
СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	9
Часть I. Общие теоретические основы аналитической химии	13
Глава 1. Введение в аналитическую химию.....	14
1.1. Классификация методов анализа. Основные термины аналитической химии.....	14
1.2. Значение аналитической химии.....	17
1.3. Роль химических методов анализа в подготовке химика-технолога.....	19
Литература.....	20
Глава 2. Химические равновесия.....	22
2.1. Константы равновесия	22
2.2. Протолитические равновесия.....	25
2.2.1. Водные растворы сильных и слабых протолитов	26
2.2.2. Буферные растворы	30
2.2.3. Неводные растворители	34
2.3. Реакции комплексообразования	40
2.3.1. Основные понятия	41
2.3.2. Равновесия в растворах комплексов	43
2.3.3. Устойчивость комплексов	44
2.3.4. Примеры использования комплексов в аналитической химии.....	48
2.4. Окислительно-восстановительные равновесия.....	51
2.5. Гетерогенные равновесия	55
Литература.....	57
Глава 3. Органические аналитические реагенты	59
3.1. Функционально-аналитические группировки и аналитико-активные группы	59
3.2. Реакции осаждения.....	63
3.3. Реакции образования окрашенных комплексов.....	64
3.4. Другие типы реакций.....	65
3.5. Индикаторы	67
Литература.....	69

Глава 4. Отбор и подготовка пробы к анализу	71
4.1. Отбор пробы.....	71
4.2. Подготовка пробы.....	73
4.2.1. Разложение пробы	73
4.2.2. Методы разделения и концентрирования	75
Литература	91
Глава 5. Погрешности аналитических определений и их оценка	93
5.1. Виды погрешностей	93
5.2. Оценка случайных отклонений.....	96
5.3. Статистическое распределение погрешностей. Предел обнаружения	99
5.4. Исключение промахов из выборки. Результаты статистической обработки	107
5.5. Сравнение двух выборок. Обнаружение систематических погрешностей	109
5.6. Классификация систематических погрешностей. Коэффициент корреляции	113
5.7. Сложение случайных и систематических погрешностей. Представление результатов анализа	115
5.8. Погрешности некоторых методов анализа	117
5.8.1. Гравиметрический метод	117
5.8.2. Прямой титриметрический метод.....	118
Литература	123
Часть II. Качественный анализ	125
Глава 6. Аналитическая химическая реакция.....	126
6.1. Типы аналитических реакций.....	127
6.2. Условия проведения аналитических реакций	129
Глава 7. Систематический и дробный качественный анализ.....	131
Глава 8. Техника эксперимента	138
Глава 9. Идентификация индивидуальных ионов. Анализ смеси катионов	146
9.1. Аналитические реакции катионов	146
9.2. Аналитические реакции анионов	168
9.3. Анализ смеси катионов.....	170
Глава 10. Анализ неизвестного вещества	174
Вопросы и задачи	178
Литература	179
Часть III. Количественный анализ	181
Глава 11. Гравиметрический метод анализа	182
11.1. Теоретические основы метода осаждения	183