химических реакций. Один из таких методов — сжигание органических и биологических проб (*сухая и мокрая минерализация*) (см. гл. 2). Этот метод широко используют в элементном органическом анализе. Например, при подводе воздуха или кислорода происходит окисление пробы и образуются летучие соединения (CO , CO_2 , N_2 , SO_2 , SO_3 , H_2O). Процессы сжигания 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 кислой и щелочной средах. Для полного и быстрого растворения труднорастворимых веществ используют автоклавы при повышенных температуре и давлении.

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. 7.8 приведены летучие соединения, пригодные для отделения и концентрирования.

Таблица 7.8. Отделение элементов испарением

Испаряемая форма элемента	Испаряемые элементы
Элемент	H, Hg, N, галогены
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

Отгонку очень часто проводят в специальных приборах. Например, для отгонки макрокомпонентов (B, Sb, Si) в парах минеральных кислот, в частности в виде галогенидов, используют специальную графитовую камеру (рис. 7.13).

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.

Возгонка (сублимация). Перевод вещества из твердого состояния в газообразное и последующее осаждение его в твердой форме (минуя жидкую фазу) называют возгонкой. К разделению возгонкой прибегают, как правило, если разделяемые компоненты трудно плавятся или трудно растворимы и поэтому не могут быть разделены перегонкой или кристаллизацией. В объеме твердой частицы диффузионные процессы происходят крайне медленно, и при сублимации достижение равновесия зависит от однородности распределения компонентов и от размера частиц. Поэтому лучшие результаты получают при возгонке макрокомпонентов или при тщательном измельчении пробы.

Использование метода ограничивается сравнительно небольшим числом сублимируемых матриц. Кроме того, метод осложнен медленной диффузией микрокомпонентов из глубины частицы к поверхности, а также сорбционными процессами.

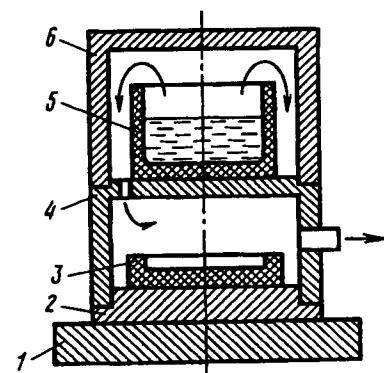


Рис. 7.13. Прибор для отгонки матрицы в парах кислот:

1 — электронагреватель; 2 — подставка; 3 — чашка с пробой; 4 — реакционная камера; 5 — чашка с кислотой; 6 — крышка камеры

7.9. 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 (температура, направление движения фаз и т. п.).

Различают два вида управляемой кристаллизации: *направленную кристаллизацию* (в заданном направлении) и *зонную плавку* (перемещение зоны жидкости в твердом теле в определенном направлении).

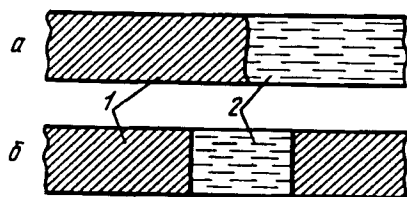


Рис. 7.14. Направленная кристаллизация (а) и зонная плавка (б): 1 — твердое тело; 2 — расплав (жидкость)

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 фазами. Процесс осуществляется многократно и подчиняется законам распределения. Эффективность разделения определяется коэффициентом распределения:

$$D = \frac{c_{\text{тв}}}{c_{\text{ж}}},$$

где $c_{\text{тв}}$ и $c_{\text{ж}}$ — концентрации компонента в твердой и жидкой фазах. При зонной плавке расплавляют часть материала, причем зона расплава перемещается (см. рис. 7.14).

В обоих видах управляемой кристаллизации происходит обогащение жидкой фазы микрокомпонентами. Так, зонная плавка в сочетании с атомно-эмиссионным методом позволяет определять Ag, Al, В, Со и еще 13 микропримесей в металлическом висмуте с пределом обнаружения 10^{-4} — $10^{-5}\%$. Коэффициенты концентрирования микрокомпонентов составляют при этом 20 — 30.

Метод направленной кристаллизации успешно применяют при анализе галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов, которые плавятся ниже 900—1000 °С. Например, с использованием вертикальной направленной кристаллизации сверху вниз, при которой распределение микрокомпонентов близко к равновесной вследствие естественного конвективного пере-

мешивания расплава (применяя пламенный атомно-эмиссионный метод определения микропримесей в иодиде натрия), достигнуты следующие пределы обнаружения (%): Li — $1 \cdot 10^{-5}$; К — $3 \cdot 10^{-6}$; Rb — $2 \cdot 10^{-6}$; Cs — $2 \cdot 10^{-6}$.

7.10. Другие методы разделения и концентрирования

Диффузионные методы. Эти методы используют для разделения веществ в газообразном и жидком состояниях. Молекулы веществ в газообразном и жидком состояниях находятся в состоянии непрерывного беспорядочного движения. Средняя кинетическая энергия газовых частиц связана с их средней скоростью v и молекулярной массой M :

$$E = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{3}{2} kT,$$

где k — константа Больцмана.

При одной и той же температуре средние кинетические энергии всех частиц равны, следовательно, для двух разных газов

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}. \quad (7.27)$$

Поэтому при протекании смеси газов через пористые тела под действием градиента давления или концентрации происходит разделение частиц с разными молекулярными массами (методы *трансфузии* и *диффузии* соответственно)

Возможно разделение и на основе градиента температур (*термодиффузия*). Количество движения молекул Mv больше у 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 массой, 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 (см. разд. 8) 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 стекловолокнистой бумаги, пропитанной йодом. После того как определяемые компоненты сконцентрированы на фильтре, используют разные приемы для их определения. Например, если материалом служит бумага, можно озолить ее 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

$$b = q(1,117n^2r),$$

где q — ускорение силы тяжести; n — число оборотов ультрацентрифуги; r — радиус частицы.

Методы седиментации используют для разделения веществ в коллоидном состоянии и в виде суспензий.

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 (7.27), 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.

Пирометаллургические методы. Хотя эти методы пришли в аналитическую химию из пирометаллургических производств, некоторые из них давно и успешно используют в аналитической химии. Одни 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 восстановителем (бумага, уголь, мука, сахар и др.) или окислителем (селитра, глет, сурик), флюсом и коллектором, сплавляют и полученный сплав купелируют (сжигают в окислительной атмосфере). В качестве флюсов используют кварц, измельченное стекло, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 и др.

Пробирная плавка — основной метод концентрирования благородных металлов. В сочетании с гравиметрическим, атомно-абсорбционным, атомно-эмиссионным, нейтронно-активационными методами пробирную плавку широко применяют для анализа самых 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.

Вопросы

1. Перечислите факторы, от которых зависит коэффициент распределения.
2. Какие из перечисленных параметров (концентрация, pH раствора, маскирующие вещества, температура) влияют на значение коэффициента распределения?
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 $D_A = 10^3$ и $D_B = 10^{-1}$?
5. Какие условия необходимо создать для перехода вещества из водной фазы в органическую?
6. Укажите различия между константой и коэффициентом распределения.
7. Для какого типа частиц константа и коэффициент распределения обычно равны?
8. От каких факторов зависит степень извлечения вещества?
9. Для какого типа равновесия применима константа экстракции?
10. Какие экстрагенты используют для экстракции хлоридных комплексов скандия и циркония?
11. Какие растворители используют для экстракции координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных внутрикомплексных соединений?
12. Какие из перечисленных органических растворителей (бензол, хлороформ, диэтиловый эфир, метилизобутилкетон) следует использовать для экстракции комплексных кислот типа $\text{H}_n\text{MX}_{m+n}$?
13. 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?
14. Рассчитайте коэффициент разделения при осаждении 8-гидроксинолином алюминия и магния, если pH раствора равен 5; $c_{\text{Al}} = c_{\text{Mg}} = 0,01 \text{ M}$; $c_{\text{Ox}} = 0,1 \text{ M}$; $pK_a = 9,8$ (НОх).
15. Объясните преимущества аморфного осадка перед кристаллическим при соосаждении микрокомпонентов.
16. Какие преимущества имеют органические коллекторы при соосаждении микрокомпонентов?
17. Обоснуйте преимущества хелатообразующих сорбентов перед ионообменными.
18. Какие виды взаимодействия существуют между веществом и сорбентом?
19. В каких условиях достигается полное электролитическое разделение веществ?
20. В каких условиях дистилляция обеспечивает полное разделение веществ, обладающих низкой термической устойчивостью?
21. Укажите различия между дистилляцией и отгонкой.
22. Укажите различия между направленной кристаллизацией и зонной плавкой.

Глава 8. Хроматографические методы

Хроматография — наиболее часто используемый аналитический метод. Новейшими хроматографическими методами можно определять газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой от единиц до 10^6 . Это могут быть изотопы водорода, ионы металлов, 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. Хроматографию с успехом применяют в исследовательских и клинических целях в самых разных областях биологии и медицины, в фармацевтике и криминалистике: для идентификации антибиотиков и отнесения их к той или иной группе антибактериальных препаратов, для определения наиболее важных классов пестицидов и для мониторинга окружающей среды. Такие достоинства как универсальность, экспрессность и чувствительность делают хроматографию важнейшим аналитическим методом. Более десяти работ (1957—1980), выполненных с применением хроматографических методов, были удостоены Нобелевских премий; среди авторов методических работ, удостоенных премий, А. Тизелиус (1948), А. Мартин и Р. Синдж (1956).

Что же такое хроматография? 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 какому-либо еще 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.

Хроматография — гибридный аналитический метод, в котором хроматографическая колонка — часть аналитической системы, сочетающей разделение и определение. Метод позволяет разделять многокомпонентную смесь,

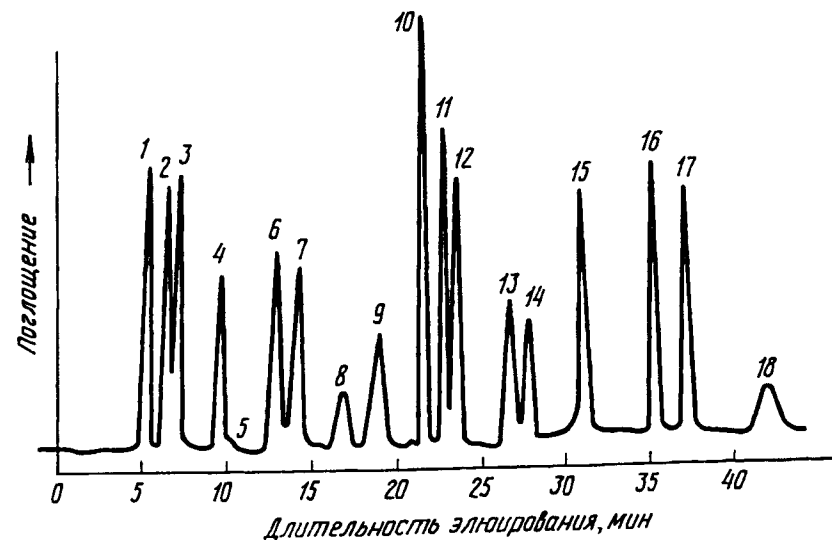


Рис. 8.1. Хроматограмма искусственной смеси аминокислот, входящих в состав продуктов гидролиза белков:

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)

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 эффективность хроматографического метода по сравнению с методами сорбции и экстракции в статических условиях, поэтому хроматографическими методами возможно быстрое разделение сложных смесей, например аминокислот или редкоземельных элементов (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 для хроматографического разделения веществ на колонке

он считал различие в адсорбируемости. Расцвет и бурное развитие хроматографии начинается в 1931 г., 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. Синдж (1941) предложили метод бумажной хроматографии. С 1940 г. развивается метод газодсорбционной, с 1952 г. — газожидкостной хроматографии, предложенный А. Марином и А. Джеймсом; чрезвычайно полезным оказался метод капиллярной газовой хроматографии, предложенный М. Голесом (1957). Современная высокоэффективная жидкостная хроматография начала развиваться на базе новой техники и эффективных сорбентов с 60-х годов. Е. Клеспер, А. Корвин и Д. Тернер (1962) впервые для хроматографического разделения использовали 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 нашей стране внесли Н. А. Шилов, М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, А. А. Жуховицкий, Н. Н. Туркельтауб, Е. Н. Гапон, В. Г. Березкин, В. А. Даванков и др.

8.1. Классификация хроматографических методов

В основу общепринятых классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз, механизм взаимодействия сорбент—сорбат, форма слоя сорбента (техника выполнения), 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 и жидкостно-гелевую. 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 формах 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 удерживается ковалентной связью на носителе, то последний можно использовать для избирательного извлечения второго соединения пары.

Этим видами не исчерпываются все механизмы разделения, например существует *осадочная хроматография*, основанная на образовании отличающихся на растворимости осадков разделяемых веществ с сорбентом, *адсорбционно-комплексобразовательная*, основанная на образовании координационных соединений разной устойчивости в фазе или на поверхности сорбента, и др. Следует помнить, что классификация по механизму 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 проводится в специальных колонках, и *плоскостную* хроматографию, когда разделение проводится 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 растворов, каталитических процессов, кинетики химических процессов и т. п.

8.2. Способы получения хроматограмм

Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют *элюентом*, а 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). Графическое изображение (часто получаемое с помощью самописца) распределения веществ в элюате называют внешней хроматограммой, или просто хроматограммой.

По способу получения хроматограмм различают элюентную, вытеснительную и фронтальную хроматографии.

Элюентная (проявительная) хроматография. Хроматографическую колонку промывают элюентом (раствором или растворителем), обладающим

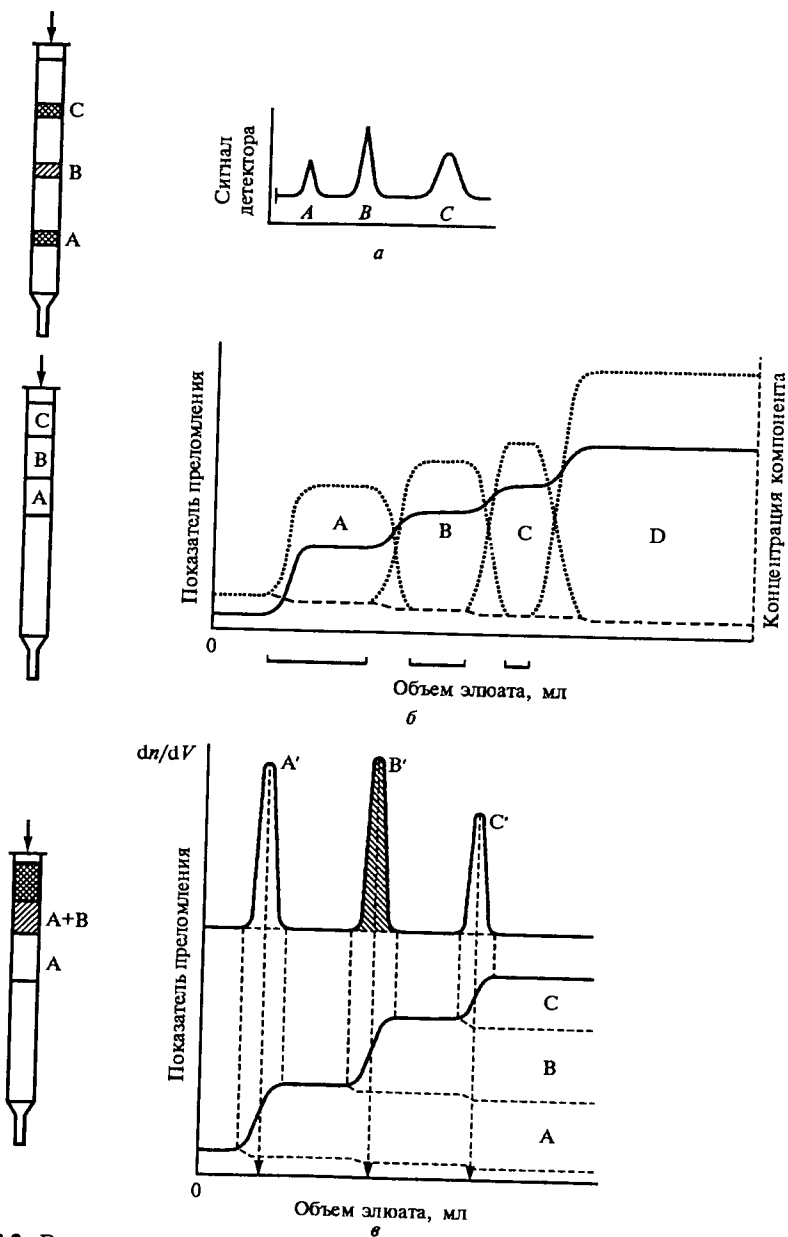


Рис. 8.2. Внутренние и внешние хроматограммы, полученные методом элюентной (а), вытеснительной (б) и фронтальной (в) хроматографии (сорбируемость веществ увеличивается в ряду $A < B < C$) (пикн А, В, С на дифференциальной кривой показывают, где начинается выход данного индивидуального компонента)

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, например, в соответствии с их сорбируемостью. Если скорости перемещения компонентов достаточно различаются, то на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемый компонент, затем следующий компонент и т. д. В этом случае хроматограмма представляет собой несколько пиков, имеющих форму гауссовой кривой (см. рис. 8.2).

Самый простой вариант элюирования — *изократический*, при котором состав элюента не меняется. Его используют при разделении соединений с близким сродством к неподвижной фазе. В некоторых случаях используют *градиентное элюирование*, при котором состав элюента в процессе разделения компонентов изменяют по заданному закону. В этом случае элюирующая сила 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.

Кратко остановимся на других способах получения хроматограмм.

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 (рис. 8.2). По мере продвижения 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 на колонке, и в элюате располагаются последовательно друг за другом. Каждый из компонентов выделяется в чистом виде, но не количественно, так как зоны компонентов не разделены промежутками чистого сорбента.

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. (рис. 8.2). 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.

8.3. Хроматографические параметры

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

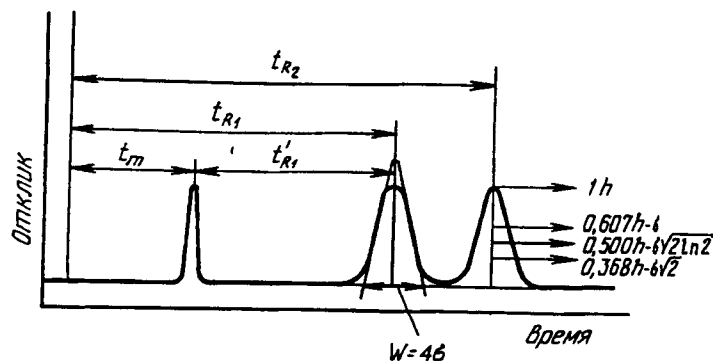


Рис. 8.3. Хроматограмма смеси двух веществ (пик с t_m соответствует неудерживаемому компоненту)

от концентрации веществ в элюате (отклик A). Рассмотрим основные хроматографические параметры, характеризующие поведение вещества в колонке. Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют *временем удерживания* (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. 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 :

$$t'_R = t_R - t_m. \quad (8.2)$$

Для характеристики удерживания часто используют понятие *удерживаемого объема* V_R — объем подвижной фазы, который 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, выражается через t_m : $V_m = t_m F$, и включает в себя объем колонки, не занятый сорбентом, объем коммуникаций от устройства ввода пробы до колонки и от колонки до детектора. *Исправленный удерживаемый объем* соответственно 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, вымываемого из колонки, можно найти по площади под кривой элюирования:

$$m = \int_0^\infty c dV,$$

где c — концентрация, ммоль/мл; V — объем, мл.

Полезным параметром в хроматографии может быть коэффициент удерживания (замедления) R — отношение скорости движения вещества к скорости движения подвижной фазы:

$$R = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R},$$

где L — длина колонки. Величина R показывает, какую долю времени вещество находится в подвижной фазе. Учитывая (8.1), получаем

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + t_s/t_m}. \quad (8.5)$$

Для неудерживаемого вещества $t_R = t_m$ и $R = 1$. Если время пребывания в подвижной и неподвижной фазах одинаково ($t_m = t_s$), то $R = 0,5$. Очевидно, что R можно выразить через V_R :

$$R = \frac{V_m}{V_R}. \quad (8.6)$$

Любой процесс распределения вещества между двумя фазами характеризуют *коэффициентом распределения* D (см. гл. 7). В данном случае $D = c_s/c_m$, где c_m и c_s — концентрации вещества в подвижной и неподвижной фазах соответственно. Коэффициент распределения связан с хроматографическими параметрами. Действительно, отношение времени пребывания вещества в неподвижной и подвижной фазах равно отношению количеств вещества в фазах cV :

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = D \frac{V_s}{V_m}. \quad (8.7)$$

Учитывая соотношение (8.5), получаем

$$R = \frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_m}} = \frac{V_m}{V_m + DV_s} \quad (8.8)$$

С другой стороны, из выражения (8.6) следует

$$V_R = V_m + DV_s \quad (8.9)$$

Произведение $D \frac{V_s}{V_m}$ называют *коэффициентом емкости* k' , из экспериментальных данных его вычисляют по формуле

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V'_R}{V_m} \quad \text{или} \quad k' = \frac{t'_R}{t_m} \quad (8.10)$$

Эта величина показывает, во сколько раз вещество дольше находится в неподвижной фазе, чем в подвижной; оптимальные значения k' лежат в пределах 1,5—4. Если коэффициент распределения мал, то мало значение k' , т. е. вещество слабо удерживается и продвигается по колонке практически с той же скоростью, что и подвижная фаза. Если же коэффициент емкости слишком велик, то время пребывания вещества в колонке будет большим и на анализ потребуется много времени.

Видно, что исправленный удерживаемый объем связан с D простым соотношением:

$$V'_R = V_R - V_m = DV_s \quad (8.11)$$

Выражения (8.9) и (8.11) — основные уравнения хроматографии, показывающие, что V'_R пропорционален величине 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.

Если для веществ А и В $D_A = 15,0$ и $D_B = 75,0$, $V_s = 1,5$ мл, $V_m = 3,0$ мл, то можно рассчитать $V'_{R(A)}$ и $V'_{R(B)}$, подставляя соответствующие значения в уравнение (8.9):

$$V'_{R(A)} = 15 \cdot 1,5 + 3,0 = 25,5 \text{ мл}; \quad V'_{R(B)} = 75,0 \cdot 1,5 + 3,0 = 115,5 \text{ мл}.$$

Таким образом, вещество А элюируется первым, а вещество В — вторым, и, вероятно, будет происходить их полное разделение вследствие значительного различия в объемах удерживания.

8.4. Теория хроматографического разделения

При хроматографировании одновременно происходит разделение веществ и размывание хроматографических пиков разделяемых веществ, приводящее к ухудшению разделения. Остановимся на теоретических подходах, объясняющих эти два противоположных процесса хроматографии. Теория хроматографии призвана выявить причины размывания пиков и прогнозировать эффективность разделения смеси веществ.

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. Теоретический подход, объясняющий размывание, основан на изучении форм изотерм сорбции — графической зависимости количества вещества в неподвижной фазе c_s от его концентрации в подвижной фазе c_m при постоянной температуре. Изотерма может быть линейной (а), выпуклой (б) или вогнутой (в) (рис. 8.4). Угол наклона изотермы определяется коэффициентом распределения

$$D = dc_s / dc_m.$$

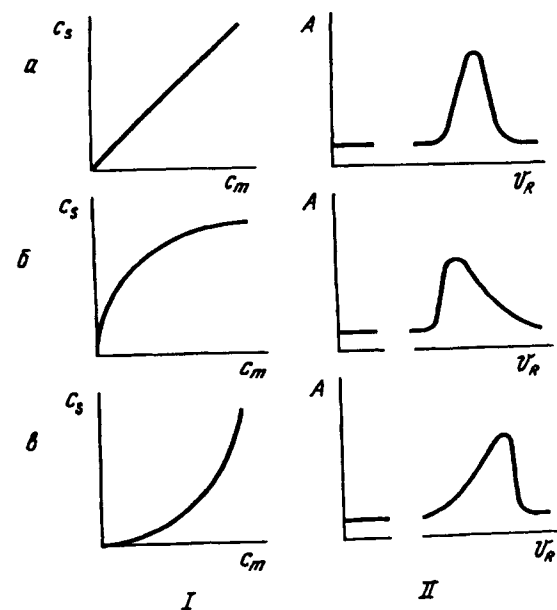


Рис. 8.4. Зависимость формы хроматографических пиков (II) от вида изотермы сорбции (I)

Если изотерма линейна ($D = \text{const}$), зона симметрична. Концентрация вещества максимальна в центре зоны и симметрично убывает к краям. Каждый компонент зоны перемещается с постоянной скоростью, поскольку линейная скорость миграции u зависит от скорости потока F (которую устанавливают постоянной) и D :

$$u = F/V_R = F/(V_m + DV_R).$$

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 получаются, когда количества вводимых в колонку веществ малы.

Выпуклый характер изотермы свидетельствует о том, что значение D для больших концентраций вещества меньше, чем для малых, следовательно, часть зоны с большей концентрацией перемещается быстрее, чем часть зоны с малой концентрацией. В результате задняя граница хроматограммы (тыл) размывается, а пик получается несимметричным (рис. 8.4, б). При вогнутой изотерме, напротив, размытым оказывается фронт зоны, пик также несимметричен (рис. 8.4, в).

В дальнейшем мы будем рассматривать только теорию линейной хроматографии, характеризующуюся линейной изотермой сорбции, поскольку в большинстве случаев стремятся работать в области линейной изотермы (с малыми пробами веществ). Однако в процессе хроматографического разделения часто происходит размывание пиков. Для объяснения специфического для хроматографии процесса размывания обычно используют теорию теоретических тарелок и кинетическую теорию.

8.4.1. Теория теоретических тарелок

Теория теоретических тарелок, общая для всех многостадийных процессов (например, противоточной экстракции), впервые была предложена для описания процесса дистилляции, Мартин и Синдж распространили ее на хроматографические системы. Теория основана на некоторых допущениях: 1) колонка состоит из определенного числа теоретических ступеней (тарелок); 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 малой, а изотерма — линейной; 4) все протекающие в колонке процессы рассматриваются как взаимно независимые. *Теоретическая тарелка* —

это гипотетическая зона, высота которой соответствует достижению равновесия 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. Так как хроматографический процесс непрерывен и неравновесен, то представление о теоретической тарелке в хроматографии имеет умозрительный, формальный характер. Эта теория позволяет описать движение зоны с максимальной концентрацией компонента, экспериментально оценить ширину полосы (степень размывания хроматографической полосы) и эффективность колонки. Она дает математическую модель продвижения полосы компонента через колонку, из которой следует, что элюированная полоса имеет форму и ширину нормального распределения Гаусса:

$$\frac{c}{c_{\max}} = e^{\frac{-(\beta - N)^2}{2N}},$$

где $c_{\max}$ — концентрация в максимуме 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 хроматограммы связан с беспорядочным движением огромного числа частиц растворенного вещества в хроматографической колонке. Время пребывания в каждой фазе может быть более или менее кратким. Одни частицы перемещаются быстрее вниз по колонке, другие — медленнее. Следствием этих случайных процессов является симметричный разброс значений скорости перемещения вокруг среднего значения, характеризующего поведение усредненной молекулы. Ширина полосы пропорциональна времени пребывания подвижной фазы в колонке и обратно пропорциональна скорости ее передвижения.

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 ~96% от площади, лежащей под кривой). Следовательно, полученная по хроматограмме величина σ служит количественной мерой размывания зоны. Величину σ можно оценить, проведя касательные к тылу и фронту хроматограммы до пересечения с нулевой (базовой) линией (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 N и зная длину колонки, легко вычислить H :

$$H = \frac{L}{N},$$

где L — длина колонки, см.

Для колонки длиной 20 см при $t_R = 1,5$ мин и $w = 12,1$ с число теоретических тарелок и значение H можно определить по уравнениям (8.12) и (8.13):

$$N = 16 \left(\frac{90,0}{12,1} \right)^2 \approx 885; \quad H = \frac{20}{885} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ см.}$$

В случае высокоэффективной колонки размывание полос небольшое, пики узкие, величина H составляет 0,3—1 мм. В идеальном случае H приближается к диаметру d_p зерна сорбента. Чтобы сравнить эффективность двух колонок, следует использовать приведенную высоту тарелки:

$$h = \frac{H}{d_p}. \quad (8.14)$$

При уменьшении величины H максимумы на кривой элюирования становятся более острыми.

Теория теоретических тарелок дает возможность сравнить эффективность различных колонок, оценить качество сорбента и заполнения колонки. Однако эта теория не позволяет выявить зависимость N и H от скорости подвижной фазы, природы и зернения сорбента, не может дать практических рекомендаций, позволяющих избежать размывания хроматографических пиков.

8.4.2. Кинетическая теория хроматографии

Кинетическая теория хроматографии предложена датскими химиками Ван-Деемтером и Клинкабергом. Согласно этой теории, размывание хрома-

тографических пиков обусловлено, главным образом, тремя независимыми процессами, вклад каждого из которых может быть оценен с помощью уравнения Ван-Деемтера:

$$H = A + B/u + C u, \quad (8.15)$$

где A , B/u , $C u$ — члены, учитывающие неравномерность движения потока подвижной фазы (вихревая диффузия), молекулярную диффузию и отклонение от сорбционного равновесия (сопротивление массопереносу) соответственно; u — 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

$$A = 2 \lambda d_p, \quad (8.16)$$

где λ — коэффициент гомогенности упаковки колонки; d_p — диаметр частиц сорбента. Обычно величина λ изменяется от 0,1 до 0,8. Плохая упаковка и каналобразование 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 однородными по дисперсности частицами. Фактически A определяет предельную эффективность колонки при $H = d_p$ (на практике обычно H составляет от 3 до $5d_p$). Из рис. 8.5 видно, что вклад вихревой диффузии в H не зависит от скорости потока u .

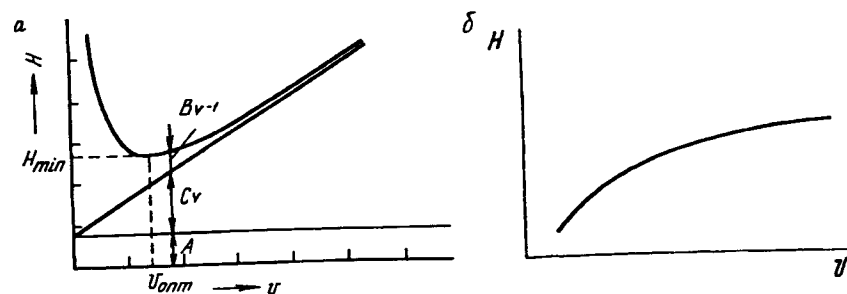


Рис. 8.5. Зависимость высоты, эквивалентной теоретической тарелке, от линейной скорости потока:

a — газовая хроматография; b — жидкостная

Молекулярная (продольная) диффузия V/u . Размывание полосы за счет молекулярной диффузии обусловлено миграцией молекул главным образом в подвижной фазе из участков полосы с большей концентрацией в направлении, где концентрация меньше, и описывается уравнением

$$B = 2\gamma D_m, \quad (8.17)$$

где γ — коэффициент, учитывающий ограничение диффузии наполнителем колонки, его величина меньше 1; D_m — коэффициент диффузии хроматографируемого вещества в подвижной фазе. Эффективность колонки возрастает (H уменьшается) при заполнении колонки мелкими и близкими по размерам частицами, при использовании подвижных фаз, в которых коэффициенты диффузии низки, при высокой линейной скорости потока. Поскольку жидкая подвижная фаза обладает большей плотностью и вязкостью, чем газообразная, коэффициент диффузии в жидкости $D_{ж}$ значительно (на 3—4 порядка) ниже, чем в газе. Это приводит к замедлению массообмена в ЖХ сравнению с ГХ, уравнение Ван-Деемтера несколько видоизменяется и графическая зависимость эффективности 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 ЖХ роли не играет ($D_{ж} \ll D_r$), минимума на кривой $H = f(u)$ в ЖХ нет.

Сопротивление массопереносу C_u . Член C_u 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 C_u характеризует скорость распределения вещества между двумя фазами, что описывается уравнением

$$C_u = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} u. \quad (8.18)$$

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 d_s^2 преобладает, то размывание увеличивается. Влияние этого фактора неоднозначно. Итак, из уравнения Ван-Деемтера

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_m}{u} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} u \quad (8.19)$$

следует, что эффективность хроматографической колонки имеет сложную зависимость от скорости потока подвижной фазы и выражается гиперболой, минимум которой соответствует оптимальному значению u . Задача экспериментатора — найти оптимальную скорость потока. На рис. 8.5, а приведена зависимость H от скорости потока. Минимум на кривой объясняется тем, что диффузия вносит основной вклад в величину H при низких скоростях потока, а при высоких скоростях преобладает влияние массопереноса. Минимум на кривой соответствует оптимальной скорости подвижной фазы, при которой колонка работает наиболее эффективно. Напомним, что чем меньше H , тем эффективнее колонка. Область под гиперболой можно поделить на три части, соответствующие трем членам уравнения Ван-Деемтера. Из этого также следует, что для повышения эффективности колонки необходимо уменьшить размер частиц, улучшить упаковку, подбирать оптимальную линейную скорость потока (при которой H минимальна) и маловязкие неподвижные фазы (толщина их в ГЖХ должна быть небольшой).

Газожидкостная хроматографическая колонка длиной 2 м имеет эффективность 2450 тарелок при $F = 15$ мл/мин и эффективность 2200 тарелок при $F = 40$ мл/мин. Чему равна оптимальная скорость потока и какой приблизительно будет эффективность колонки при этой скорости потока?

Уравнение Ван-Деемтера в этом случае можно записать в виде

$$H = A' + B'/F + C'F.$$

Это уравнение дифференцируют, производную приравнивают нулю и, решив относительно F

$$\frac{dH}{dF} = -B'/F^2 + C' = 0,$$

получают $F_{\text{опт}} = \sqrt{B'/C'}$.

Для нахождения B' и C' определяют H_1 и H_2 потоков F_1 и F_2 :

$$H_1 = 200/2450 = 0,0816 \text{ см}; \quad H_2 = 200/2200 = 0,0909 \text{ см}$$

и составляют два уравнения с двумя неизвестными:

$$0,0816 = B'/15 + C' \cdot 15; \quad 0,0909 = B'/40 + C' \cdot 40.$$

Отсюда

$$B' = 0,83; \quad C' = 1,7 \cdot 10^{-3}, \text{ а } F_{\text{опт}} = 0,83/(1,7 \cdot 10^{-3}) = 22,09 \text{ мл/мин.}$$

Тогда

$$H = 0,83/22,09 + 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 22,09 = 0,075 \text{ см};$$

$$N = L/H = 200/0,075 = 2666 \text{ тарелок.}$$

8.4.3. Оценка размывания хроматографической полосы

Теория хроматографии должна не только объяснить, но и количественно оценить статистически обусловленное размывание 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. разд. 8.4.1) и кинетической теории (см. разд. 8.4.2). 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. ширину пика, $w = 4\sigma$. Стандартное отклонение пика (σ) или дисперсия (σ^2) являются результирующими всех случайных процессов на молекулярном уровне, вызывающих размывание. Для распределения Гаусса эффективность колонки (H , N) связана с дисперсией. ВЭТТ может быть определена как дисперсия на единицу длины колонки (L , мм):

$$H = \frac{\sigma^2}{L}, \quad (8.20)$$

причем σ выражают в тех же единицах (длины, времени или объема), что и H . Так как $N = L/H$, 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 по-

лосы $\sigma = \frac{w}{4}$ вычисляют как $\sqrt{\sum \sigma_i^2}$.

Факторы, определяющие размывание пика и записанные через слагаемые дисперсии, можно выразить 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 отдельных факторов размывания пика зависит от природы хроматографической системы: сравните уравнения Ван-Деемтера для газовой и жидкостной хроматографии. На практике следует учитывать, что в лучших конструкциях хроматографов внеколоночное размывание сводится к минимуму, например за счет уменьшения мертвого объема системы, а условия хроматографирования выбирают так, чтобы H была связана, главным образом, с одним или двумя основными факторами размывания полосы, в последнем случае они должны вносить примерно равный вклад.

Пример 1. Стандартные отклонения хроматографического пика, связанные с несколькими факторами размывания, составляют 0,005; 0,011; 0,009 и 0,045 см. Вычислите: а) стандартное отклонение ширины пика; б) эффективность (H , см) колонки длиной 10 см; в) вклад каждого фактора в размывание пика, %.

а) $\sigma^2 = 0,005^2 + 0,011^2 + 0,009^2 + 0,045^2 = 0,00225$ см², тогда $\sigma = 0,047$ см, т. е. стандартное отклонение ширины пика лишь немного больше, чем стандартное отклонение (0,045), связанное с влиянием на размывание наиболее существенного фактора;

б) $H = \sigma^2/L = 2,25 \cdot 10^{-4}$ см;

в) $100\sigma_i^2/\sigma^2 = 1,1\%$, $5,4\%$, $3,6\%$ и 91% от суммарной дисперсии, т. е. ВЭТТ практически связана с одним фактором размывания полосы.

8.4.4. Селективность и разрешение

Хроматографическое разделение основано на селективности сорбента и различии в термодинамических свойствах хроматографируемых веществ в системе сорбент—элюент. Для решения вопроса о возможности хроматографического разделения смеси на индивидуальные вещества нужно сопоставить их хроматографические параметры. Для этого используют коэффициенты 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 в данных условиях невозможно. Только вещества с разными D будут перемещаться вдоль колонки с разными скоростями, что и приводит к их хроматографическому разделению. Для разделения нужно так подобрать подвижную и неподвижную фазы, чтобы $D_1 \neq D_2$. Величину k' можно изменять, варьируя D , V_s , а также V_m . При малых k' компоненты, как уже указывалось, слабо удерживаются колонкой и наблюдается плохое разделение. При больших k' разделение улучшается, но увеличивается время хроматографирования. Оптимальные значения $k' = 1,5 - 4$.

Разделение двух соседних пиков характеризуется разрешением R_s (разрешение 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 и w_2 — ширина пиков, измеренная у их основания. Если для двух близких пиков $w_1 = w_2$, то

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{w_2} = \frac{\Delta t_R}{w_1}. \quad (8.26)$$

Как видно из уравнения (8.25), разрешение пиков зависит от их ширины и от расстояния между максимумами пиков. Учитывая уравнения (8.7), (8.21) и (8.24), приходим к выводу, что разрешение — функция эффективности N , коэффициента селективности α и емкости k' колонки:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'}{1 + k'} \right). \quad (8.27)$$

Из этого уравнения легко рассчитать число теоретических тарелок, необходимое для разделения с заданным разрешением:

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{k' + 1}{k'} \right)^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2. \quad (8.28)$$

На рис. 8.6 показано влияние эффективности колонки и селективности сорбента на разде-

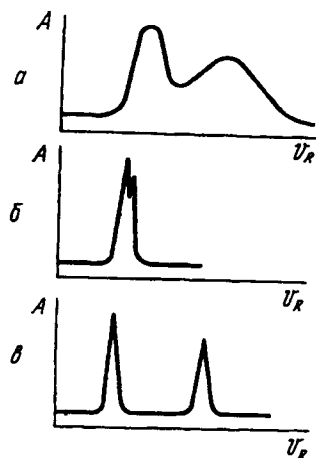


Рис. 8.6. Зависимость степени разделения смеси двух веществ от эффективности колонки и селективности сорбента:

a — высокая селективность, но плохая эффективность; b — высокая эффективность, но плохая селективность; v — высокая эффективность, достаточная селективность

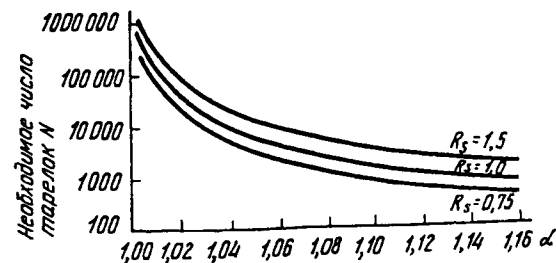


Рис. 8.7. Зависимость числа теоретических тарелок, необходимого для разделения веществ А и В, от α

ление смеси двух веществ. Оптимизация разделения сводится к выбору лучшего сочетания параметров, входящих в уравнение (8.28). Например, для увеличения R_s в два раза нужно увеличить эффективность N или длину колонки L в четыре раза. На величину R_s в большей степени влияет коэффициент селективности: при изменении α от 1,02 до 1,04 R_s увеличивается в два раза. Для сильноудерживаемых веществ, когда $k' \gg 1$, число теоретических тарелок определяется ($R_s = 1$):

$$N = \frac{16\alpha^2}{(\alpha - 1)^2}.$$

Как видно из рис. 8.7 (при постоянном параметре R_s), чем меньше коэффициент селективности α , тем большее число N необходимо для разделения двух веществ.

Для количественного разделения компонентов вполне достаточно, чтобы $R_s = 1,5$ (6σ-разделение). При этом пики разделены практически до нулевой (базовой) линии. Если $R_s = 1$, то расстояние между пиками 4σ (4σ-разделение). Этого вполне достаточно для количественного анализа, так как перекрывается только 2% площади пиков.

Эффективность хроматографической колонки $N = 4200$ тарелок, время удерживания компонентов $t_{R_1} = 15,05$ и $t_{R_2} = 14,82$ мин. Какова степень разрешения этих соединений на колонке? Сколько теоретических тарелок потребуется, чтобы при этом времени удерживания разрешение стало равным единице?

Учтем, что для близлежащих пиков $w_1 = w_2$, $R_s = \Delta t_R / w$ и $\Delta t_R = 0,23$ мин. Далее находят ширину пиков у основания:

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2.$$

Поэтому $w = \frac{4t_R}{\sqrt{N}} = 4 \cdot 15,05 / \sqrt{4200} = 0,92$ мин; $R_s = 0,23 / 0,92 = 0,25$.

Если $\Delta t_R = w = 0,23$ мин, то $R_s = 1$, тогда $N = 16(15,05/0,23)^2 = 68506$ тарелок.

8.5. Аппаратура и обработка хроматограмм

8.5.1. Схема хроматографа

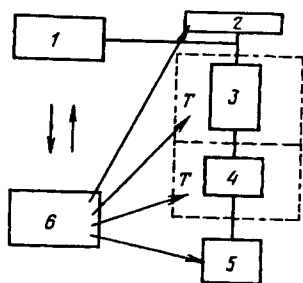


Рис. 8.8. Блок-схема хроматографа:

1 — система подачи подвижной фазы (баллон с газом, насос для жидкой подвижной фазы); 2 — дозатор; 3 — колонка; 4 — детектор; 5 — регистратор (самописец, ЭВМ); 6 — микропроцессор, ЭВМ; T — термостатируемые зоны

Хроматографическое разделение осуществляют в приборах — хроматографах, блок-схема хроматографа приведена на рис. 8.8. В современных хроматографах широко применяют микропроцессоры и ЭВМ. Основной узел хроматографа — колонка. Колонки бывают металлические, стеклянные и пластиковые. Количество 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 запоминающее устройство и банк хроматографических данных, обеспечивает аналитика богатой информацией.

Быстрое внедрение запоминающих устройств и мощных процессоров в хроматографическую технику дает возможность значительно усовершенствовать идентификацию и количественную обработку хроматографических пиков. Для этого необходима строгая сложность работы всей хроматографической схемы: от ввода пробы, правильного заполнения колонки, разумного выбора подвижной фазы и детектора. Кроме того, необходима автоматизация всего хроматографического процесса, которая устраняет субъективные ошибки, увеличивает скорость обработки результатов.

8.5.2. Общие сведения о детекторах

Детектор — аналитический прибор непрерывного действия, он должен давать отклик (аналитический сигнал) на соединения в элюате. Детекторы

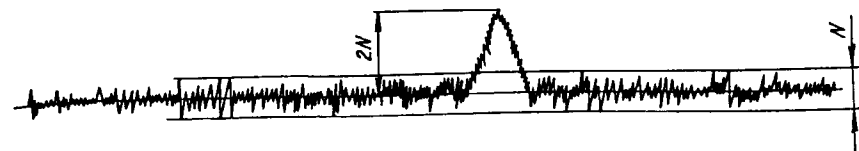


Рис. 8.9. Шум детектора и наименьшее детектируемое количество соединений:
 N — уровень шума; $2N$ — наименьшее детектируемое количество соединений

подразделяются на селективные (или специфические), которые чувствительны к химическим соединениям определенных классов, универсальные, которые регистрируют многие вещества, а также на деструктивные и недеструктивные по отношению к анализируемой пробе. При использовании недеструктивных детекторов можно собирать и использовать элюат.

Основные характеристики детектора:

1) чувствительность, характеризующаяся отношением сигнала детектора к количеству вещества;

2) предел детектирования (обнаружения), за минимально определяемое количество вещества принимают такое количество, которому соответствует удвоенный (иногда утроенный) сигнал шумов детектора (рис. 8.9);

3) линейность (сигнал детектора считается линейным, если отношение сигналов детектора, соответствующих двум пробам, пропорционально отношению количеств вещества в этих пробах; любой детектор имеет линейный диапазон лишь в определенных границах количеств веществ, что показано на рис. 8.10);

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 таких 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

$$A_i = k[a_{i0}(c) - a_0], \quad (8.29)$$

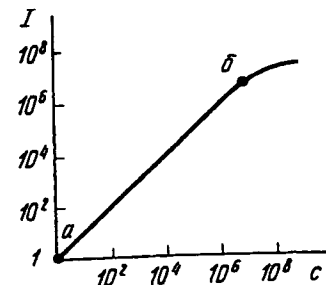


Рис. 8.10. Логарифмическая зависимость отклика детектора от концентрации вещества:
об — линейная область

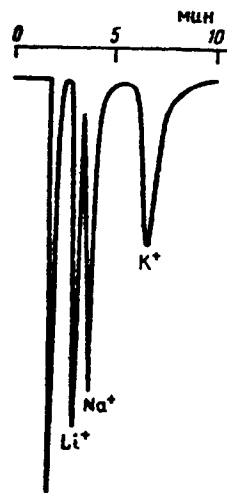


Рис. 8.11. Хроматограмма катионов щелочных металлов. Непрямое детектирование ($\lambda = 220$ нм). Колонка Zipax SCX; $4,6 \times 120$ мм. Скорость потока 0,5 мл/мин

высокое поглощение (рис. 8.11).

Послеколоночную реакцию проводят для повышения чувствительности и селективности определения. Этот прием используют в жидкостной хроматографии при определении неорганических (катионы, анионы) и органических (аминокислоты и др.) соединений, а также в реакционной газовой хроматографии (см. разд. 8.6.3). Для проведения послеколоночной 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. 8.12. В результате химической модификации 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 соеди-

ной фазе; a_0 — аналитический сигнал подвижной фазы. Величину сигнала A_i можно использовать в количественном анализе лишь в том случае, если $A_i = kc$, практически эта зависимость может иметь вид $A_i = kc^x$, где x — число, характеризующее степень отклонения данной зависимости от линейной.

Существует три способа детектирования: прямой, не прямой (косвенное детектирование) и с послеколоночной реакцией. Прямое детектирование проводят по увеличению сигнала детектора A_i [см. уравнение (8.29)] (оптической плотности, электропроводности, теплопроводности, тока ионизации и др.) при прохождении через детектор зоны определяемого вещества. В этом случае сигнал подвижной фазы (элюента) a_0 должен быть минимальным ($a_0 \ll a_{0i}(c)$). Непрямое детектирование проводят по уменьшению сигнала детектора A_i при прохождении через него зоны определяемого вещества. При не прямом 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 УФ-области спектра, элюируют разбавленным раствором сульфата меди (0,25 мМ), в которой ион меди имеет

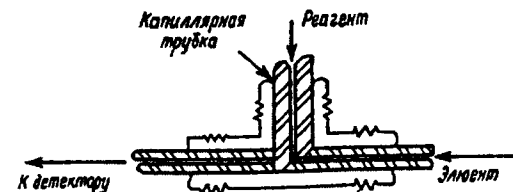


Рис. 8.12. Разрез смесительной камеры для проведения послеколоночной реакции.

ний, их природы и концентрации в смеси и желаемого времени анализа. Для определения большого числа соединений в одном образце используют универсальный детектор. Если нужно определять несколько соединений, близких по своим свойствам, задачу решают с помощью селективного детектора. В ряде случаев для повышения селективности и уменьшения времени анализа используют комбинации универсальных и селективных детекторов (см. разд. 8.5.3). Однако, учитывая, что хроматография является многокомпонентным методом анализа, использование универсальных детекторов в этом методе предпочтительно.

В газовой хроматографии описано несколько десятков детекторов. Полный комплект газового хроматографа включает 4—6 детекторов. Наиболее широко используют универсальные детекторы, — детектор по теплопроводности (катарометр) и пламенио-ионизационный, селективные — электроионного захвата (ЭЗ), термоионный и пламенио-фотометрический. В жидкостной хроматографии чаще используют спектрофотометрические, люминесцентные и электрохимические (кондуктометрический, полярографический) детекторы. Принципы действия детекторов в ГХ и ЖХ подробно описаны в разд. 8.6.4 и 8.7.6.

8.5.3. Анализ и методы расчета хроматограмм

Хроматография позволяет не только разделять компоненты смеси, но и определять ее качественный и количественный составы, поскольку положение хроматографического пика на хроматограмме (удерживаемый объем, время удерживания) для данной хроматографической системы характеризует природу вещества, а площадь, ограниченная этой кривой и нулевой линией детектора (хроматографический пик) пропорциональна количеству данного вещества, прошедшего через детектор.

Качественный анализ. Идентификация хроматографическими методами — это прежде всего идентификация по параметрам удерживания (t_R , V_R), которые характеризуются хорошей воспроизводимостью, относи-

тельные стандартные отклонения не превышают 2%. Совпадение величин 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 на колонках с различными неподвижными фазами. 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 $t'_{\text{отн}}$, т. е. по отношению удерживаемого объема определяемого компонента к удерживаемому объему вещества, принятого за стандарт:

$$t'_{\text{отн}} = t_R / t_{R, \text{ст}} = V_R / V_{R, \text{ст}}.$$

Эта величина 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 за стандарт берут два соседних алкана, один из которых элюируется до, а второй после исследуемого соединения, т. е. $t'_{R(z)} < t'_{R(x)} < t'_{R(z+1)}$, 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 $I = 100z$. Для всех других соединений можно определять индекс Ковача относительно шкалы измерения n -алканов, используя справочные таблицы.

Неизвестное соединение имеет исправленное время удерживания $t'_{R(x)} = 19,5$ мин. Исправленное время удерживания n -гексана и n -гептана в этих условиях соответственно равно 13,7 и 29,3 мин. Используя эти данные, рассчитываем индекс Ковача неизвестного соединения по уравнению (8.30):

$$I = 100 \frac{\lg 19,5 - \lg 13,7}{\lg 29,3 - \lg 13,7} + 100 \cdot 6 = 648,2.$$

В справочных таблицах найдем, что полученное значение индекса относится к бензолу ($I = 650$).

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 ГХ используют зависимость логарифма исправленного удерживаемого объема от числа углеродных атомов z в соединениях 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 и 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) и (8.32) $T_{\text{кип}}$ или индексы удерживания $100z$ используют для идентификации гомологов.

Пример 2. Определим температуру кипения предельного углеводорода, если при 80 °C и скорости потока газа-носителя 90 мл·мин⁻¹ на сорбенте Chromaton N с неподвижной фазой SE-30 получены следующие результаты:

Углеводород	t_R , с	$T_{\text{кип}}$, °C
C_6H_{14} (6)	70	68,8
C_7H_{16} (7)	120	98,5
C_8H_{18} (8)	210	125
C_xH_{2x+2} (x)	380	?

Пик неудерживаемого компонента появляется на хроматограмме через 25 с.

Для нахождения коэффициентов A и B в уравнении (8.32) нужно вычислить исправленные параметры удерживания углеводородов t'_R и $\lg t'_R$, составить и решить систему уравнений:

Углеводород	t'_R , с	$\lg t'_R$ (y)	$T_{\text{кип}}$, °C (x)
(6)	45	1,6532	68,8
(7)	95	1,9777	98,5
(8)	185	2,2672	125
(x)	355	2,5502	?

В качестве системы уравнений возьмем, например, следующую:

$$\begin{cases} \lg t'_R(6) = A + B \cdot 68,8 \\ \lg t'_R(7) = A + B \cdot 98,5 \\ A = 1,6532 - 68,8B \\ 1,9777 = 1,6532 - 68,8B + 98,5B \\ B = 0,01092; A = 0,9019. \end{cases}$$

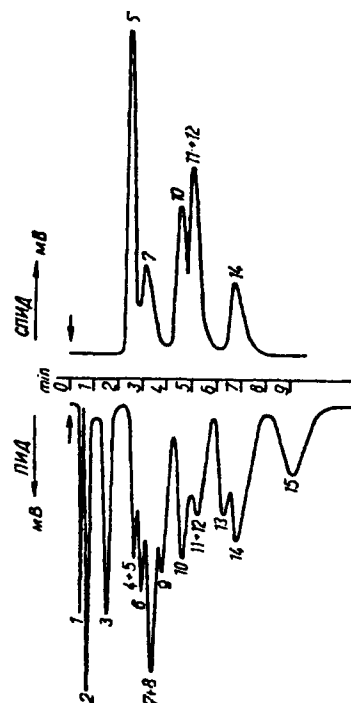


Рис. 8.13. Примеры хроматограмм, полученных при объединении пламенно-ионизационного детектора (ПИД) с селективным пламенно-ионизационным детектором (СПИД):

1 — метан; 2 — пентан; 3 — циклогексан; 4 — этилацетат; 5 — тетрахлорметан; 6 — метанол; 7 — метилхлорид; 8 — этанол; 9 — бензол; 10 — трихлорэтилен; 11 — хлорформ; 12 — тетрахлорэтилен; 13 — толуол; 14 — 1,2-дихлорэтан; 15 — изоамилацетат

Тогда $\lg t'_R(x) = 0,9019 + 0,01092 T_{\text{кип}}$, откуда $T_{\text{кип}} = 150,9^\circ\text{C}$.

Более точно коэффициенты A и B , а, следовательно, $T_{\text{кип}}$ углеводорода могут быть найдены при обработке прямой $y = A + Bx$ методом наименьших квадратов.

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 ЭЗ в газовой хроматографии (ГХ) или УФ-детектор в жидкостной хроматографии. Сравнение хроматограмм, полученных с помощью двух детекторов, дает информацию, например, о составе и функциональных группах органических веществ.

Пример соединения неспецифического (пламенно-ионизационного) и селективного (пламенно-ионизационного со щелочным металлом) детекторов показан на рис. 8.13. Селективный детектор, поставленный вторым в серии, 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

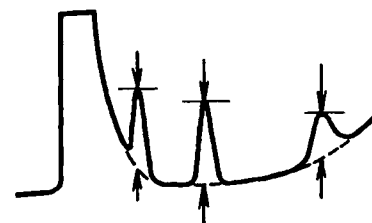


Рис. 8.14. Измерение высоты пика

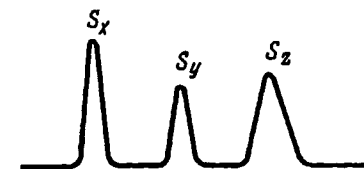


Рис. 8.15. Определение компонентов методом нормировки

различия в откликах наблюдаются не всегда. Обычное соотношение откликов селективного и неспецифического детекторов лежит в пределах $10-10^3$.

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.

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 высот пиков проще и точнее, чем измерение площади особенно для веществ с малым временем удерживания и симметричным пиком. Чем меньше t_R , тем уже, острее пик.

Однако площади измеряют чаще, так как последние практически не изменяются при некоторой нестабильности экспериментальных условий. Для измерения площадей используют несколько способов (рис. 8.14). Обычно проводят касательные к тылу и фронту пика и соединяют их линией, параллельной нулевой линии. Площадь полученного треугольника составляет 96% от истинной 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 пределах от 2 до 10).

Методы расчета хроматограмм. Используя данные по высотам пиков или их площадям, можно рассчитать количественный состав пробы методами нормировки (с использованием или без использования поправочных коэффициентов), внешней стандартизации (абсолютной градуировки), внутренней стандартизации.

Метод нормировки чаще всего используют на практике (рис. 8.15). Для его использования необходимо, чтобы на хроматограмме были зарегистрированы все

компоненты, входящие в состав анализируемой смеси. Доля площади пика соответствует содержанию компонента в массовых процентах. При анализе смеси трех компонентов относительное содержание компонента, например соответствующего пика x на хроматограмме, можно рассчитать по формуле

$$x, \% = \frac{S_x}{S_x + S_y + S_z} 100,$$

где S_x , S_y , S_z — площади пиков. Эту формулу используют только в том случае, если детектор одинаково чувствителен к каждому из разделяемых компонентов смеси, т. е. 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_x , f_y , f_z , учитывающие чувствительность детектора к данному компоненту. Формула для расчета в этом случае записывается так:

$$x, \% = \frac{S_x f_x}{\sum S_n f_n} 100.$$

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий и рассчитывают по формуле

$$f_x = \frac{S_{ст}}{S_x} \frac{c_x}{c_{ст}} f_{ст},$$

где S_x , $S_{ст}$ — площади пиков определяемого и стандартного вещества; c_x , $c_{ст}$ — концентрации определяемого и стандартного вещества; $f_{ст}$ — поправочный коэффициент стандартного вещества.

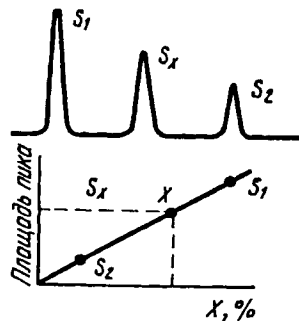


Рис. 8.16. Определение компонента методом внешнего стандарта

Метод внешнего стандарта используют при определении отдельных веществ или анализе простых смесей, а также в случае определения микропримесей. Готовят два стандартных раствора определяемого компонента, одинаковые их количества вводят в хроматограф и определяют площадь пика (S_1 и S_2). Результаты представляют графически (рис. 8.16), либо определяют по формуле

$$x, \% = S_x k.$$

Градуировочный коэффициент k определяют при анализе проб стандартных серий смесей:

$$k = S/x, \%$$

Метод внутреннего стандарта применяют при отсутствии на хроматограмме пиков некоторых компонентов анализируемой смеси. Метод основан на том, что в анализируемую смесь вводят некоторое определенное количество стандартного вещества. Это вещество должно быть химически инертным и отсутствовать в определяемой пробе и полностью отделяться от других компонентов смеси; время его удерживания должно быть близким к t_R определяемых компонентов; его концентрация должна быть близка к концентрациям определяемых компонентов, пик симметричным. 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

$$k = \frac{S_{в.ст.} \cdot c_x}{S_x \cdot c_{в.ст.}},$$

где $S_{в.ст.}$, S_x — площади пиков внутреннего стандарта и определяемого компонента; $c_{в.ст.}$, c_x — концентрации стандарта и исследуемого вещества в искусственных смесях. Зная поправочные коэффициенты, содержание компонента рассчитывают по формуле

$$x, \% = k r \frac{S_x}{S_{в.ст.}} 100,$$

где $r = m_{в.ст.}/m_{пробы}$ (m — масса, г).

Результаты можно представить графически (рис. 8.17).

С помощью ГХ проведен анализ 0,09 г очищенного продукта на содержание циклогексана и толуола. В качестве внутреннего стандарта использовали n -гептан. Были получены экспериментальные данные:

Вещество	Стандартная смесь		Исследуемый продукт	
	m , г	высота пика, см	m , г	высота пика, см
Циклогексан	0,06	3,60	x_1	4,60
Толуол	0,06	4,70	x_2	2,10
n -Гептан	0,06	4,50	0,045	4,12

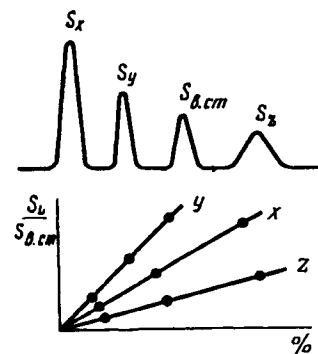


Рис. 8.17. Определение компонентов методом внутреннего стандарта

Вначале рассчитаем поправочные коэффициенты для циклогексана k_1 и толуола k_2 по формуле, используя соответствующие высоты пиков:

$$k_1 = (h_{\text{в.ст}}/h_x)(m_x/m_{\text{в.ст}}) = (4,50/3,60) \cdot (0,06/0,06) = 1,25;$$

$$k_2 = (4,50/4,70) \cdot (0,06/0,06) = 0,95.$$

Содержание циклогексана и толуола в анализируемом продукте находим по формуле $x, \% = k \frac{m_{\text{в.ст}}}{m_x} \frac{h_x}{h_{\text{ст}}}$. Тогда

$$x_1, \% = (1,25 \cdot 0,045/0,09) \cdot (4,60/4,12) \cdot 100 = 69,78;$$

$$x_2, \% = (0,95 \cdot 0,045/0,09) \cdot (2,10/4,12) \cdot 100 = 24,21.$$

8.5.4. Достоверность результатов и источники погрешностей

Погрешности в хроматографический количественный анализ вносят: подготовка и отбор представительной пробы, ее негомогенность (так как работают с малыми объемами проб); аппаратура (нелинейность детектора, различная его чувствительность к компонентам пробы); обработка хроматограмм. 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 с измерением площади пика. 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%.

8.6. Газовая хроматография

Газовая хроматография — метод разделения летучих 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.

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 (см. разд. 7.8) 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 с молекулярной массой меньше 400, удовлетворяющие определенным требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность и легкость получения. Для быстрого и полного разделения достаточно, чтобы упругость пара была 1—4 мм 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 элюируется 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. Желательно работать с соединениями, которые легко получить с количественным выходом. Этим требованиям в большей мере удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому ГХ широко используют как серийный метод анализа смесей органических соединений. Однако этим методом можно также определить многие элементы периодической системы в виде летучих комплексов (см. разд. 6.2.5).

8.6.1. Газотвердофазная хроматография

Особенность метода газотвердофазной (газоадсорбционной) хроматографии (ГАХ) в том, что в качестве неподвижной фазы применяют адсорбенты с высокой удельной поверхностью ($10—1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), и распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами определяется процессом адсорбции. Адсорбция молекул из газовой фазы, т. е. концентрирование их на поверхности раздела твердой и газообразной фаз, происходит за счет межмолекулярных взаимодействий (дисперсионных, ориентационных, индукционных), имеющих электростатическую природу. Возможно образование водородной связи, причем вклад этого вида взаимодействия в удерживаемые объемы значительно уменьшается с ростом температуры. Комплексообразование для селективного разделения веществ в ГАХ используют редко.

Для аналитической практики важно, чтобы при постоянной температуре количество адсорбированного вещества на поверхности s , было пропорционально концентрации этого вещества в газовой фазе c_m :

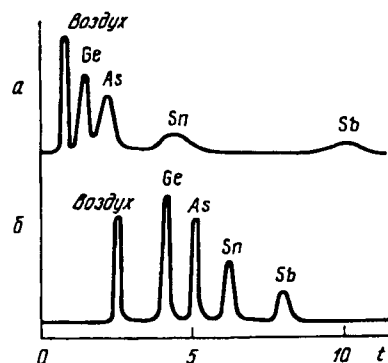


Рис. 8.18. Разделение гидридов элементов методом газовой хроматографии на колонке с порпаком:

a — при постоянной температуре колонки — 85 °C; *b* — при программировании температуры (8 °C/мин) (газ-носитель азот)

лиза. Если разделяют соединения, сильно различающиеся по летучести при постоянной температуре, то низкокипящие вещества элюируются быстро, высококипящие 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. 8.18).

В качестве адсорбентов для ГАХ в основном используют активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Неоднородностью поверхности активных адсорбентов обусловлены основные недостатки метода ГАХ и невозможность определения сильно адсорбирующихся полярных молекул. Однако на геометрически и химически однородных макропористых адсорбентах можно проводить анализ смесей сильнополярных 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 газоадсорбционной хроматографии применяют для анализа смесей газов и низкокипящих углеводородов, не содержащих активных функциональных групп (рис. 8.19). Изотермы адсорбции таких молекул близки к линейным. Например, для разделения O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 с успехом применяют глинистые материалы (рис. 8.20). Температура колонки программируется для сокращения времени анализа за счет уменьшения t_R высококипящих газов. На молекулярных ситах — высокопористых природных или синтетических кристаллических материалах, все поры кото-

$$c_s = kc_m,$$

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. Поэтому в ГАХ чрезвычайно важен выбор адсорбента, площадь и природа поверхности которого обуславливают селективность (разделение) при заданной температуре.

С повышением температуры уменьшаются теплота адсорбции $\Delta H/T$, от которой зависит удерживание, и соответственно t_R . Это используют в практике ана-

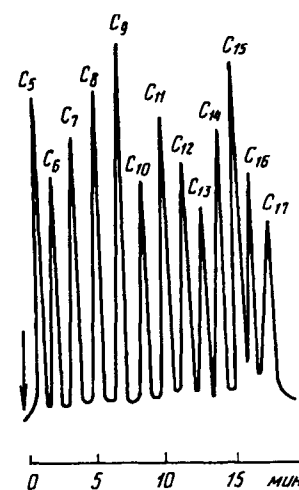


Рис. 8.19. Хроматограмма *n*-алканов C_5 — C_{17} , полученная на колонке с силохромом С-80 при программировании температуры от 50 до 250 °C; скорость газ-носителя «азота» 2,1 см³/мин

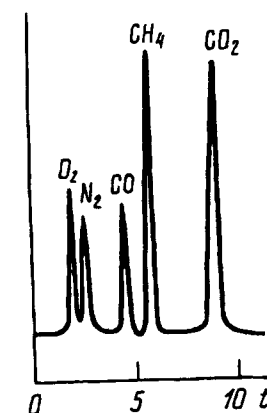


Рис. 8.20. Разделение неорганических газов методом газовой хроматографии на глинистом минерале сепиолите (температура колонки программируется от -78 до 70 °C)

рых 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. 8.18). Метод ГАХ 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.

8.6.2. Газожидкостная хроматография

В аналитической практике чаще используют метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ). 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 эффективности колонок.

Механизм распределения компонентов между носителем и неподвижной жидкой фазой основан в этом случае на растворении их в жидкой фазе. Селективность зависит от двух факторов: упругости пара определяемого веще-

ства и его коэффициента активности в жидкой фазе. По закону Рауля, при растворении упругость пара вещества над раствором P_i прямо пропорциональна его коэффициенту активности γ , молярной доле N_i 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 $P_i \sim c_m$, а $N_i \sim c_s$. Тогда

$$D = \frac{c_s}{c_m} = \frac{N_i}{P_i} = \frac{1}{\gamma P_i^0},$$

а коэффициент селективности

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{\gamma_1 P_1^0}{\gamma_2 P_2^0}.$$

Таким образом, чем ниже температура кипения вещества (чем больше P_i^0), тем слабее удерживается оно в хроматографической колонке. 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) и при нанесении на носитель образовывать равномерную пленку, прочно с ним связанную. Разделительная способность неподвижной фазы для компонентов данной пробы должна быть максимальной.

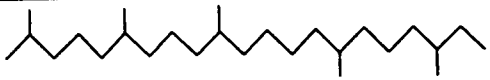
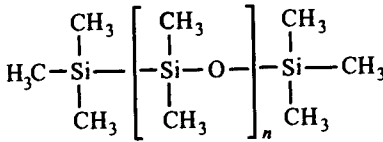
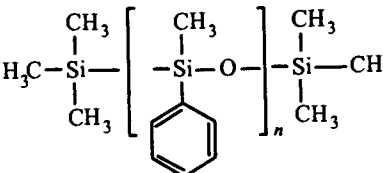
Различают жидкие фазы трех типов: неполярные (насыщенные углеводороды и др.), умеренно полярные (сложные эфиры, нитрилы и др.) и полярные (полигликоли, гидроксилamines и др.).

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 близкокипящих 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, 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 нагревают до температуры на 50°C выше той, при которой ее предполагается использовать. При этом могут быть потери жидкой фазы, но колонка входит в стабильный рабочий режим.

Таблица 8.1. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии

Название	Строение	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$
Сквалан		125
Алиезон	Смешанные углеводороды	300
Силикон SE-30		325
Силикон OV-17		325
Карбовакс 20M	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	210
DEGS	$\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$	200

Носители неподвижных жидких фаз. Твердые носители для диспергирования неподвижной жидкой фазы в виде однородной тонкой пленки должны быть механически прочными с умеренной удельной поверхностью ($20 \text{ м}^2/\text{г}$), небольшим и одинаковым размером частиц, а также быть достаточно инертными, чтобы адсорбция на поверхности раздела твердой и газообразной фаз была минимальной. Самая низкая адсорбция наблюдается на носителях из силанизированного хромсорба, стеклянных гранул и флуоропака (фторуглеродный полимер). Кроме того, твердые носители не должны реагировать на повышение температуры и должны легко смачиваться жидкой фазой. В газовой хроматографии хелатов в качестве твердого носителя чаще всего используют силанизированные белые диатомитовые носители — диатомитовый кремнезем, или кизельгур. Диатомит — 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.

Химически связанные фазы. Часто используют модифицированные носители, ковалентно связанные с «жидкой» фазой. При этом стационарная жидкая фаза более прочно удерживается на поверхности даже при самых высоких температурах колонки. Например, диатомитовый носитель обрабатывают хлорсиланом с длинноцепочечным заместителем, обладающим определенной полярностью. Химически связанная неподвижная фаза более эффективна.

8.6.3. Области применения газовой хроматографии

ГХ — один из самых современных методов многокомпонентного анализа, его отличительные черты — экспрессность, высокая точность, чувствительность, автоматизация. Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении 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 для 100 м колонки достигает в этом случае $(2-3) \cdot 10^5$. На рис. 8.21 приведена хроматограмма выхлопных газов автомобиля, полученная с использованием капиллярной колонки.

Возможности метода ГХ существенно расширяются при использовании реакционной газовой хроматографии (РГХ), вследствие того что многие нелетучие, термонеустойчивые или агрессивные вещества непосредственно перед

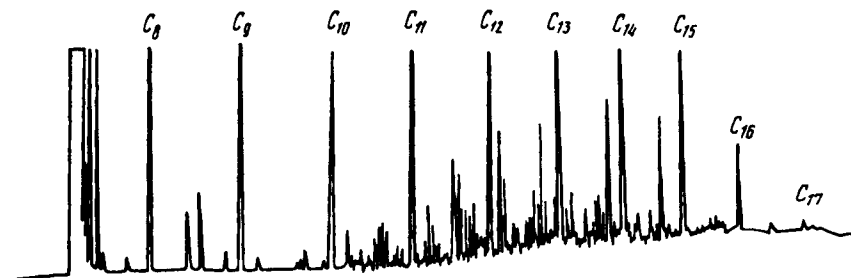


Рис. 8.21. Хроматограмма концентрата выхлопных газов автомобиля получена с использованием капиллярной колонки с $l = 50 \text{ м}$; неподвижная фаза — SP-400; программирование температуры от 50 до 200 °C со скоростью $1,5 \text{ °C} \cdot \text{мин}^{-1}$

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 РГХ связаны с появлением новых источников ошибок и возрастанием времени анализа.

Реакционную хроматографию часто используют при определении микроколичеств воды. Вода реагирует с гидридами металлов, с карбидом кальция или металлическим натрием и др., продукты реакции (например, ацетилен) детектируются 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 (олигомеры, полимеры, смолы 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.

Методом газовой хроматографии можно определять металлы, переводя их в летучие хелаты. Особенно пригодны для хроматографирования хелаты 2-, 3- и 4-валентных металлов с β -дикетонами. Лучшие хроматографические свойства проявляют β -дикетонаты Be(II), Al(III), Sc(III), V(III), Cr(III). Газовая хроматография хелатов может конкурировать с другими инструментальными методами анализа.

ГХ 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, величин 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.

8.6.4. Особенности газовых хроматографов

Остановимся на особенностях газовых хроматографов (см. рис. 8.8). Газ-носитель подается из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонки, как правило, составляет $20\text{--}50\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Пробу перед вводом в колонку дозируют. Жидкие пробы вводят специальными инъекционными шприцами ($0,5\text{--}20\text{ мкл}$) 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 $2\text{--}6\text{ мм}$ и длиной $0,5\text{--}20\text{ м}$ изготавливают из боросиликатного стекла, тефлона или металла. В колонки помещают стационарную фазу: в газотвердофазной хроматографии это адсорбент, а в газожидкостной хроматографии — носитель с тонким слоем жидкой фазы. Правильно подготовленную колонку можно использовать для нескольких сотен определений. Капиллярные колонки разделяют по способу фиксации неподвижной фазы на два типа: колонки с тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы ($0,01\text{--}1\text{ мкм}$) непосредственно на внутренней поверхности капилляров и тонкослойные колонки, на внутреннюю поверхность которых нанесен пористый слой ($5\text{--}10\text{ мкм}$) твердого вещества, выполняющего функцию сорбента или носителя неподвижной жидкой фазы. Капиллярные колонки изготавливают из кварца; внутренний диаметр капилляров $0,2\text{--}0,5\text{ мм}$, длина от 10 до 100 м .

Температура колонок определяется главным образом летучестью пробы и может изменяться в пределах от -196°C (температура кипения жидкого азота) до 350°C . 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. Сравнительная характеристика детекторов приведена в табл. 8.2.

Таблица 8.2. Сравнительные характеристики газохроматографических детекторов

Детектор	Предел обнаружения	Диапазон линейности детектора
Катарометр	10^{-12} г/мл	10^5
Пламенно-ионизационный	10^{-12} г/с	10^7
Электронного захвата	10^{-14} г/мл	10^4
Термоионный	10^{-15} г/с	10^3
ИК-спектрометр	$> 1\text{ мкг}$	10^3
Масс-спектрометр	$10^{-12}\text{--}10^{-14}\text{ г}$	10^6

Детектор по теплопроводности (катарометр). Универсальный детектор, наиболее широко используется в ГХ. В полость металлического блока помещена спираль из металла с высоким термическим сопротивлением (Pt, W, их сплавы, Ni) (рис. 8.22). Через спираль проходит постоянный ток, в результате чего она нагревается. Если спираль обмывает чистый газ-носитель, спираль теряет постоянное количество теплоты и ее температура постоянна. Если состав газа-носителя изменяется, то меняется теплопроводность газа и соответственно температура спирали. Это приводит к изменению сопротивления нити, которое измеряют с помощью моста Уитстона (рис. 8.23). 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 ката-

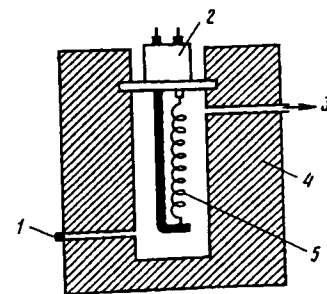


Рис. 8.22. Схема катарометра: 1 — ввод газа из колонки; 2 — изолятор; 3 — выход в атмосферу; 4 — металлический блок; 5 — нить сопротивления

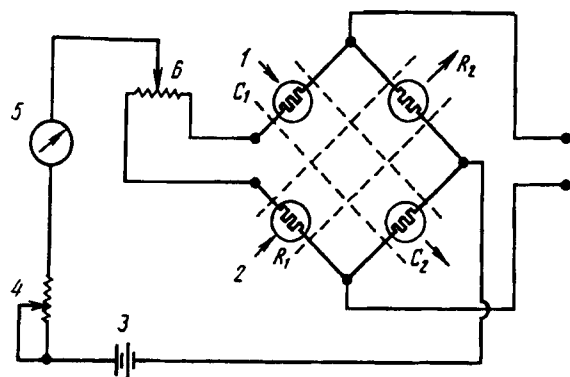


Рис. 8.23. Схема моста Уитстона:
1 — выход газа из колонки; 2 — ввод чистого газа-носителя;
3 — источник тока; 4 — регулятор тока, проходящего через
нити; 5 — миллиамперметр; 6 — установка нуля

рометра сильно влияет теплопроводность газа-носителя, поэтому нужно использовать газы-носители с максимально возможной теплопроводностью, например гелий или водород.

Детектор электронного захвата 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 изготовлен из материала, являющегося источником излучения (^{63}Ni , ^3H , ^{226}Ra). Наиболее удобный источник излучения — титановая фольга, содержащая адсорбированный тритий. В детекторе происходит реакция свободных электронов с молекулами определенных типов с образованием стабильных анионов:



В ионизованном 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, нитраты, свинец, кислород; на большинство углеводородов он не реагирует.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Схема ПИД приведена на рис. 8.25. Выходящий из колонки газ смешивается с водородом

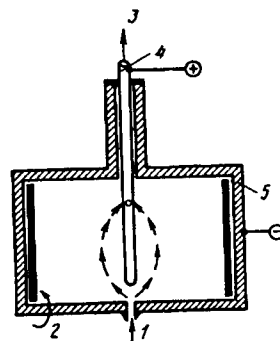


Рис. 8.24. Схема электронно-захватного детектора:
1 — ввод газа; 2 — источник излучения; 3 — вывод в атмосферу; 4, 5 — электроды

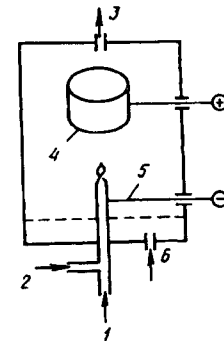


Рис. 8.25. Схема пламенно-ионизационного детектора:
1 — ввод газа из колонки; 2 — ввод водорода; 3 — вывод в атмосферу; 4, 5 — электроды; 6 — ввод воздуха

и поступает в форсунку горелки детектора. Образующиеся в пламени ионизованные частицы заполняют межэлектродное пространство, в результате чего сопротивление снижается, ток резко усиливается. Стабильность и чувствительность ПИД зависит от подходящего выбора скорости потока всех используемых газов (газ-носитель $\sim 30\text{--}50$ мл/мин, H_2 ~ 30 мл/мин, воздух $\sim 300\text{--}500$ мл/мин). ПИД реагирует практически на все соединения, кроме H_2 , инертных газов, O_2 , N_2 , оксидов азота, серы, углерода, а также воды. Это детектор имеет широкую область линейного отклика (6—7 порядков), поэтому он наиболее пригоден при определении следов.

8.7. Жидкостная колоночная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) — это метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость. Метод ЖХ применим для разделения более широкого круга веществ, чем метод ГХ, поскольку большинство веществ не обладает летучестью, многие из них неустойчивы при высоких температурах (особенно высокомолекулярные соединения) и разлагаются при переводе в газообразное состояние. В ЖХ разделение чаще всего происходит при комнатной температуре. Особенности всех видов ЖХ 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 которой 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 величины V_R , пропорциональные $-\Delta G$ (изменению свободной энергии), также меньше в ЖХ, чем в ГХ; диапазон линейности изотермы сорбции в ЖХ больше.

Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы. Возможно использование градиентного элюирования. Селективность в ЖХ в отличие от ГХ определяется не только природой неподвижной фазы, но и подвижной (элюент).

В классическом варианте ЖХ 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, поскольку он не требует дорогостоящего оборудования. Благодаря использованию сорбентов с размером зерен 10—30 мкм, поверхностно- и объемно-пористых сорбентов с размером частиц 5—10 мкм, нагнетательных насосов, чувствительных детекторов произошел переход от классической к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Быстрый массоперенос при высокой эффективности разделения позволяет использовать ВЭЖХ для разделения и определения молекул (адсорбционная и распределительная хроматографии), для разделения и определения ионов (ионообменная, ионная, ион-парная хроматографии), для разделения макромолекул (эксклюзионная хроматография). Методами аффинной и лигандообменной хроматографии разделяют биологически активные молекулы и оптические изомеры.

8.7.1. Адсорбционная хроматография

В адсорбционном варианте жидкостной хроматографии в зависимости от полярности неподвижной и подвижной фаз различают нормально-фазовую (НФХ) и обращенно-фазовую (ОФХ) хроматографии. В НФХ используют полярный адсорбент и неполярные подвижные фазы, в ОФХ — неполярный адсорбент и полярные подвижные фазы. В обоих случаях выбор подвижной фазы часто важнее, чем выбор неподвижной. Неподвижная фаза должна удерживать разделяемые вещества. Подвижная фаза, т. е. раствори-

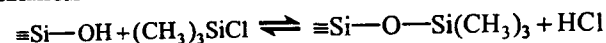
тель, должна обеспечить различную емкость колонки и эффективное разделение за приемлемое время.

Неподвижные фазы. Адсорбенты различных типов (полярные и неполярные) проявляют неодинаковую селективность по отношению к разделяемым соединениям. В качестве адсорбентов применяют тонкодисперсные пористые материалы с удельной поверхностью более $50 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

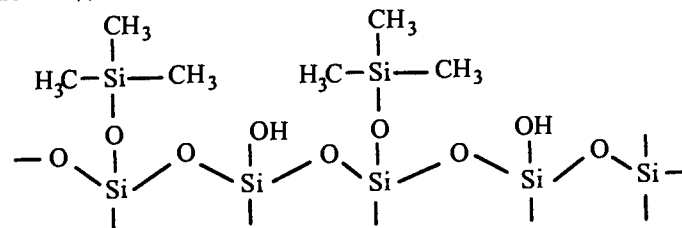
Полярные адсорбенты (SiO_2 , Al_2O_3 , оксиды металлов, флорисил и др.) имеют на поверхности слабокислотные ОН-группы, способные удерживать вещества с основными свойствами. Эти адсорбенты применяют главным образом для разделения неполярных соединений и соединений со средней полярностью.

Недостаток полярных адсорбентов — высокая чувствительность к содержанию воды в растворителях: например, силоксановые группы $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 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 ВЭЖХ применяют полярные сорбенты с привитыми полярными группами (амины, диолы и др.), что позволяет менять селективность, подбирая подходящий элюент.

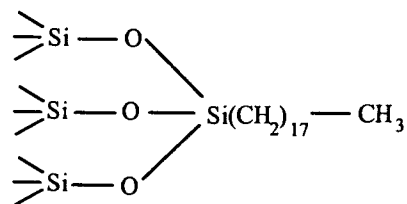
Неполярные адсорбенты (графитированная сажа, кизельгур, диатомит) не проявляют селективности к полярным молекулам. Используют также сорбенты с привитыми неполярными фазами, например силикагель с алкилсилильными группами от C_2 до C_{22} . Чтобы на силикагель легче было привить неполярную неподвижную фазу, проводят силанизацию SiO_2 триметилхлорсиланом:



и получают соединения типа



Экранировать силанольные ОН-группы силикагеля удастся алифатическими углеводородами с C_3 и C_4 , но получить относительно высокие значения емкости k' и большее удерживание удастся при введении более длинных алкильных цепочек, предпочтительнее с C_{18} . Например, у сорбента, называемого «щеточным», поверхность силикагеля покрыта длинными углеводородными цепями:



Такие сорбенты с успехом используют при определении многих соединений.

Кроме указанных сорбентов, используют поверхностно-пористые носители (ППН). Это могут быть жесткие непористые носители (стеклянные шарики), покрытые тонким пористым слоем активного полярного или неполярного сорбента. Такие сорбенты оказывают малое сопротивление потоку, за счет чего увеличивается скорость анализа.

Подвижные фазы. Как уже отмечалось, в ЖХ 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), из нее должно быть возможным выделение разделенных компонентов. 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* показывает, во сколько раз энергия сорбции данного элюента больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандарта, например *n*-гептана. Растворители (элюенты) делят на слабые и сильные. Слабые растворители слабо адсорбируются неподвижной фазой, поэтому коэффициенты распределения сорбируемых веществ (сорбата) высокие. Сильные растворители сильно адсорбируются, поэтому *D* сорбата низкие. Растворитель тем сильнее, чем выше растворимость в нем анализируемой пробы, чем сильнее взаимодействие растворитель—сорбат.

Имеются данные об относительной силе растворителей для разных адсорбентов. Для SiO₂ сила растворителей увеличивается в ряду: пентан (0) < CCl₄ (0,11) < бензол (0,25) < CHCl₃ (0,26) < CH₂Cl₂ (0,32) < ацетон (0,47) < диоксан (0,49) < ацетонитрил (0,5).

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 соответствии с возрастанием

их элюирующей силы называют *элюотропным рядом*. В жидкостной адсорбционной хроматографии элюотропный ряд Снайdera имеет вид (в скобках приведены значения элюирующей силы): пентан (0) < *n*-гексан (0,01), гептан (0,01) < циклогексан (0,04) < CCl₄ (0,18) < бензол (0,32) < CHCl₃ (0,38) < ацетон (0,51), этанол (0,88) < вода, CH₃COOH (очень большая).

Таблица 8.3. Свойства важнейших растворителей для адсорбционной хроматографии

Элюент	Элюирующая сила для Al ₂ O ₃	Диэлектрическая проницаемость	Вязкость, сП (20 °C)	Показатель преломления (20 °C)	Длина волны УФ-детектора, нм
<i>n</i> -Пентан	0,00	1,84	0,235	1,358	200
<i>n</i> -Гексан	0,01	1,88	0,33	1,375	200
<i>n</i> -Гептан	0,01	1,92	0,42	1,388	200
Изооктан	0,01	1,94	0,50	1,391	200
Циклогексан	0,04	2,02	0,98	1,426	210
Тетрахлорид углерода	0,18	2,24	0,97	1,466	265
Диизопропиловый эфир	0,28	3,8	0,37	1,368	220
Толуол	0,29	2,38	0,59	1,496	290
<i>n</i> -Пропилхлорид	0,30	7,7	0,35	1,389	225
Бензол	0,32	2,28	0,65	1,501	290
Этилбромид	0,37	9,34	0,39	1,421	230
Этиловый эфир	0,38	4,33	0,23	1,353	220
Хлороформ	0,40	4,8	0,57	1,443	250
Метилхлорид	0,42	8,93	0,44	1,424	250
Тетрагидрофуран	0,45	7,58	0,46	1,407	220
Этиленхлорид	0,49	10,7	0,79	1,445	230
Метилэтилкетон	0,51	18,5	0,4	1,379	330
Ацетон	0,56	21,4	0,32	1,359	330
Диоксан	0,56	2,21	1,54	1,422	220
Этилацетат	0,58	6,11	0,45	1,370	260
Метилацетат	0,60	6,68	0,37	1,362	260
Нитрометан	0,64	35,9	0,65	1,382	380
Ацетонитрил	0,65	37,5	0,37	1,344	210
Пиридин	0,71	12,4	0,94	1,510	310
<i>n</i> -Пропанол	0,82	21,8	2,3	1,38	200
Этанол	0,88	25,8	1,2	1,361	200
Метанол	0,95	33,6	0,6	1,329	200
Гликоль	1,11	37,7	19,9	1,427	200
Вода	Очень большая	80,4	1,00	1,333	180
Формамид		110	3,76	1,448	
Уксусная кислота		6,1	1,26	1,372	

Для обращенно-фазовой хроматографии на силикагеле с C_{18} элюотропный ряд имеет вид: метанол (1,0) < ацетонитрил (3,1), 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. Незначительные добавки другого растворителя, особенно воды, существенно увеличивают элюирующую силу элюента. Например, *n*-пентан (0,00), *n*-пентан + 10% изопропилхлорида (0,10), *n*-пентан + 4% эфира (0,2) и т. д.

При разделении многокомпонентных смесей одна подвижная фаза в качестве элюента может не 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 сильноудерживаемые вещества за меньшее время.

Установлены некоторые эмпирические правила, помогающие при выборе элюента. Сорбция, как правило, увеличивается с ростом числа двойных связей и ОН-групп в соединениях. Сорбция уменьшается в ряду органических соединений: кислоты > спирты > альдегиды > кетоны > сложные эфиры > ненасыщенные углеводороды > насыщенные углеводороды. Для разделения веществ разной полярности и для разделения соединений разных классов применяют нормально-фазовую хроматографию: из неполярных подвижных фаз соединения разных классов выходят из колонки с полярным адсорбентом за разное время (время удерживания соединений с разными функциональными группами увеличивается при переходе от неполярных соединений к слабополярным). Для очень полярных молекул t_R так велики, что при использовании неполярного элюента анализ невозможен. Для уменьшения времени удерживания полярных сорбатов переходят к полярным элюентам. В обращенно-фазовом варианте неподвижная обращенная фаза сильнее адсорбирует неполярные компоненты из полярных элюентов, например из воды. Снижая полярность элюента добавлением менее полярного растворителя (метанол), можно уменьшить удерживание компонентов.

Механизм удерживания в ЖХ чаще бывает смешанным, т. е. удерживание происходит по адсорбционному, распределительному, эксклюзионному механизмам. Выделить преобладающий тип часто сложно или невозможно. В адсорбционной хроматографии распределение сорбата между подвижной жидкой и неподвижной твердой фазами происходит за счет взаимодействия двух видов: неспецифических (дисперсионные, индукционные, ориентационные) и специфических, вносящих основной вклад в величины удерживания, под которыми понимают, например образование водородных связей с неподвижной твердой фазой. 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 Н-связей. Полярные молекулы

удерживаются сильнее неполярных. На обращенно-фазовых сорбентах с привитыми фазами C_{18} механизм удерживания более сложен. Привитые молекулы C_{18} удерживают сорбат за счет неспецифических взаимодействий. Кроме того, возможно взаимодействие силанольных групп, не прореагировавших с октадецилсианом из-за стерических препятствий, с молекулами растворителей, а также с металлами 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 хроматографии трудно.

8.7.2. 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 пропускании 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 t_m — времени удерживания несорбируемого компонента. Чтобы добиться разделения, в подвижную фазу, насыщенную неподвижной, включают третий компонент, снижающий различие в полярности подвижной и неподвижной фаз, например к смеси из неполярного (гексан) и полярного (вода) растворителей прибавляют спирт. Только в этом случае удастся 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 *нормально-фазовой распределительной хроматографии*.

Если неполярный растворитель зафиксировать на носителе, а в качестве подвижной фазы использовать полярные растворители (вода, спирт, буфер-

ные 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 ВЭЖХ, т. е. при повышенном давлении в колонке. Поэтому жидкие фазы прививают к носителю. В качестве носителей неподвижных жидких фаз для нормально-фазовой 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} . Механизм удерживания на таких сорбентах сложен (см. разд. 7.6.3).

8.7.3. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой

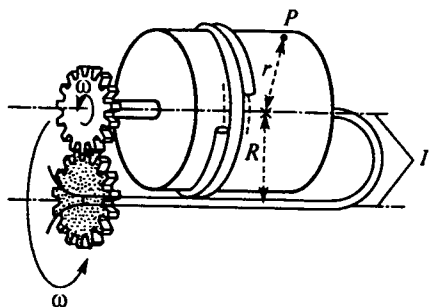


Рис. 8.26. Общая схема планетарной центрифуги:

I — ось обращения колонки

Система из двух несмешивающихся жидкостей используется также в методе жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ). В отличие от других хроматографических методов для удерживания неподвижной жидкой фазы в разделительной колонке в ЖХСНФ 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 обращении вокруг центральной оси планетарной центрифуги (рис. 8.26). При этом через колонку, которая представляет собой трубку, намотанную на жесткий сердечник, непрерывно прокачивается подвижная фаза.

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 значениям плотностей и вязкостей. Для разделения и концентрирования неорганических соединений в качестве неподвижных фаз применяют растворы экстрагентов различных классов (см. табл. 7.3), а в качестве подвижных — водные растворы неорганических кислот и их солей, а также комплексообразующие реагенты.

Как и в распределительной хроматографии, перед началом эксперимента водная фаза насыщается органической, а органическая фаза — 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.

Законченной теоретической модели удерживания неподвижной фазы пока нет. Удерживание разделяемых соединений в ЖХСНФ характеризуется теми же параметрами, что и в других хроматографических методах.

При разделении органических и биоорганических соединений методом ЖХСНФ имеет место физическое распределение соединений между двумя жидкими несмешивающимися фазами. При разделении неорганических соединений с использованием экстракционных реагентов большое 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 ЖХСНФ можно прогнозировать на основе данных статической экстракции.

Метод ЖХСНФ позволяет решать важные аналитические задачи. Это связано с тем, что объем неподвижной фазы, удерживаемой в колонке, может достигать 90% и более от объема колонки. Ни один другой метод жидкостной хроматографии не обеспечивает таких высоких значений емкости колонки. Поэтому для полного разделения соединений с коэффициентами распределения, близкими к единице, число теоретических тарелок в ЖХСНФ должно быть примерно 100, а в ВЭЖХ из-за низкого фазового отношения V_s/V_m — несколько тысяч. Таким образом, метод ЖХСНФ сочетает в себе достоинства жидкостной хроматографии (высокую эффективность разделения) и экстракции (широкий выбор экстрагентов и систем).

8.7.4. Ионообменная, ионная, ион-парная хроматографии

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 обме-

на. Соотношение концентраций обменивающихся ионов в растворе и в фазе сорбента определяется ионообменным равновесием.

Некоторые 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. Между катионообменником и раствором происходит обмен катионов, между анионообменником и раствором — обмен анионов. Катионообменники часто представляют собой специально синтезированные полимерные нерастворимые в воде вещества, содержащие в своей структуре ионогенные группы кислотного характера: $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$; $-\text{AsO}_3\text{H}_2$. Химические формулы катионообменников схематически можно изобразить следующим образом: RSO_3H ; RSO_3Na или просто $\text{R}-\text{H}$, $\text{R}-\text{Na}$. В первом случае катионообменник находится в H-форме, во втором — в Na-форме; R — полимерная матрица. Катионообменные реакции записывают как обычные химические гетерогенные реакции:



Анионообменники содержат в своей структуре ионогенные группы основного характера: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$; $=\text{NH}_2^+$; $\equiv\text{NH}^+$ и др. Их химические формулы могут быть изображены как 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 следующим образом:



Известны амфотерные ионообменники, содержащие в своей структуре и кислотные и основные группы. Ионообменники, содержащие однопипные (например, $-\text{SO}_3$) кислотные (основные) группы, называют монофункциональными; ионообменники, содержащие разнотипные (например, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$) 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 полимеризацион-

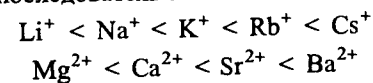
ного типа часто в качестве сшивающего агента для создания межцепных (поперечных) связей применяют дивинилбензол (ДВБ). Пористость (сетчатость) ионообменника определяется степенью сшивания матрицы, которая характеризуется процентным содержанием ДВБ в полимерной смеси стиролов, используемых для синтеза. Процесс сшивания управляем, поэтому можно получать ионообменники нужной пористости. Процент ДВБ обычно составляет от 1 до 16. Наиболее часто используемые ионообменники содержат 4—9% ДВБ.

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.

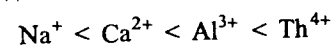
Ионообменники нерастворимы в воде, но если сухой ионообменник поместить в воду, он будет ее поглощать, происходит его набухание. Причиной набухания является наличие в структуре ионообменников гидрофильных ионогенных групп. Чем их больше, чем выше емкость сорбента, тем более он склонен к набуханию. Набухание зависит не только от числа ионогенных групп, но и от их природы, степени ионизации, заряда противоиона, от концентрации внешнего раствора (чем она меньше, тем больше набухание). Конечно, чем больше плотность матрицы (т. е. содержание ДВБ), тем меньше набухание ионообменника. В аналитической практике набухание может играть отрицательную роль — нарушается упаковка колонки (слой «дышит»). Поэтому в высокоэффективной ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии применяют ионообменники малой емкости со сравнительно прочной структурой матрицы (практически ненабухающие).

Селективность ионного обмена. Ионообменники, содержащие в своей структуре 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,

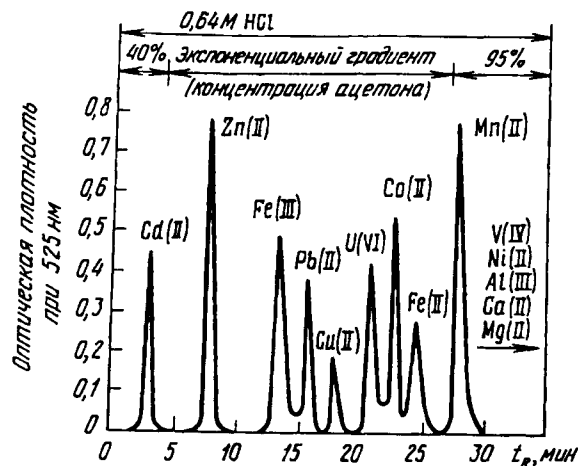
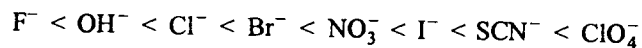


Рис. 8.27. Разделение анионных хлоридных комплексов Cd, Zn, Fe(III), Pb, Cu, V(IV), Mn, Ni, U(VI), Co(II), Fe(II) на анионообменнике амберлит-200 с использованием градиентного элюирования раствором HCl, содержащим ацетон

например для сильноосновного анионообменника сорбируемость анионов увеличивается в ряду



Для решения практических задач варьируют условия разделения элементов подбором подходящей подвижной фазы (концентрация, pH, ионная сила, состав). Способы достижения селективности различны (например, присутствие органического растворителя в подвижной фазе); влияя на устойчивость и состав комплексов разделяемых компонентов, можно выделить многие элементы (рис. 8.27).

Повышения селективности ионообменников можно добиться и другими путями. Так, изменяя пористость сорбента, т. е. число поперечных связей в матрице, можно создать ионоитовые сита, проницаемые для одних ионов и способные к их 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 в своей структуре комплексообразующие группы органических реагентов — диметилглиоксима, дитизона, 8-гидроксихинолина и др. (см. разд. 6.24).

Так, сорбенты, содержащие краун-эфиры, поглощают ионы щелочных, щелочноземельных и некоторых других элементов. Однако во всех случаях ионообменное равновесие определяется доминирующей реакцией противоионов с ионогенными группами матрицы, с коионами в растворе и с водой в обеих фазах.

Неподвижные фазы. В ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии в качестве неподвижных фаз используют неорганические и органические ионообменные материалы. Наибольшее значение имеют синтетические макро- и микросетчатые органические ионообменники. Эти ионообменники имеют большую обменную емкость (3—7 ммоль/г), их используют в классической ионообменной хроматографии, а также в ионной хроматографии в компенсационных колонках. Микросетчатые ионообменники способны к обмену ионов только в набухшем состоянии, макросетчатые — в набухшем и ненабухшем состояниях. 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. Недостатком таких сорбентов является достаточно большой диаметр их частиц и малая емкость из-за низкой удельной поверхности, что вынуждает работать с малыми пробами и высокочувствительными детекторами. Эти сорбенты достаточно быстро отравляются, их не регенерируют.

Большое распространение в ВЭЖХ получили объемно-пористые сорбенты с диаметром частиц 5—10 мкм. Поэтому в ионной хроматографии применяют объемно-пористые полистирольные ионообменники с $d_p \sim 10$ мкм, объемно-пористые кремнеземы с $d_p \sim 5$ —10 мкм, поверхностно-пористые ионообменники, практически не набухающие, емкостью 0,02—0,05 ммоль/г, а также поверхностно-модифицированные ненабухающие сополимеры стирола и дивинилбензола с ионогенными сульфо- или аминогруппами емкостью 0,01—0,2 ммоль/г и диаметром частиц 40—60 мкм. Например, зерно латексного анионообменника состоит из трех слоев. Ядро представляет собой инертный сополимер стирола и ДВБ, затем следует катионообменный слой сольватированных сульфогрупп; последний слой (ионогенный) — аминированный латекс толщиной 0,1—0,5 мкм.

В ион-парной хроматографии используют (см. разд. 8.7.1) «щеточные» сорбенты — силикагели с привитыми обращенными фазами C_2 , C_8 , C_{18} . Эта фаза легко превращается в катионо- или анионообменник при поглощении из подвижной фазы ионогенных поверхностно-активных веществ, например алкилсульфатов или солей четвертичных аммониевых оснований.

Подвижные фазы. Хроматографические разделения с использованием ионообменников чаще всего проводят в водных растворах, так как вода обладает прекрасными растворяющими и ионизирующими свойствами. Под действием воды молекулы пробы 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 рН, ионная сила, природа буферного раствора, содержание органического растворителя или поверхностно-активного вещества (ионная хроматография).

Значение рН выбирают в зависимости от природы ионогенных групп разделяемых ионов, природы матрицы. С сильноокислотными и сильноосновными ионообменниками можно работать в интервале рН 2—12, со слабоокислотными 5—12, слабоосновными 2—6. Сорбенты на основе кремнезема из-за растворения матрицы нельзя использовать при $\text{pH} \geq 9$. При разделении слабых оснований $\text{pH} = \text{pK} - 1,5$, а при разделении слабых кислот $\text{pH} = \text{pK} + 1,5$. 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), конечное значение не должно превышать 2. При градиентном элюировании часто используют буферы с увеличивающейся ионной силой.

Для селективного элюирования поглощенных ионов можно использовать воду, буферный раствор (фосфатный, ацетатный, боратный, гидрокарбонатный и др.) с определенным значением рН и ионной силы, растворы минеральных (соляная, азотная, серная, фосфорная) и органических (фенол, лимонная, молочная, винная, щавелевая, ЭДТА) кислот. Выбор элюента облегчается тем, что предельные коэффициенты распределения большинства элементов между водными (водно-органическими) растворами многих комплексообразующих реагентов и ионообменниками стандартного типа определены и представлены в таблицах.

Ионообменное равновесие. Процесс ионного обмена обратим и стехиометричен. Состояние равновесия, к которому стремится система, называют ионообменным равновесием



где А, В — ионы в растворе; $\bar{A}$, $\bar{B}$ — ионы в фазе ионообменника. Термодинамическая константа равновесия определяется соотношением

$$k_{B/A} = \frac{a_{\bar{B}} a_A}{a_{\bar{A}} a_B} = \frac{x_{\bar{B}} x_A \gamma_{\bar{B}} \gamma_A}{x_{\bar{A}} x_B \gamma_{\bar{A}} \gamma_B}, \quad (8.33)$$

где a_A , a_B , $a_{\bar{A}}$, $a_{\bar{B}}$ — активности соответствующих ионов в растворе и в фазе ионообменника; γ_A , $\gamma_{\bar{A}}$, γ_B , $\gamma_{\bar{B}}$ — коэффициенты активности; $x_{\bar{A}}$, $x_{\bar{B}}$ — эквивалентные доли противоионов А и В в ионообменнике; x_A , x_B — эквивалентные доли тех же ионов в растворе; $x_A + x_B = 1$, $x_{\bar{A}} + x_{\bar{B}} = 1$.

Количественный расчет равновесия затруднен, так как не существует независимых способов определения отношения коэффициентов активности в фазе ионообменника (см. разд. 7.6.3). Для описания ионообменного равнове-

сия используют коэффициент селективности, исправленный коэффициент селективности и коэффициент распределения.

Коэффициент селективности отражает суммарный результат всех взаимодействий в фазе раствора и в фазе ионообменника, а также характеризует относительную способность ионообменника извлекать один из двух ионов из данного раствора, т. е. в количественной форме выражает относительный ионный состав двух фаз.

Для обмена противоионов с разными по величине зарядами выражение для коэффициента селективности приобретает вид

$$k_{B/A} = \frac{x_{\bar{B}}^a x_A^b}{x_{\bar{A}}^b x_B^a}, \quad (8.34)$$

где a и b — заряды ионов А и В. Коэффициент селективности вычисляют из экспериментальных данных. Если обменивающиеся ионы имеют одинаковый по величине заряд, то $k_{B/A}$ не зависит от единиц измерения концентраций в фазах раствора и сорбента. При обмене ионов с различным числом зарядов числовое значение $k_{B/A}$ зависит от размерности концентраций в обеих фазах. Для выражения концентраций в растворе обычно используют молярные и эквивалентные доли, для фазы ионообменника — молярные либо эквивалентные доли.

Исправленный коэффициент селективности получают, заменяя в выражении для коэффициента селективности эквивалентные доли ионов А и В в растворе активностями:

$$k'_{B/A} = \frac{a_A x_{\bar{B}}}{a_B x_{\bar{A}}} = \frac{x_{\bar{B}} x_A \gamma_A}{x_{\bar{A}} x_B \gamma_B}. \quad (8.35)$$

Отношение γ_A/γ_B показывает, насколько стремление иона В покинуть фазу раствора больше или меньше, чем стремление иона А. Используя исправленный коэффициент селективности вместо коэффициента селективности, мы как бы исключаем ту долю селективности, которая зависит от свойств раствора и обусловлена взаимодействиями в растворе.

Для описания ионообменного равновесия на практике чаще используют *коэффициент распределения D*, который определяют в статических или динамических условиях. При помощи коэффициента распределения рассчитывают удерживаемые объемы разделяемых ионов:

$$V_R = V_m + DV_s.$$

Для понимания процессов ионного обмена и ионной хроматографии полезно кроме самого ионообменного равновесия рассматривать и скорость его установления.

Кинетика ионного обмена. При ионном обмене происходит перенос противоионов в фазе ионообменника и в растворе к границе раздела фаз и от

нее. Переносу ионов в растворе к поверхности раздела фаз способствует перемешивание. Однако даже при самом эффективном перемешивании раствора зерно ионообменника окружено неподвижной жидкой пленкой раствора толщиной примерно 10^{-3} — 10^{-2} см. Процесс ионного обмена между зернами ионообменника и хорошо перемешиваемым раствором сводится к трем последовательным стадиям: диффузия обменивающихся противоионов через стационарную пленку, окружающую зерно ионообменника (пленка Нернста); диффузия их в зерно ионообменника; 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).

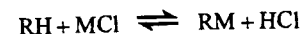
Диффузия в пленке может быть скоростьюопределяющей стадией в системе с высокой концентрацией фиксированных ионов, малой степенью поперечной связности ионообменника, небольшим размером зерен, низкой концентрацией раствора ($< 0,01$ М). При обмене в концентрированных растворах ($> 0,01$ М) лимитирующая стадия, как правило, — диффузия в геле. При средних скоростях потока подвижной фазы в колонке и больших значениях коэффициента распределения лимитирующей стадией является диффузия в пленке. При увеличении скорости потока подвижной фазы уменьшается толщина пленки Нернста, скорость массообмена растет. Скорость обмена в большинстве хроматографических колонок определяется диффузией в зерне.

При использовании поверхностно-пленочных сорбентов с толщиной ионогенного слоя 1—3 мкм или поверхностно-модифицированных латексных ионообменников с толщиной ионогенного слоя 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.

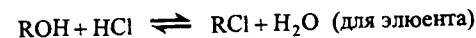
Ионная хроматография. Это экспрессный метод определения органических и неорганических ионогенных соединений, сочетающий ионообменное разделение с высокочувствительным кондуктометрическим детектированием. Последнее возможно только при низкой фоновой электропроводности. Используют двух- и одноколоночные варианты.

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).

При разделении катионов с использованием в качестве элюента 0,001 М HCl в разделяющей колонке с катионообменником происходит ионный обмен

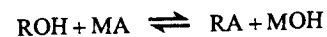


и разделение катионов. В подавляющей колонке на анионообменнике в OH-форме происходит обмен анионов элюента на анионы разделяемых солей на OH-группы анионообменника:

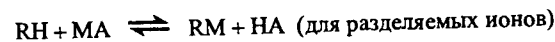
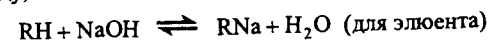


В результате элюент преобразуется в воду, а разделяемые ионы M^+ кондуктометрически детектируются в виде гидроксидов (сильные электролиты).

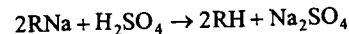
При разделении анионов с использованием в качестве элюента 0,001 М NaOH в разделяющей колонке, заполненной анионообменником, происходит анионный обмен и разделение анионов:



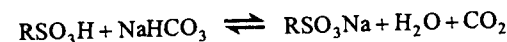
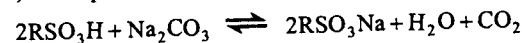
В подавляющей колонке на катионообменнике большой емкости катионы образца и элюента обмениваются на противоионы катионообменника, в результате чего элюент преобразуется в воду, а анионы A^- детектируются в виде сильных кислот (HA):



Если подавляющая колонка с катионообменником полностью переходит в солевую форму, ее регенерируют 0,25 М серной кислотой:



При разделении анионов в качестве элюентов часто используют карбонат и гидроксид натрия, тогда реакции в подавляющей колонке можно записать так:



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 изменяется от 3 до 8. Используют и другие детекторы, например спектрофотометрический, люминесцентный, полярографический — в этом одно из преимуществ одноколоночного варианта. Однако пределы обнаружения ионов в одноколоночном варианте ионной хроматографии обычно выше, чем в двухколоночном, а линейность градуировочного графика находится в более узком интервале. Примеры эффективных разделений методом ионной хроматографии приведены на рис. 8.28 и 8.29.

Ион-парная хроматография. Этот метод расширяет возможности использования ВЭЖХ и сорбентов на основе силикагеля с привитыми алкильными группами C_8 — C_{18} и позволяет определять ионизированные вещества.

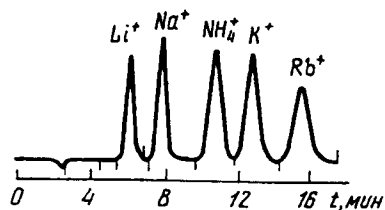


Рис. 8.28. Разделение микроколичеств однозарядных катионов методом нонной хроматографии

Последние обычно слабо удерживаются на неполярной поверхности силикагеля, содержащей связанные алкильные группы, из-за высокой растворимости в полярной подвижной фазе (например, в воде), быстро элюируются и поэтому плохо разделяются. Для увеличения взаимодействия ионогенных соединений с неполярной неподвижной фазой ее динамически модифицируют, т. е. в элюент вводят небольшое количество (10^{-2} — 10^{-3} М) вещества,

называемого ион-парным реагентом, обычно имеющим достаточно большую органическую часть 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 нонных соединений методом ион-парной хроматографии.

1. Ион-парный реагент сорбируется на обращенной фазе за счет неспецифических взаимодействий, например с октадецилснланом. В зависимости от природы ион-парного реагента полученный при этом сорбент можно рассматривать как катионо- или анионообменник. Так, для разделения Ag, Cu, Ni, Co, Au и Fe(III) в виде анионных комплексов с цианидом 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 перхлорат-, хлорид- и бромид-ионами, алкилсульфонатом (RSO_3^-) или алкилсульфатом (RSO_4^-), то сорбент будет выступать в роли катионообменника.

2. Ион-парный реагент образует с разделяемыми соединениями ионную пару в растворе, которая в соответствии со своими свойствами сорбируется на обращенной фазе кремнийорганическим сор-

Рис. 8.29. Разделение некоторых анионов методом нонной хроматографии при pH 6,25 с использованием в качестве элюента бензоата калия на анионообменнике VydacSC

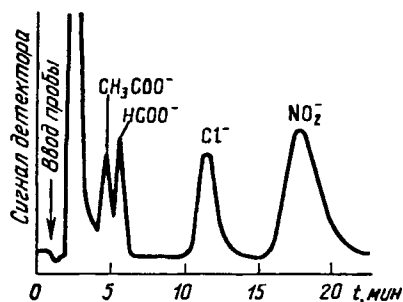


Рис. 8.29. Разделение некоторых анионов методом нонной хроматографии при pH 6,25 с использованием в качестве элюента бензоата калия на анионообменнике VydacSC

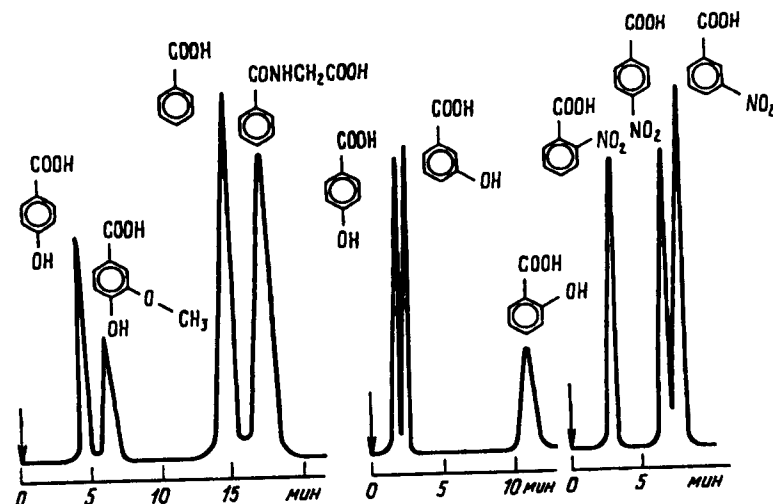


Рис. 8.30. Хроматограммы ароматических кислот, полученные на колонке размером 20x0,4 см с силикагелем КСК-2 с привитой алкильной цепью C_{16} при 50 °С, элюент вода—изопропанол-ТБА (95:5:2·10⁻³)

бентом. Примером является разделение ароматических кислот (НР). В подвижную фазу вводят хлорид тетрабутиламмония (ТБА), что приводит к образованию ионных пар в подвижной фазе $\text{TBA}^+ + \text{HR}^- \rightarrow [\text{R}^-\text{TBA}^+] + \text{H}^+$. Эти пары лучше удерживаются поверхностью силикагеля и более селективно за счет неспецифических взаимодействий с привитыми алкильными цепями (рис. 8.30).

Лигандообменная хроматография. Сущность метода заключается в том, что ион-комплексобразователь (Ag, Fe, Co, Ni, Cu, Co, Hg 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 металлом 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 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$.

8.7.5. Эксклюзионная хроматография

Эксклюзионная хроматография — это разновидность жидкостной хроматографии, в которой разделение компонентов основано на распределении

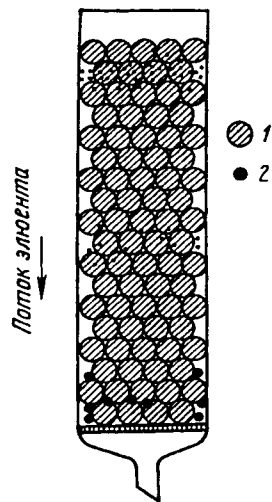


Рис. 8.31. Промежуточная стадия элюирования из колонки в эксклюзионной хроматографии: 1 — зерна пористого сорбента; 2 — разделяемые молекулы различного размера

молекул в соответствии с их размером между растворителем, находящимся в порах сорбента, и растворителем, протекающим между его частицами. 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. 8.31). Вначале элюируются самые большие, затем средние и потом небольшие молекулы (рис. 8.32). Поэтому эксклюзионную хроматографию называют также молекулярно-ситовой. Эксклюзионная хроматография подразделяется на гель-проникающую и гель-фильтрационную. В гель-проникающей хроматографии разделение осуществляется на полимерах, набухающих в органических растворителях; если же полимеры набухают в воде, то обычно говорят о гель-фильтрационном варианте.

Удерживание 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 линейна (т. е. концентрация в неподвижной фазе всегда пропорциональна концентрации в подвижной фазе) и хроматограммы имеют форму кривой Гаусса.

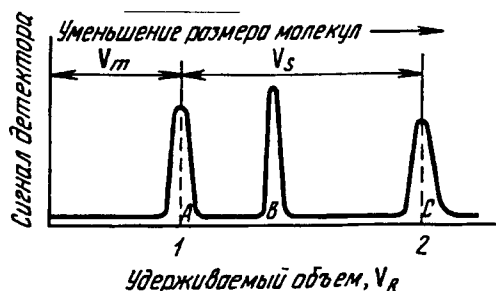


Рис. 8.32. Характерная эксклюзионная хроматограмма: пик А соответствует крупным молекулам, не проникающим в поры; пик С — малым молекулам, способным свободно диффундировать через пористый материал

В этом варианте жидкостной хроматографии коэффициент распределения D равен 1, 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 малыми размерами молекул складывается из свободного объема колонки V_m и объема растворителя, заключенного в порах неподвижной фазы V_s . Молекулы большого размера, не попадающие в поры неподвижной фазы, элюируются из колонки вместе с подвижной фазой, для них $D = 0$, а $V_R = V_m$. Такой диапазон значений D (от 0 до 1) характерен только для эксклюзионной хроматографии.

Все молекулы анализируемой смеси должны вымываться из колонки при пропускании небольшого объема растворителя от V_m до $V_m + V_s$ и разделение заканчивается до выхода пика растворителя. Поэтому 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. Параметр емкости

$$k = D \frac{V_s}{V_m}$$

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, областью разделяемых молекулярных масс и градуировочным графиком. Градуировочный график в этом варианте хроматографии имеет сложный вид, характеризующий зависимость удерживаемого объема от молекулярной массы или размера молекул. Связь между удерживаемым объемом и молекулярной массой разделяемых полистиролов показана на рис. 8.33. Молекулы с массой $2,6 \cdot 10^6$ — $1 \cdot 10^6$ не удерживаются в порах сорбента и вымываются растворителем, объем которого равен свободному объему колонки V_m (участок на графике обозначен V_m). Молекулы с массой $\leq 1 \cdot 10^5$ проникают в поры неподвижной фазы и элюируются объемом растворителя, который соответствует его доле в порах сорбента V_s (участок на кривой обозначен А). Все

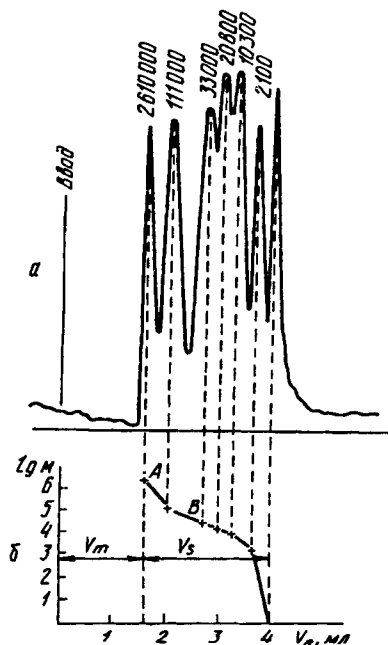


Рис. 8.33. Разделение полистиролов различной молекулярной массы (от 2100 до $2,6 \cdot 10^6$) в бензоле: а — хроматограмма; б — градуировочный график

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 низка. Для эксклюзионной хроматографии при высоких давлениях колонки заполняют устойчивыми к давлению неподвижными фазами с жесткими матрицами — силикагелями. Недосток таких сорбентов — высокая адсорбционная активность, которую можно подавить силанизацией поверхности либо выбором подходящего по полярности элюента (см. разд. 8.7.1). Например, используя в качестве подвижной фазы метиленхлорид 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, хо-

компоненты при $D=1$ должны элюироваться в пределах определенного объема V_R . Отрезки А и В — это диапазон селективного разделения, т. е. линейные участки градуировочного графика, построенного в координатах $\lg M—V_R$. Надо подбирать сорбент и длину колонки такими, чтобы разделение полистирола протекало 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 конкретной аналитической задачи. Первоначально устанавливают, какая система растворителей может быть использована для анализа (водная или водно-органическая), что и определяет тип сорбента. Так, например, разделение водных смесей проводят на сшитых

рошее смачивание сорбента, предотвращение адсорбции, низкая вязкость и токсичность. При анализе поливиниловых спиртов в качестве подвижной фазы часто используют тетрагидрофуран, при анализе полиэлектролитов — воду.

8.7.6. Применение ВЭЖХ

Интерес к ВЭЖХ 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 ВЭЖХ, области применения их разнообразны (табл. 8.4). Метод адсорбционной ВЭЖХ, как и газовая хроматография, — это серийный метод определения органических соединений многих классов, его широко используют при анализе смесей аминокислот, белков, лекарственных препаратов.

Таблица 8.4. Применение различных видов ВЭЖХ для разделения органических соединений

Метод хроматографии	Соединение	Сорбент	Подвижная фаза
Адсорбционная	Углеводороды (загрязняющие атмосферу)	Оксид алюминия	Циклогексан
	Полициклические углеводороды (карбазол, пирен, фенантрен, нафталин и др.)	Оксид алюминия	n-Пентандиэтиловый эфир (градиентное элюирование)
Распределительная	Пластификаторы (фталаты, добавляемые в полимеры для их пластичности)	Силикагель	Изооктан
	Пластификаторы	Порасил-С ₁₈ (с химически привитым октадецилсиланом)	Метанол-вода (1:1)
	Углеводороды (входящие в состав бензина)	Силикагель + 30% карбовакс-600	Изооктан
	Пестициды (ДДТ и др.)	Силикагель-С ₁₈	Вода
	Ароматические углеводороды и кислоты	Силикагель-С ₁₆	Изопропанол-вода (1:4)
	Стероиды (стероидные гормоны насекомых)	Поргель-РН	Метанол-вода (7:3)

Метод хроматографии	Соединение	Сорбент	Подвижная фаза
Ионообменная	Аминокислоты	Сульфокатионообменник	Цитрат натрия pH 3—5 (градиентное элюирование) Буфер pH 9,0
	Наркотические и болеутоляющие средства	Анионообменник	
	Фторированные углеводороды	Дауэкс 1	Этанол-вода
Ион-парная	Компоненты вазелинового масла	Анионообменник	Цитрат натрия (градиентное элюирование)
	Красители, сульфокислоты	Бондапак- C_{18}	Метанол, pH 2—4, противоион $(C_4H_9)_4N^+$
	Амины	Силикагель- C_{18}	0,1 M $HClO_4$ — ацетонитрил
Эксклюзионная	Фенолы и их производные	Сефадекс (гель декстрана)	Вода
	Белки	Сефадекс G-100	0,5 M NaCl, pH 8
	Пептиды (в биологических жидкостях)	Сефадекс	0,3M NH_4CH_3COO — мочевины, pH 6,0~
	Полисахариды (декстраны M_n -1000-7000)	Сефадекс G-100	Вода

В неорганическом анализе ВЭЖХ 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 применяют для разделения сильнополярных соединений, аминокислот, фенолов, фенилкарбоновых кислот. Примеры высокоэффективных разделений методами ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии приведены в п. 8.7.4.

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 некоторых природных цеолитов можно разделить ионы в зави-

симости 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 ВЭЖХ в практику позволяет решить самые актуальные задачи.

8.7.7. Особенности жидкостных хроматографов

Жидкостной хроматограф — более сложный прибор по сравнению с газовым (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 ввиду того, что 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 петлевые дозаторы (рис. 8.34) или специальные микрошприцы. Пробу вводят через прокладку из специальных ненабухающих полимерных материалов (рис. 8.35). Часто используют дозатор с остановкой потока.

В ВЭЖХ обычно используют прямые колонки длиной 10, 15, 25 см с внутренним диаметром 4—5,5 мм. В микроколоночных хроматографах используют колонки длиной 5—6 см и диаметром 1—2 мм. Колонки изготов-

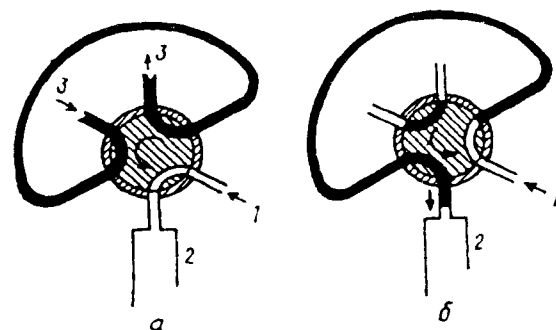


Рис. 8.34. Шестиходовой кран с петлей для образца: а — заполнение петли образцом; б — перевод образца в колонку; 1 — элюент; 2 — колонка; 3 — образец

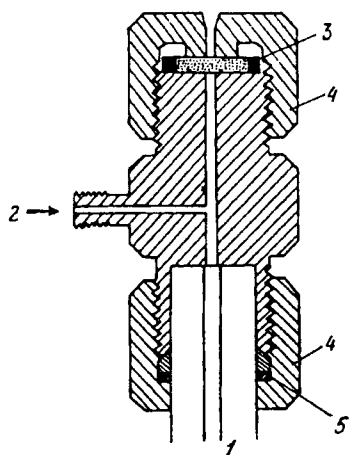


Рис. 8.35. Колонка с системой ввода: 1 — колонка; 2 — элюент; 3 — прокладка; 4 — гайка; 5 — уплотнение

ски инертных материалов. Это позволяет работать с сильноокислотными и сильноосновными элюентами. Для непрерывного контроля состава элюата, вытекающего из колонки, в жидкостной хроматографии обычно используют дифференциальные рефрактометры, УФ, спектрофотометрические, люминесцентные 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. Его чувствительность $\sim 10^{-6}$ г, диапазон линейности составляет 4 порядка. Этот детектор чувствителен к изменению температуры, требует хорошего термостатирования.

УФ-Детектор работает при одной и той же длине волны, соответствующей наиболее интенсивной линии ртутной лампы низкого давления $\lambda = 253,7$ нм. Флуоресцентная приставка позволяет возбуждать излучение с $\lambda = 280$ нм. УФ-Детектор наиболее 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 этого детектора меньше 10 мкм. При $\lambda = 254$ нм можно определять любые ароматические соединения, большинство кетонов и альдегидов ($\epsilon = 20 - 10^4$). УФ-Детектор

ливают из стекла или нержавеющей стали. В жидкостных хроматографах часто используют автоматические коллекторы фракций, что позволяет анализировать количественно собранные вещества другими химическими или физическими методами. Все объемы соединительных трубок, колонок, ячейки детектора, ввода пробы должны быть как можно меньшими, чтобы избежать внеколоночного размытия хроматографической полосы.

Ионный хроматограф (рис. 8.36) помимо обычных узлов — резервуаров для элюента, разделяющей колонки, крана для ввода пробы, кондуктометрического детектора и самописца — снабжен взаимозаменяемыми подавляющими колонками (компенсационными). Все соединительные трубки, колонки, краны выполнены из химиче-

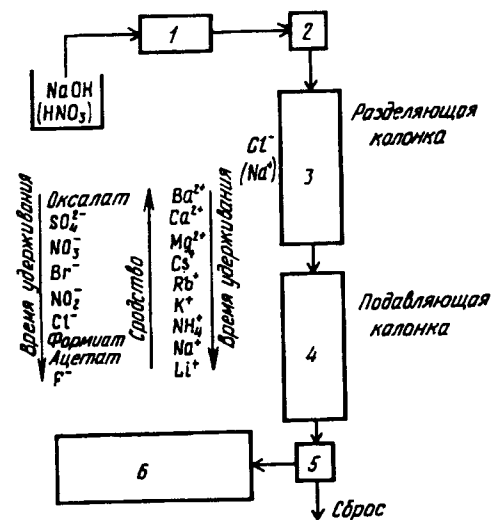


Рис. 8.36. Хроматографическая система фирмы Dionex:

1 — иасос; 2 — кран для ввода пробы; 3 — анионообменник (или катионообменник); 4 — катионообменник (или анионообменник); 5 — кондуктометрическая ячейка; 6 — самописец, регистрирующий электрическую проводимость

растворители гасят флуоресценцию. Полученную информацию обрабатывает компьютер и хранит в памяти для построения графика. Флуоресцентные детекторы чувствительнее спектрофотометрических примерно в 100 раз. Их применяют при определении микропримесей. Надо учитывать, что кислородсодержащие растворители гасят флуоресценцию.

Кондуктометрический детектор применяют в ионной хроматографии для измерения проводимости раствора (Ом^{-1}), пропорциональной числу ионов в растворе, их подвижности. Сигнал детектора линейно зависит от концентрации ионов в широком интервале — от 0,01 мкг/мл до 100 мкг/мл. Высокочувствительное кондуктометрическое детектирование с автоматической записью сигнала дает предел обнаружения $n \cdot 10^{-3}$ мкг/мл. Использование концентрирующей колонки позволяет снизить предел обнаружения на 2—3 порядка.

Проточный лазерный нефелометр, и также микрокомпьютеры, которые выдают результаты определения средних молекулярных масс по специальным программам, используют в эксклюзионной хроматографии для анализа полимеров.

селективен, позволяет определять 10^{-9} г, его диапазон линейности ~ 5 порядков. Шум УФ-детекторов составляет 10^{-5} ед. поглощения.

Фотометры и спектрофотометры позволяют работать при любой длине волны (190—650 нм). Можно регистрировать изменение поглощения во времени при определенной длине волны или в остановленном потоке элюента снимать спектр. Быстрозаписывающий спектрофотометр позволяет записать всю спектральную область за 20 с. Спектрофотометрический детектор с линейкой из 211 диодов на подложке из кремния позволяет одновременно измерять большое число полос в узком интервале длин волн.

8.8. Плоскостная хроматография

К плоскостным видам хроматографии относят бумажную (БХ) и тонкослойную (ТСХ). 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 БХ и ТСХ. Тонкослойную хроматографию используют чаще, чем бумажную.

Бумажная и тонкослойная хроматографии сходны по технике выполнения анализа. В БХ в качестве носителя неподвижной фазы, например воды, используют целлюлозное волокно бумаги, в методе ТСХ — 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 используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Перспективны подвижные фазы на основе поверхностно-активных веществ. 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.

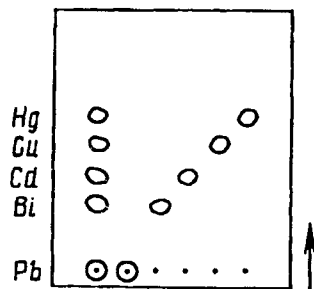


Рис. 8.37. Разделение диэтилдиэтиокарбаминатов металлов методом ТСХ:

неподвижная фаза — силикагель; подвижная фаза — *n*-гексан—хлороформ—диэтиламин (20:2:1, по объему). Значения R_f : Pb — 0,00; Bi — 0,27; Cd — 0,34; Cu — 0,44; Hg — 0,56

Разделяемые компоненты на пластинке или на полоске бумаги образуют отдельные зоны (пятна) (рис. 8.37), положение которых на хроматограмме характеризуется величинами R_f — относительной скоростью перемещения компонентов в тонком слое или по бумажной полоске. Экспериментально величину R_f определяют как отношение расстояния x , пройденного веществом, к расстоянию L , пройденному растворителем от старта до линии фронта (рис. 8.38): $R_f = \frac{x_1}{L}$. В соответствии

с определением R_f всегда $\leq 1,00$. Величина R_f зависит от природы носителя (бумага, активность и природа сорбента, толщина слоя сорбента), качества и природы растворителя, способа нанесения про-

бы, детектирования, т. е. от техники эксперимента, температуры и некоторых других факторов. В идеальном случае (линейная изотерма) R_f не зависит от концентрации определяемого вещества и присутствия других компонентов. Воспроизводимость значений R_f в ТСХ значительно лучше, чем в БХ, и составляет $\pm 0,05 R_f$. Величину x_i формально отождествляют с V_R или t_R , характеризующими скорость движения вещества вдоль колонки, а длину зоны (пятна) — с шириной хроматографической полосы у основания w . Основное уравнение колоночной хроматографии $V_R = V_m + DV_s$ применимо, очевидно, и в случае ТСХ.

Величина R_f , характеризующая положение зоны вещества на хроматограмме, связана с коэффициентом распределения в данной системе следующим уравнением:

$$D = \frac{V_m}{V_s} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right) \dots$$

Это следует из того, что существует определенная связь между основными параметрами удерживания в ТСХ и в колоночной хроматографии:

$$R_f = k_f \frac{t_m}{t_s},$$

где k_f — коэффициент перехода от жидкостной колоночной хроматографии к тонкослойной, который рассчитывают из соотношения

$$k_f = \frac{(V_s/V_m)_{\text{ЖЖХ}}}{(V_s/V_m)_{\text{ТСХ}}} \quad (8.36)$$

При $k_f = 1$ уравнение (8.36) принимает вид

$$V_s/V_m = 1/R_{f\text{ТСХ}} - 1.$$

Число теоретических тарелок рассчитывают по формуле

$$N = 16 \left(\frac{x}{y} \right)^2,$$

в этом случае $x = t_R$, $y = w$ (см. рис. 8.38).

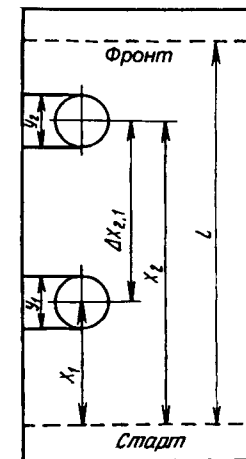


Рис. 8.38. Схема тонкослойной (бумажной) хроматографии

Мерой эффективности разделения на бумаге или в тонком слое, как и в колоночной хроматографии, является величина H :

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L}{16} \left(\frac{y}{x} \right)^2.$$

Критерий разделения определяют исходя из хроматограммы по формуле

$$R_s = 2\Delta x_{2,1} / (y_1 + y_2),$$

где индексы 1,2 — номера компонентов. Разделение двух веществ с R_{f1} и R_{f2} практически возможно, если $R_{f1} > R_{f2}$ и $\Delta R_f \geq 0,1$. В случае адсорбционной ТСХ величина R_f описывается уравнением

$$R_f = \left[1 + k + A_s \varphi V_s \frac{V_s}{V_m} + D \frac{V_s}{V_m} \right]^{-1},$$

где k — коэффициент адсорбции; A_s — площадь твердого носителя на единицу объема неподвижной фазы; φ — энергия взаимодействия двух молекул.

Эффективность выбранного варианта ТСХ (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 нижнего 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. 8.39 показаны различные способы получения восходящих хроматограмм на бумаге. Иногда получают нисходящие (рис. 8.40) или круговые хроматограммы. Наиболее эффективный способ получения четких

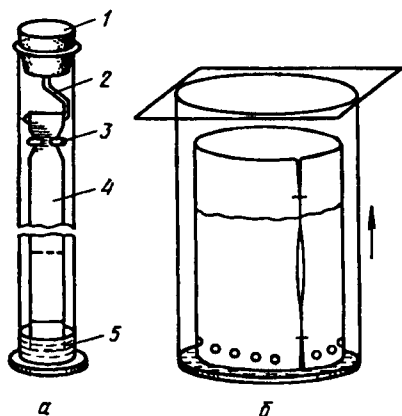


Рис. 8.39. Камера для получения восходящих одномерной (а) и двухмерной (б) хроматограмм:

1 — пробка; 2 — крючок; 3 — зажим; 4 — полоска бумаги; 5 — растворитель

хроматограмм на бумаге — это получение двухмерных хроматограмм. Принцип двухмерной хроматограммы аналогичен повторному разделению. Этот метод особенно эффективен, когда смесь веществ не удастся разделить в одном растворителе. Поэтому проводят повторное разделение в направлении, перпендикулярном первоначальному, с использованием другого растворителя, для которого исследуемые вещества имеют различные коэффициенты распределения. В этом случае применяют большие листы бумаги размером, например, 20×25, 30×35 см, в зависимости от размера стакана, камеры, герметично закрытой крышкой, в которую помещен растворитель.

В ТСХ 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 БХ, и помещают пластинку в камеру, содержащую растворители (подвижная фаза) для разделения компонентов.

Хроматографирование в БХ и ТСХ 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 визуальные наблюдения. 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. 8.5

Для обнаружения аминокислот и пептидов применяют нингидрин. Сухую хроматограмму (рис. 8.41) погружают в раствор нингидрина в ацетоне, обычно 0,2%-ный (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 медленнее. Проявление ускоряется, если хроматограмму нагревают при 50—60 °С в сушильном шкафу.

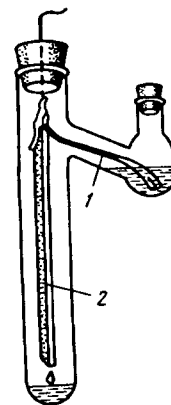


Рис. 8.40. Прибор для получения нисходящей хроматограммы на закрепленном слое:

1 — полоска фильтровальной бумаги; 2 — пластинка для ТСХ

Таблица 8.5. 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-Оксихинолилат ванадия (V)	Красное пятно на зеленом фоне
Альдегиды	2,4-Диинитрофенилгидразин	От желтого до красного на бледно-оранжевом фоне
Амины	Тиоцианат кобальта	Голубое пятно на розово-белом фоне
Фенолы	Хлорид железа (III)	Красно-фиолетовая

Примеры реагентов, используемых в качестве проявителей для неорганических ионов в методе ТСХ, приведены в табл. 8.6. Кроме того, например, при разделении смеси железа (III), меди (II) и цинка на бумаге или методом ТСХ хроматограммы проявляют раствором гексацианоферрата (II) калия. Образуются окрашенные зоны: синяя — для Fe(III), коричневая — для Cu(II) и белая на красноватом фоне — для Zn(II). При использовании радиоактивных изотопов метод позволяет обнаруживать те или иные элементы в очень малой пробе.

Для обнаружения компонентов используют также метод, основанный на измерении величин R_f для стандартного и обнаруживаемого веществ в определенном растворителе. Идентификация компонентов этим способом может быть осуществлена, если проводить хроматографирование и определение R_f для стандарт-

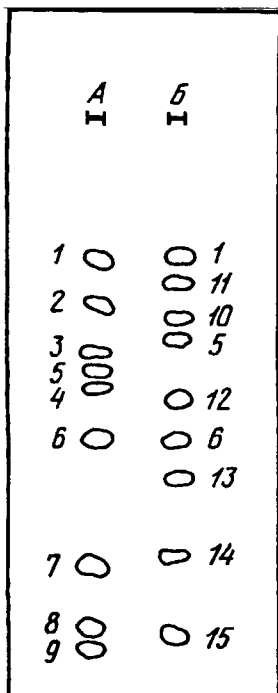


Рис. 8.41. Хроматограмма стандартных смесей (А и Б) аминокислот в системе растворителей *n*-бутанол—пиридин—уксусная кислота—вода (60:40:12:48):

1 — цистениновая кислота; 2 — лизин; 3 — аргинин; 4 — серин; 5 — глутаминовая кислота; 6 — алаин; 7 — тирозин; 8 — фенилаланин; 9 — лейцин; 10 — гистидин; 11 — аспарагиновая кислота; 12 — треонин; 13 — пролин; 14 — валин; 15 — изолейцин

ного и исследуемого растворов в одной камере, на одинаковых полосках бумаги или на одной и той же пластинке. После проявления обеих хроматограмм определяют R_f исследуемого и стандартного растворов. Сопоставляя их, делают заключение о наличии в исследуемом растворе тех или иных компонентов. В табл. 8.6 и 8.7 приведены значения R_f для некоторых органических и неорганических соединений в различных растворителях на бумаге и в тонком слое сорбента.

Таблица 8.6. Подвижные фазы, проявители, величины R_f некоторых катионов при разделении на микрокристаллической целлюлозе методом ТСХ

Катион	Подвижная фаза, %	Проявитель	R_f
Hg(I)	<i>n</i> -Бутанол—вода (85:15);	Водный раствор K_2CrO_4	0,13
Ag(I)	pH 3,0 (CH_3COOH)	То же	0,11
Pb(II)		»	0,05
Ag(I)	<i>n</i> -Бутанол—вода (85:15);	»	0,14
Hg(I)	pH 2,1 (CH_3COOH)	»	0,12
Pb(II)		»	0,10
Hg(II)	Этанол—5 М HCl	H_2S	0,97
Cd(II)	(90:10)	»	0,93
Bi(III)		»	0,98
Cu(II)		»	0,94
Sn(II)	<i>n</i> -Бутанол—2 М HNO_3 —	»	0,82
Sb(III)	ацетилацетон (49,5:49,5:1)	»	0,74
As(III)		»	0,93
Zn(II)	Этанол—5 М HCl (90:10)	Дитизон	0,80
Fe(III)		Самидентификация	0,33
Co(II)		1-Нитрозо-2-нафтол	0,33
Ni(II)		Диметилглиоксим	0,73
Ca(II)	Изопропанол— H_2O — 1 М	Ализарин	0,66
Sr(II)	HCl (40:20:20)	Родизонат калия	0,55
Ba(II)		Родизонат калия	0,55

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 методом.

Непосредственно на хроматограммах количественный анализ можно осуществлять по размеру пятна (полуколичественное определение), спектрофотометрическим методом по спектрам поглощения (фотоденситомет-

рия) и по спектрам отражения, а также флуориметрическим, рентгенофлуоресцентным и радиометрическим методами. Определение компонентов после смывания можно выполнить, например, спектрофотометрическим, флуориметрическим, атомно-абсорбционным методами. Предел обнаружения дается в виде абсолютного количества в слое, реже в виде количества, 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%.

Т а б л и ц а 8.7. Величины R_f некоторых двухосновных карбоновых кислот и оксикислот

Кислота	<i>n</i> -Пропанол-конц. аммиак (6:4)	<i>n</i> -Бутилацетат, насыщенный водой	Тетрахлорметан—уксусная кислота (50:1)
Щавелевая	—	0,18	—
Малоновая	0,23	0,25	—
Янтарная	0,30	0,31	0,02
Глутаровая	0,34	0,48	0,03
Адипиновая	0,39	0,63	0,09
Пимелиновая	—	0,77	0,24
Пробковая	0,49	0,87	0,42
Азелановая	0,58	0,80	0,66
Себаценовая	0,65	0,93	0,80
Гликолевая	0,39	0,13	—
Молочная	0,48	0,24	—
Глицериновая	0,38	—	—
Яблочная	0,19	0,06	—
Винная	0,15	0,01	—
Фумаровая	0,23	0,07	—
Малеиновая	0,21	0,34	—
Глиоксилевая	—	0,02	—

Современное состояние и перспективы. В настоящее время плоскостная хроматография, главным образом ТСХ, интенсивно развивается. Представляется важным развитие радиальной тонкослойной хроматографии: растворитель с регулируемой скоростью подается в центр пластины, заставляя зоны перемещаться от центра к периферии. Оказалось, что 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 ЖХ), через которую непрерывно проходит поток подвижной фазы; после детектирования дается качественная и количественная оценки результатов анализа в тонком слое сорбента.

Создан экспрессный ультрачувствительный вариант ТСХ, названный микротонкослойной хроматографией. Его основные преимущества — уменьшение времени анализа, минимальное размывание пятен, максимальная чувствительность — обусловлены использованием сорбентов зернением 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 см. табл. 8.6. Этим методом можно определять следовые количества токсичных элементов в воде, отходах, а потому он с успехом используется при анализе объектов окружающей среды.

Создан ТСХ-анализатор, позволяющий после разделения автоматически извлекать компоненты прямо из слоя сорбента на пластинке для последующего определения. Этот компактный прибор выпускается промышленностью для массовых анализов. Начиная использовать ЭВМ в сложной детектирующей системе, а также изменение температуры вдоль хроматографической пластины, градиентное элюирование в процессе разделения и т. д. Применение компьютеров позволяет создать экспрессный и высокоточный методы высокоэффективной ТСХ (ВЭТСХ), полностью автоматизировать процесс детектирования с использованием специально составленных программ. Так, с помощью автоматизированного прибора для ТСХ удалось одновременно проявить 32 вещества на пластине размером 10×10 см (метод микроТСХ). ТСХ широко используют для идентификации компонентов лекарств, биохимических препаратов, неорганических веществ.

Таким образом, БХ и ТСХ — простые хроматографические методы для разделения не слишком сложных смесей. В более сложных случаях становятся очевидными ограничения этих методов и тогда используют метод ВЭЖХ. Тем не менее набор инструментов для ТСХ должен входить в стандартное оборудование любой современной аналитической лаборатории.

8.9. Сверхкритическая флюидная хроматография

В методе сверхкритической флюидной хроматографии (СФХ) в качестве подвижной фазы используют вещества в сверхкритическом состоянии при высоких давлениях и температуре, так называемые флюиды. Это могут быть диоксид углерода, *n*-пентан, гексан, 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 применяют диоксид углерода, который легче перевести в сверхкритическое состояние, он нетоксичен, не воспламеняется, является дешевым продуктом.

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 и жидкие подвижные фазы в ВЭЖХ. В сверхкритических флюидах достаточно сильны межмолекулярные взаимодействия, они хорошо растворяют малолетучие органические вещества с большой молекулярной массой. Поэтому метод не требует предварительного перевода вещества в газовую фазу. Это позволяет определять методом СФХ термически лабильные вещества с низкой летучестью, например фармацевтические препараты. Возможно разделение хиральных соединений. Эти соединения можно анализировать также методом ВЭЖХ. Однако по экспрессности СФХ значительно превосходит высокоэффективную жидкостную хроматографию. Кроме того, поскольку чистота флюида во много раз больше чистоты любого растворителя, методом флюидной хроматографии получают более чистые фракции. В настоящее время метод СФХ активно развивается.

Свойства сверхкритических флюидов и удерживание сорбатов. Рассмотрим свойства сверхкритических флюидов, влияющие на параметры удерживания сорбатов. На фазовой диаграмме (рис. 8.42) выделены области, соответствующие твердому, жидкому, газообразному и сверхкритическому состоянию вещества. При температуре выше критической T_c при постоянном давлении происходит непрерывный переход жидкость — сверхкритический флюид, а при постоянной температуре по мере увеличения давления выше критического P_c происходит непрерывный переход газ — сверхкритический флюид. В области сверхкритического состояния смены фаз не происходит.



Рис. 8.42. Фазовая диаграмма диоксида углерода

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, методы газовой, жидкостной и сверхкритической флюидной хроматографии. Плотность сверхкритического флюида, его вязкость и 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.

Таблица 8.8. Критические температуры и давления некоторых флюидов

Флюид	T_c , °C	P_c , атм
Диоксид углерода	31,3	72,9
Закись азота	36,5	72,5
Аммиак	132,5	112,5
Пентан	196,6	33,3
Бутан	152,0	37,5
Ксеион	16,6	58,4

Таблица 8.9. Данные о плотности, вязкости и коэффициентах диффузии сорбатов в различных подвижных фазах

Подвижная фаза	Плотность, г/мл	Вязкость, Пз	Коэффициент диффузии, см ² /с
Газ	10^{-3}	$(0,5 - 3,5) \cdot 10^{-4}$	$0,01 - 1,0$
Сверхкритический флюид	0,2 - 0,9	$(0,2 - 1,0) \cdot 10^{-3}$	$(3,3 - 1,1) \cdot 10^{-4}$
Жидкость	0,8 - 1,0	$(0,3 - 2,4) \cdot 10^{-2}$	$(0,5 - 2,0) \cdot 10^{-5}$

Время анализа уменьшается в ряду ВЭЖХ > СФХ > ГХ в соответствии с возрастанием коэффициентов диффузии сорбатов в этом ряду (табл. 8.9). При этом плотность, вязкость и коэффициенты диффузии сорбатов в сверхкритических флюидах легко изменять, меняя давление на входе в колонку. В связи с этим при подаче подвижной фазы в СФХ необходимо контролировать давление в системе, а не скорость потока. Постепенно увеличивая плотность подвижной фазы, можно уменьшать удерживание сорбатов. Этот прием аналогичен программированию температуры в газовой хроматографии и градиентному элюированию в жидкостной. Однако в СФХ программирование только температуры (рис. 8.43) или только плотности (рис. 8.44) под-

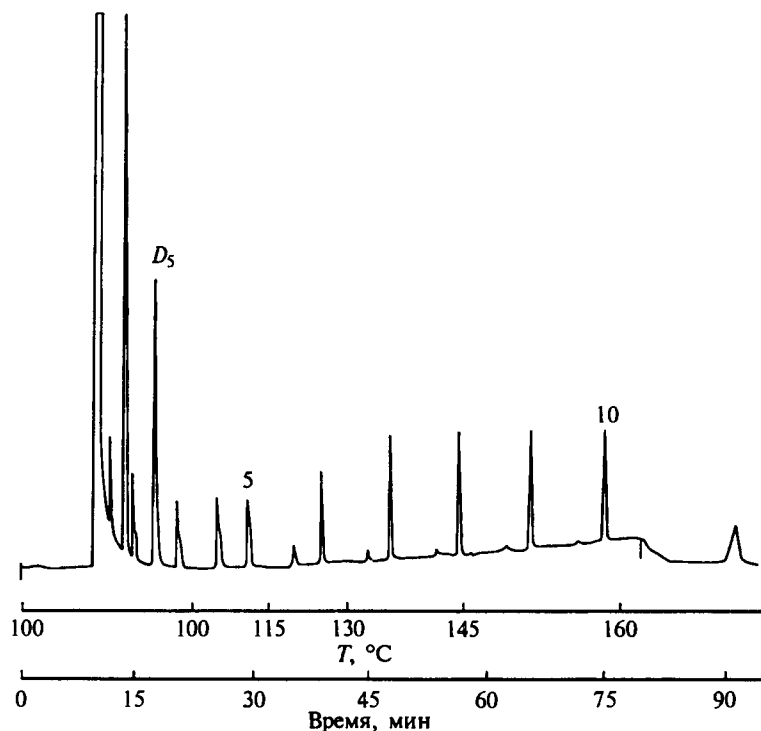


Рис. 8.43. Разделение диметилполисилоксанов при программировании температуры и постоянной плотности подвижной фазы: элюент CO_2 , 0,19 г/мл; колонки 10 м × 50 мкм; неподвижная фаза — диметилполисилоксан; детектор ПИД

вижной 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. 8.45). Для эффективного использования всех способов программирования необходимо знать зависимость хроматографических параметров от физических или технических параметров.

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.). Модифицированные подвижные фазы чаще применяют при ра-

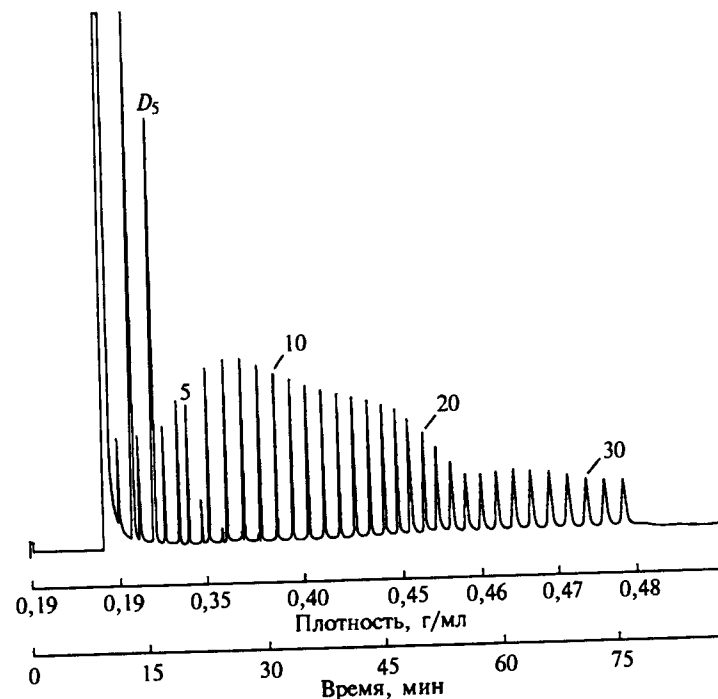


Рис. 8.44. Изотермическое разделение диметилполисилоксанов при программировании плотности подвижной фазы: элюент CO_2 ; температура 100 °C; колонка 10 м × 50 мкм; неподвижная фаза — диметилполисилоксан; детектор ПИД

боте 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 ВЭЖХ, 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.

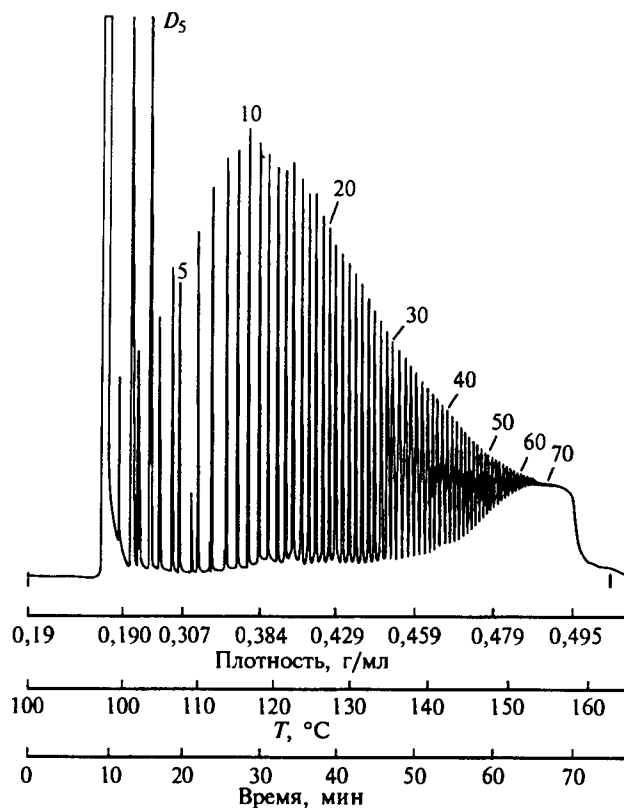


Рис. 8.45. Разделение диметилполисилоксанов при одновременном программировании плотности и температуры: элюент CO_2 ; колонка 10 м $\times$ 50 мкм; неподвижная фаза — диметилполисилоксан; детектор ПИД

Неподвижные фазы. В сверхкритической флюидной хроматографии большинство неподвижных фаз нельзя отнести ни к твердым телам, ни к жидкостям. 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.

При выборе подходящей неподвижной фазы руководствуются теми же правилами, что и в ГХ и ЖХ. Однако учитывают сильную растворяющую способность флюидов. Используют насадочные колонки, заполненные химически связанными неэкстрагируемыми неподвижными фазами, такими как химически мо-

дифицированные силикагели с октильными, октадецильными, аминопропильными, циано- и другими группами, применяемыми в ВЭЖХ. Помимо высокой эффективности такие колонки обеспечивают малый расход подвижной фазы, совместимы с рядом детекторов, допускают программирование давления.

В капиллярной СФХ разделение проводят на неподвижных фазах на основе силоксана, 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 хорошими коэффициентами диффузии сорбатов, а включение в их состав различных функциональных групп позволяет менять эффективность колонки и удерживание сорбатов. Низкие значения коэффициентов 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 диаметра (50—100 мкм) для СФХ более сложная операция, чем приготовление капиллярных колонок для ГХ с внутренним диаметром 200—500 мкм.

Следует отметить, что экспрессность СФХ на насадочных колонках значительно больше, чем на капиллярных. Скорость анализа нельзя увеличить, увеличивая линейную скорость потока.

Таким образом, в отличие от газовой и жидкостной хроматографии, чтобы добиться хорошей селективности и высокой эффективности колонки в СФХ, можно изменять четыре параметра (температуру, давление, неподвижную и подвижную фазы). В газовой хроматографии изменяют температуру и неподвижную фазу, а в жидкостной — подвижную и неподвижную фазы.

Особенности сверхкритических флюидных хроматографов. Особенности аппаратуры в СФХ связаны с необходимостью в процессе хроматографирования поддерживать в системе давление и температуру выше критических параметров. Так, принципиальное различие систем для СФХ и ВЭЖХ состоит в том, что в первой имеется стабилизатор давления, поддерживающий давление в системе на уровне выше критического давления флюида. Давление в СФХ 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. Указанный хроматограф позволяет работать с микронасадочными и капиллярными колонками. Чаще используют капиллярные колонки длиной 10—15 м, спектрофотометрический, термодетекторный и масс-спектрометрический детекторы.

8.10. Капиллярный зонный электрофорез

Вообще говоря, электрофорез — не хроматографический метод, но капиллярные электросепарационные методы дополняют ВЭЖХ. Они относятся к зональным методам, основанным на миграции веществ из узких зон. В электрофорезе дифференциальная миграция веществ 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 проводят в 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 (КЗЭ) используют при исследовании сложных смесей водорастворимых неорганических и органических соединений, аминокислот, протеинов, олигонуклеинов, фармпрепаратов, ДНК, хромосом, т. е. метод применим практически в тех же областях науки и техники, что и ВЭЖХ.

Иногда ВЭЖХ и капиллярный зонный электрофорез рассматривают как смежные методы. Однако по эффективности разделения КЗЭ значительно превосходит ВЭЖХ, поскольку на разделение в капилляре под действием электрического поля влияние диффузионных, сорбционных и других процессов, приводящих к размыванию, мало. Преимущества КЗЭ по сравнению с ВЭЖХ связаны не только с большей эффективностью (до $1,5 \cdot 10^7$ тт), малым расходом реактивов и экспрессностью, но и простотой аппаратного оформления.

Аппаратурное оформление. Получение электрофореграммы

При капиллярном зонном электрофоре разделение происходит в термостатированном (10—50 °С) гибком кварцевом капилляре с внешним полиимидным покрытием под действием электрического поля (рис. 8.46). Длина капилляра обычно 30—100 см, внутренний диаметр 50—75 мкм, внешний — 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 напряжения (до 30 кВ), устройство для ввода пробы (~2 нл) в капилляр. Как правило, детектирование осуществляют непосредственно в капилляре. Большинство приборов оснащено фотометрическими детекторами, аналогичными детекторам для ВЭЖХ, хотя возможно использование люминесцентного, кондук-

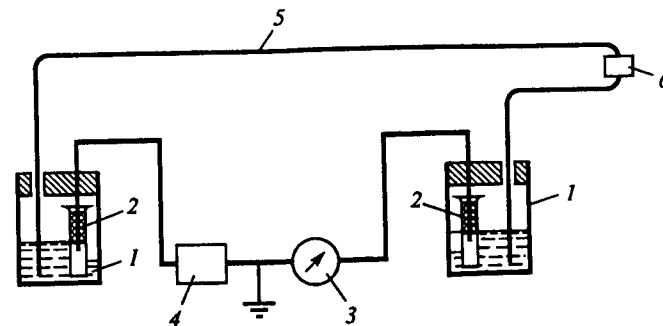


Рис. 8.46. Схема прибора капиллярного электрофореза:
1 — сосуды с платиновыми электродами 2; 3 — амперметр; 4 — источник высокого напряжения; 5 — гибкий кварцевый капилляр; 6 — зона детектирования

тометрического и других детекторов. В зоне детектирования компонентов имеется прозрачное для УФ 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 (электролит), 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 ведущий электролит вводят катионы ароматических аминов (протонированный бензимидазол), а для косвенного детектирования анионов — хромат-ионы. Аналогичные способы детектирования в ВЭЖХ описаны в разд. 8.5.2.

Таким образом получают электрофореграмму, которая как и хроматограмма, используется для идентификации и количественного определения компонентов смеси. Качественной характеристикой является время миграции, количественной — высота или площадь пика. Время получения электрофореграммы составляет от десятков секунд до десятков минут.

Миграция ионов и массоперенос в условиях КЗЭ

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.

1. При наложении электрического поля возникает электромиграция катионов пробы к катоду, а 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 см, пройденное частицей за одну секунду 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 на их движение влияет сразу несколько 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.

2. Как возникает в капилляре электроосмотический поток? Поверхность кварцевого капилляра, контактирующего с электролитом, при $pH > 2,5$ заряжена отрицательно за счет диссоциации поверхностных силанольных групп ($K_a = 4 \cdot 10^{-3}$). Это приводит к образованию в капилляре двойного электрического слоя, диффузная часть которого подвижна. Расчетами показано, что фактически это вся жидкость, заполняющая капилляр. При наложении электрического поля катионы диффузной части двойного электрического слоя вместе со всей массой жидкости в капилляре перемещаются к катоду. Возникает электроосмотический поток, скорость которого зависит от pH и концентрации электролита. Чем больше pH и меньше концентрация буферного раствора, тем больше скорость ЭОП.

Электроосмотический поток осуществляет пассивный перенос частиц. Обычно скорость ЭОП 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 и с равной плотностью поверхностного заряда в условиях КЗЭ имеют одинаковую электрофоретическую подвижность (μ_{ϕ}).

В условиях конкретного эксперимента $\mu_{\phi} = l/E\tau$, где l — расстояние, на которое переместился компонент; τ — продолжительность миграции. Расстояние между зонами двух мигрантов Δl пропорционально разности их электрофоретических подвижностей, E и τ : $\Delta l = \Delta\mu_{\phi}E\tau$.

В капилляре на электрофоретическую подвижность частицы оказывают влияние ее параметры (знак, величина заряда, размер, форма) и параметры буферного электролита (состав, ионная сила, pH , вязкость, температура).

Истинное перемещение мигранта l складывается из экспериментально зафиксированного расстояния $l_{\text{эксп}}$ и расстояния $l_{\text{осм}}$, пройденного вместе с осмотическим потоком: $l = l_{\text{эксп}} \mp l_{\text{осм}}$. 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 E , тем быстрее будут перемещаться ионы. Для разделения двух компонентов необходимо, чтобы Δl было больше 3σ , 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 положительна (анод), то при введении пробы анализируемой смеси ЭОП будет переносить ее к катоду. Катионные компоненты пробы, отличающиеся от компонентов ведущего электролита, будут обгонять ЭОП и в соответствии со своей электрофоретической подвижностью в разное время достигать катодного выхода из капилляра, вблизи которого установлен детектор.

Нейтральные компоненты пробы будут перемещаться пассивно только с ЭОП. Они также детектируются и на электрофореграмме им соответствует системный пик.

Поведение анионов зависит от соотношения скоростей ЭОП и электромиграции анионов. Только в том случае, если скорость миграции аниона меньше скорости ЭОП, он может быть зафиксирован на электрофореграмме после выхода катионов и системного пика. Если скорость электромиграции аниона больше скорости ЭОП, то он не достигает детектора. Схема разделения частиц представлена на рис.8.47.

Разделение анионов. Чтобы методом КЗЭ разделить и определить различные анионы, изменяют полярность прикладываемого напряжения и модифицируют поверхность кварцевого капилляра катионным поверхностно-активным веществом или полимером, вводя его в буферный раствор. Катион-модификатор сорбируется на поверхности капилляра, поверхность приобретает положительный заряд. Таким образом, первый слой двойного электрического слоя становится положительным, а второй, в том числе его диф-

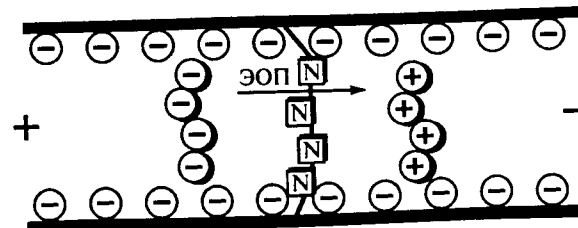


Рис. 8.47. Схема разделения частиц методом КЗЭ

фузная часть — отрицательным. ЭОП движется от входной части капилляра к зоне детектирования. Быстрее, чем ЭОП, к этой зоне мигрируют анионы, происходит их 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 КЗЭ состоит в том, что в буферный электролит вводят анионное поверхностно-активное вещество (АПАВ), концентрация которого превышает критическую концентрацию мицеллообразования. В этом случае АПАВ 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 положительна, в противоположном направлении — от анода к катоду — ЭОП 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 КЗЭ

Подвижность сферических частиц в электрическом поле описывается формулой Стокса:

$$\mu = \frac{ZeE}{6\pi r\eta},$$

где e — заряд электрона; Z — число элементарных зарядов; E — градиент потенциала; r — радиус частицы; η — коэффициент вязкости среды.

Коэффициент селективности для электромиграционного метода равен отношению подвижностей разделяемых ионов:

$$\alpha = \mu_i / \mu_j = \frac{Z_i r_j}{Z_j r_i}.$$

Учитывая небольшой диапазон изменения Z и незначительные различия в радиусах ионов, электромиграционный метод разделения не должен обладать высокой селективностью.

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, изменяя или подбирая pH, вводя с ведущим электролитом подходящие для образования комплексных соединений лиганды и др. Так, от pH зависит степень ионизации молекул слабых кислот и оснований, при некоторых pH 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 зависит от их устойчивости в условиях эксперимента. Поэтому изменяя pH и концентрацию буферного раствора, природу лиганда, можно влиять на электрофоретическую подвижность частиц. Аналогичные приемы используют в хроматографических методах. Увеличение концентрации буферного раствора, уменьшая подвижность частиц, позволяет улучшить разделение. С ростом напряжения уменьшается время анализа, увеличивается 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 соотношение концентраций разделяемых компонентов меняется в α раз.

Современные приборы капиллярного электрофореза обеспечивают воспроизводимость параметров, равную 0,2—0,5% для времени миграции и 1—3% для сигнала детектора. Для получения воспроизводимых результатов во время разделения необходимо поддерживать постоянную скорость потока и температуру капилляра. Повышение температуры на 1 °C приводит к увеличению подвижности примерно на 2%. Кроме того рекомендуется 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. В первом случае на входной конец капилляра, погруженный в сосуд с анализируемым раствором, и выходной, погруженный в раствор электролита, на некоторое время подают высокое напряжение. Величину напряжения и время подбирают экспериментально. Возникающий ЭОП втягивает пробу в капилляр. При этом ионы разного заряда движутся со скоростью большей или меньшей электроосмотической, а нейтральные молекулы со скоростью элек-

троосмотического потока. Если электроосмотический поток отсутствует или подавлен, например, при использовании модифицированных капилляров или высокой ионной силы буферного раствора, то при наложении высокого напряжения на определенное время ионы пробы 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% от длины капилляра, т. е. несколько миллиметров (или по объему от 1 до 50 нл). В некоторых случаях при вводе пробы используют специальные приемы для концентрирования ионов анализируемого раствора в сотни раз, что повышает чувствительность определения.

Вопросы

1. В чем преимущества элюентной хроматографии перед фронтальной и вытеснительной?
2. Почему предпочитают использовать величину исправленного объема удерживания, а не удерживаемого объема?
3. Какие величины характеризуют эффективность хроматографической колонки? Как ее повысить?
4. Как оценивают эффективность разделения в хроматографии?
5. Почему выражение $V'_R = DV_s$ считают основным уравнением хроматографии?
6. Какие числовые значения может принимать величина H ? Каково теоретическое минимальное значение?
7. Объясните, почему при больших объемах элюирования хроматографические пики получаются низкими и широкими.
8. Найдите длину хроматографической колонки, если $H = 0,1$ мм, а $N = 10000$.
9. Как влияет скорость потока на эффективность хроматографической колонки?
10. Постройте график зависимости величины H от скорости потока в газовой и жидкостной хроматографии.
11. Предложите практические рекомендации для успешного разделения двух веществ исходя из теории теоретических тарелок, кинетической теории и основного уравнения хроматографии $V'_R = DV_s$.
12. Почему нежелательны слишком высокие и очень низкие значения коэффициентов распределения?
13. Площадь перекрытия пиков двух веществ с равными концентрациями при $R_s = 1,0$ составляет ~2% от их общей площади; при каком значении R_s перекрытие уменьшится до ~0,1%?
14. В каких случаях можно добиться удовлетворительного разделения двух веществ, если $\alpha \leq 1,1$ или $-\alpha \geq 5$?
15. Какие хроматографические условия надо менять, чтобы уменьшить вклад в величину H трех составляющих уравнения Ван-Деемтера?

16. Какие хроматографические параметры можно использовать для идентификации компонентов смеси?
17. Укажите возможности и ограничения разных количественных методов хроматографического анализа.
18. Назовите источники систематических погрешностей при хроматографических определениях.
19. Какие вещества обычно служат образцами сравнения при определении индекса Ковача?
20. Почему результаты идентификации веществ более надежны, если использовать индексы удерживания, а не удерживаемый объем?
21. При анализе смеси из 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 и какие данные должны быть в подписях к ним?
22. Что такое градиентное элюирование, какое оно дает преимущество?
23. Предложите условия разделения n -углеводородов и ароматических соединений методом газожидкостной хроматографии. Какие неподвижные фазы и максимальные рабочие температуры нужно рекомендовать?
24. Как вы относитесь к следующему утверждению: газожидкостная хроматография — один из лучших хроматографических методов анализа неорганических веществ? Ответ поясните.
25. Какой детектор вы выбрали бы при анализе объектов окружающей среды на содержание пестицидов? Укажите условия приготовления образца и проведения газохроматографического разделения.
26. Какова роль основных узлов в газовом и жидкостном хроматографах высокого давления? Что общего и каковы принципиальные отличия?
27. Сравните роль подвижных фаз в газожидкостной и жидкостной хроматографии.
28. Какова роль полярности подвижной фазы при разделении органических соединений, например при разделении изомеров бензола?
29. Какой вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии вы выбрали бы при разделении аминов, спиртов, n -углеводородов; нормально- или обращенно-фазовый? Предложите схему хроматографического разделения.
30. Предложите условия хроматографического разделения смесей: 1) аминокислот; 2) Al(III), Co(II), Fe(III), Cu(II); 3) Na^+ , K^+ и Ca^{2+} методами ионообменной и ионной хроматографии.
31. В чем разница между химически модифицированными и динамически модифицированными сорбентами? Роль модификаторов? Приведите примеры.
32. Какими детекторами надо пользоваться в ионообменной, ионной и ион-парной хроматографии при разделении органических и неорганических веществ?
33. Что такое программирование температуры, почему оно позволяет улучшать разделение?
34. Какова последовательность элюирования C_6H_{14} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ и $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ с временем удерживания 14,0; 12,5; 10,8 с в условиях высокоэффективной жидкостной хроматографии с нормальными и обращенными стационарными фазами?

35. Каковы преимущества двухмерной хроматографии перед простой одномерной бумажной или ТСХ?
36. Как идентифицировать пятна органических соединений в методе ТСХ?
37. Как выполняют количественный анализ в методе ТСХ?
38. Назовите перспективные хроматографические методы. Каковы пути их развития?
39. В чем общность хроматографических и электросепарационных методов анализа?
40. Как возникает электроосмотический поток в капилляре? Какова его скорость и роль в переносе нейтральных и заряженных частиц?
41. Что такое электрофоретическая подвижность? От каких факторов и как она зависит?
42. Как происходит массоперенос в условиях капиллярного зонного электрофореза?
43. Какие условия и почему необходимо поддерживать постоянными в процессе капиллярного зонного электрофореза?
44. Что можно сказать о селективности и эффективности капиллярного зонного электрофореза?
45. Какие проблемы можно решить с использованием метода КЗЭ?

Литература

- Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х томах/ Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера. —М.: Мир, 2004.
- Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. —М.: Дрофа, 2002.
- Куице У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. —М.: Мир, 1997.
- Отто М. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. — М.: Техносфера, 2003.
- Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1, 2. —М.: Мир, 1979.
- Яисон Э. Ю. Теоретические основы аналитической химии. —М.: Высшая школа, 1987.

Глава 1

- Золотов Ю. А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. —М.: Наука, 1992.
- Сабадвари Ф., Робинсон А. История аналитической химии. —М.: Мир, 1984.

Глава 2

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

Глава 3

- Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. —М.: Мир, 1987.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. —М.: Химия, 1984.
- Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. —М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003.

Глава 4

- Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. —М.: Изд-во МГУ, 1993.
- Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. — М.: Мир, 1984.
- Эмануэль Н. М., Киорре Д. Г. Курс химической кинетики. —М.: Высшая школа, 1984.

Глава 5

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

Глава 6

- Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. —М.: Мир, 1975.
- Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. —М.: Мир, 1979.
- Пилипенко А. Т., Пилипенко Л. А., Зубеико А. И. Органические реагенты в неорганическом анализе. —Киев.: Наукова думка, 1994.
- Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. —М.: Мир, 1975.
- Хольцбехер З. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. —М.: Мир, 1979.

Глава 7

- Золотов Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе. —М.: Изд-во МГУ, 1988.
- Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. —М.: Наука 1988.
- Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. —М.: Химия, 1986.
- Москвин Л. Н., Царицына Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. —Л.: Химия, 1991.
- Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. —М.: Наука, 1984.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифте Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 кн. —М.: Химия, 1978.

Глава 8

- Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д. Хроматография неорганических соединений. —М.: Высшая школа, 1986.
- Волынец М. П. Количественная тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. —М.: Наука, 1993.
- Количественный анализ хроматографическими методами/Под ред. Э. Кэц. —М.: Химия, 1990.
- Руденко Б. А., Руденко Г. И. Высокоэффективные хроматографические процессы. В 2-х томах. —М.: Наука, 2003.
- Руководство по капиллярному электрофорезу/ Под ред. А. М. Волощука, Научный совет по хроматографии. —М.: Наука, 1996.
- Сверхкритическая флюидная хроматография/ Под ред. Р. Смита. —М.: Мир, 1991.
- Столяров Б. В. и др. Практическая газовая и жидкостная хроматография. —С.-Пб.: изд-во С.-Петербургского университета, 1998.
- Сумина Е. Г., Штыков С. Н., Тюрина Н. В. Тонкослойная хроматография. Теоретические основы и практическое применение. —Саратов: изд-во Саратовского университета, 2002.
- Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. —М.: Мир, 1989.
- Шатц В. Д., Сахартова О. В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. —Рига: Зинатне, 1988.
- Шпигун О. А., Золотов Ю. А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. —М.: Изд-во МГУ, 1990.

Предметный указатель

- Автопротолиз 119
- Адсорбенты неполярные 303
- полярные 303
 - щеточные 313
- Адсорбция физическая 236
- Активность 100
- Актор 93
- Акцептор 93
- Анализ вещественный 10
- дистанционный 32
 - изотопный 10
 - качественный 9
 - количественный 9
 - локальный 32
 - молекулярный 10
 - стандартного образца 41
 - структурно-групповой 10
 - фазовый 10
 - химический 9
 - элементный 10
- Аналитическая служба 8
- Аналитический сигнал 33
- Антиауксохромные группы 162
- Ауксохромные группы 162
- Буферные растворы 129
- емкость 132
 - расчет pH 130
 - свойства 131
- Влияние на растворимость осадка ионной силы 198
- конкурирующих реакций 196
 - модификации осадка 199
 - одноименного иона 193
 - размеров частиц осадка 200
 - растворителя 198
 - температуры 198
- Влияние на скорость реакций
- катализатора 89
 - концентрации реагентов 87
 - температуры 89
- Вода адсорбированная 69
- конституционная 69
 - кристаллизационная 69
 - окклюдирующая 69
- Возгонка 255
- Воспроизводимость 38
- Время удерживания исправленное 266
- Высушивание образца 69
- Демаскирование 205
- Дентатность 138
- Детектор кондуктометрический 316, 327
- основные характеристики 280
 - пламенно-ионизационный 300
 - по теплопроводности 299
 - фотометрический 327
 - электронного захвата 300
- Диаграмма концентрационно-логарифмическая 112
- распределительная 100
- Диализ 258
- Диапазон определяемых содержаний 56
- верхняя граница 57
 - нижняя граница 57
- Дисперсия 46
- Дистилляция 251
- в высоком вакууме 253
 - молекулярная 253
- Дифференциальный рефрактометр 326
- Диффузия вихревая 273
- молекулярная 274
- Доверительный интервал 52
- Закон нормального распределения 45
- Зонная плавка 256
- Избирательность 29
- Изотерма сорбции 269
- Индекс маскирования 205
- удерживания Ковача 284
- Индуктор 93
- Ион лиата, лиония 119
- Ионообменники 310

Ионообменное равновесие, константа 314

Катализатор 89

Коллектор 211

Комплексы внутрикомплексные 140

- внешнесферные 141

- внутрисферные 139

- инертные 148

- лабильные 148

- моноядерные 141

- однороднолигандные 139

- полиядерные 141

- свойства 156

- смешанолигандные 139

Константа ассоциации 146

- кислотности 121

- основности 121

- равновесия реальная 84, 105

- - термодинамическая 104

- - условная 105

- распределения 215

- устойчивости 143

- - общая 144

- - ступенчатая 144

- экстракции 219

Концентрация массовая 25

- молярная 25

- объемная 25

Концентрирование абсолютное 206

- групповое 206

- индивидуальное 206

- относительное 206

Координационное число 138

- - максимальное 138

- - характеристическое 138

Коэффициент активности 100

- диффузии 274

- емкости 268

- концентрирования 209

- конкурирующей реакции 104

- разделения 208

- распределения 208, 267

- разрешения 278

- селективности 277, 315

- удерживания 267

- чувствительности 36

Кристаллизация направленная 256

Летучесть относительная 251

Лиганды 138

Маскирование 204

Маскирующие вещества 204

Метод 9, 24

- градуировочного графика 34

- добавок 34

- наименьших квадратов 35

- ограничивающих растворов 34

- расчета хроматограмм 287

- - внешнего стандарта 288

- - внутреннего стандарта 289

- - нормировки 287

- стандартов 34

Методика 9

Методы диффузионные 257

Минерализация мокрая 254

- сухая 254

Моль 24

Молярная доля 104

Молярная масса эквивалента 27

Объем удерживаемый, исправленный 266

Опыт контрольный 34

Отгонка 253

Отклонение относительное стандартное 49

- стандартное 49

Пара сопряженная кислотно-основная 118

- - окислительно-восстановительная 173

Погрешность абсолютная 37

- относительная 37

- промах 37

- систематическая 37

- случайная 44

Подвижность электрофоретическая 344

Потенциал стандартный 178

- формальный 179

Поток электроосмотический 344

Правило циклов 138

Правильность 39

Проба анализируемая 60

- генеральная 60

- гомогенизация 65

- лабораторная 60

- отбор газов, жидкостей, твердых веществ 61, 62, 64

- перемешивание 68

- подготовка к анализу 61

- сокращение 66

- усреднение 66

- хранение 66

Пробирная плавка 258

Произведение растворимости реальное 189

- - термодинамическое 189

- - условное 189

Равновесие кислотно-основное 116

- окислительно-восстановительное 116

- ступенчатое 86

- химическое 83

Разбавитель 214

Разложение образца пиролизом 75

- - спеканием 79

- - сплавлением 77

- - сухим озолением 76

Разрешение пиков 278

Рандомизация 44

Распределение Стьюдента 48

- Фишера 54

Раствор идеальный 83

Растворение образца в автоклавах 74

- - кислотах 72

- - щелочах 74

Растворимость ионная 190

- молекулярная 191

Растворители амфипротные 119

- апротонные 119

- протофильные 119

Реакция автокаталитическая 89

- быстрая 91

- индуцированная 93

- - сопряженная 93

- - цепная 93

- комплементарная 92

- конкурирующая 104

- медленная 91

- механизм 92

- некомплементарная 92

- скорость 87

- термодинамика 82

Релятивизация 44

Резекстракция 214

Седиментация 258

Селективность 29

- ионного обмена 311

Совокупность выборочная, генеральная 44

Сольватация 97

Сопротивление массопереносу 274

Специфичность 29

Стандартный образец 41

Степень извлечения 216

Сублимация 255

Сушка лиофильная 254

Теория кислот и оснований Брёнстеда—

Лоури 118

- - - Льюиса 117

- - - Усановича 117

- теоретических тарелок 270

Термодиффузия 257

Типы экстрагирующихся соединений 224

Трансфузия 257

Ультрацентрифугирование 258

Уравнение Брунауэра—Эмметта—Теллера 236

- Ван-Деемтера 273

- Гендерсона—Хассельбаха 130

- Геири 236

- Дебая—Хюккеля 101

- кинетическое 87

- Клаузиуса—Клапейрона 252

- Лэнгмюра 236

- материального баланса 103

- Нернста 178

- Фрейндлиха 236

- электронейтральности 103

Уровень значимости 50

Фаза неподвижная 260

- подвижная 260

Фактор индукции 93

Фильтрация 257

Флюид 335

Формы хроматографического пика 269

Функция образования 108
Функционально-аналитические группировки 164

Хелат 140
Хелатный цикл 140
Хемосорбция 237
Хроматограмма 263
- анализ и методы расчета 287
- внешняя 264
- внутренняя 264
- способы получения 263
Хроматография 260
- адсорбционно-комплексобразовательная 263
- вытеснительная 265
- газовая 262, 290
- - пиролизная 297
- - реакционная 297
- - сверхкритическая флюидная 335
- жидкостная 262
- - ионная 316
- - ион-парная 317
- - колоночная 263
- - лигандообменная 319
- - механизм удерживания 306
- - нормально-фазовая 302
- - обращенно-фазовая 302
- - плоскостная 328
- - распределительная 307
- - эксклюзионная 319
- колоночная 263
- плоскостная 263
- элюентная 263
- фронтальная 264
Хромофорные группы 162

Цементация 249

Число степеней свободы 49
Чувствительность 28

Эквивалент 26
Эквивалентности фактор 26
Экстрагент 214
- кислотный 223
- нейтральный 223
- основной 223
Экстракт 214
Экстракция 213
- непрерывная 230
- периодическая 229
- противоточная 230
Электролиз 258
Электрофорез 250, 343
- зонный 342
Элюат 263
Элюент 263
Элюирование градиентное 265
- изократическое 265
Элюотропный ряд 305
Энергия внешняя 81
- внутренняя 81
- свободная 82
- связанная 82
Энтальпия 81
Энтропия 82
Эффект макроциклический 140
- растворителя дифференцирующий 123
- - нивелирующий 123
- стерический 154
- хелатный 151
Эффективность колонки 270

Оглавление

Предисловие	6
Глава 1. Введение	7
1.1. Общие замечания	7
1.2. Аналитическая химия как наука	8
1.2.1. Структура современной аналитической химии	9
1.2.2. Методы аналитической химии	11
1.3. Аналитическая служба. Значение и области использования химического анализа	12
1.4. Методологические аспекты аналитической химии	14
1.5. Краткий исторический очерк	16
Глава 2. Метрологические основы аналитической химии	24
2.1. Единицы количества вещества и способы выражения концентраций	24
2.2. Выбор метода анализа	27
2.3. Аналитический сигнал. Измерение	33
2.4. Погрешности химического анализа. Обработка результатов измерений	37
2.4.1. Систематические погрешности	39
2.4.2. Случайные погрешности	44
2.5. Предел обнаружения. Диапазон определяемых содержаний	56
Вопросы	58
Глава 3. Отбор и подготовка пробы к анализу	60
3.1. Отбор пробы	60
3.2. Подготовка пробы к анализу	68
Вопросы	79
Глава 4. Термодинамика и кинетика химических реакций и процессов	80
4.1. Термодинамика процессов и реакций	80
4.1.1. Термодинамические функции состояния	81
4.1.2. Химическое равновесие	83
4.2. Скорость реакций	86
Вопросы	95
Глава 5. Химическое равновесие в реальных системах	97
5.1. Факторы, влияющие на равновесие в реальных системах	97
5.2. Сольватационные эффекты	98
5.3. Учет электростатических взаимодействий. Коэффициенты активности	100
5.4. Учет химических взаимодействий	103

5.5. Термодинамическая и концентрационные (реальные и условные) константы равновесий	104
5.6. Общий подход к расчетам равновесных составов химических систем	106
5.7. Графическое описание равновесий	110
Вопросы	114
Глава 6. Основные типы химических реакций, используемых в аналитической химии	116
6.1. Кислотно-основное равновесие	116
6.1.1. Протолитическая теория	118
6.1.2. Сила кислот и оснований	120
6.1.3. Нивелирующий и дифференцирующий эффекты растворителей	122
6.1.4. Расчет pH	124
6.1.5. Буферные растворы	129
6.1.6. Взаимодействие кислоты и оснований	136
6.2. Комплексообразование	137
6.2.1. Основные понятия	137
6.2.2. Типы комплексов	139
6.2.3. Равновесия реакций комплексообразования	143
6.2.4. Скорость реакций комплексообразования	147
6.2.5. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов	149
6.2.6. Некоторые аналитически важные свойства комплексов	156
6.2.7. Органические реагенты	160
6.3. Окислительно-восстановительное равновесие	174
6.3.1. Оценка окислительно-восстановительной способности	174
6.3.2. Уравнение Нерста	178
6.3.3. Влияние химических взаимодействий на потенциал	181
6.3.4. Константы равновесия окислительно-восстановительных реакций	185
6.3.5. Механизм окислительно-восстановительных реакций	186
6.4. Равновесие в системе осадок—раствор	188
6.4.1. Произведение растворимости	188
6.4.2. Растворимость	189
6.4.3. Факторы, влияющие на растворимость	193
Вопросы	200
Глава 7. Методы маскирования, разделения и концентрирования	204
7.1. Маскирование	204
7.2. Разделение и концентрирование	206
7.3. Количественные характеристики разделения и концентрирования	208
7.4. Осаждение и соосаждение	209
7.5. Экстракция	213
7.5.1. Основные законы и количественные характеристики	215
7.5.2. Скорость экстракции	220
7.5.3. Классификация экстракционных процессов	222
7.5.4. Практическое использование экстракции	232
7.6. Сорбция	235

7.6.1. Механизмы сорбции	235
7.6.2. Активные угли	238
7.6.3. Ионообменники и хелатообразующие сорбенты на органической матрице	239
7.6.4. Кремнеземы и химически модифицированные кремнеземы	245
7.6.5. Неорганические сорбенты	247
7.7. Электрохимические методы разделения	248
7.8. Методы испарения	251
7.9. Управляемая кристаллизация	256
7.10. Другие методы разделения и концентрирования	257
Вопросы	258
Глава 8. Хроматографические методы	260
8.1. Классификация хроматографических методов	262
8.2. Способы получения хроматограмм	263
8.3. Хроматографические параметры	265
8.4. Теория хроматографического разделения	269
8.4.1. Теория теоретических тарелок	270
8.4.2. Кинетическая теория хроматографии	272
8.4.3. Оценка размытия хроматографической полосы	276
8.4.4. Селективность и разрешение	277
8.5. Аппаратура и обработка хроматограмм	280
8.5.1. Схема хроматографа	280
8.5.2. Общие сведения о детекторах	280
8.5.3. Анализ и методы расчета хроматограмм	283
8.5.4. Достоверность результатов и источники погрешностей	290
8.6. Газовая хроматография	290
8.6.1. Газотвердофазная хроматография	291
8.6.2. Газожидкостная хроматография	293
8.6.3. Области применения газовой хроматографии	296
8.6.4. Особенности газовых хроматографов	298
8.7. Жидкостная колоночная хроматография	301
8.7.1. Адсорбционная хроматография	302
8.7.2. Распределительная хроматография	307
8.7.3. Жидкостная хроматография со свободной неподвижной фазой	308
8.7.4. Ионообменная, ионная, ион-парная хроматография	309
8.7.5. Эксклюзионная хроматография	319
8.7.6. Применение ВЭЖХ	323
8.7.7. Особенности жидкостных хроматографов	325
8.8. Плоскостная хроматография	328
8.9. Сверхкритическая флюидная хроматография	335
8.10. Капиллярный зонный электрофорез	342
Вопросы	348
Литература	351
Предметный указатель	353

Учебное издание

Большова Таисия Александровна, **Брыкина** Галина Демьяновна,
Гармаш Андрей Викторович, **Долманова** Инга Федоровна,
Дорохова Евгения Николаевна, **Золотов** Юрий Александрович,
Иванов Вадим Михайлович, **Фадеева** Валентина Ивановна,
Шпигун Олег Алексеевич

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В 2 кн. Книга 1.

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Редактор *Т.С. Костян*
Художественный редактор *А.Ю. Войткевич*
Технический редактор *Л.А. Овчинникова*
Компьютерный набор и верстка *С.Ч. Соколовский*
Корректор *Г.Н. Кондратенко*

Художественное оформление серии выполнено
Издательством Московского университета
и издательством «Проспект» по заказу Московского университета

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.01.
Изд. № РЕНТ-11. Подп. в печать 17.08.04. Формат 60×88¹/₁₆.
Бум. офсетная. Гарнитура «Пресс-Роман». Печать офсетная.
Объем 22,05 усл. печ. л. 22,55 усл. кр.-отт.
Тираж 8 000 экз. Заказ № 4313.

ФГУП «Издательство «Высшая школа»
127994, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.
Тел.: (095) 200-04-56
<http://www.v-shkola.ru> E-mail: info@v-shkola.ru

Отдел реализации: (095) 200-07-69, 200-59-39, факс: (095) 200-03-01.
E-mail: sales@v-shkola.ru

Отпечатано на ФГУП ордена «Знак Почета»
Смоленская областная типография им. В.И. Смирнова.
214000, г. Смоленск, пр-т им. Ю. Гагарина, 2.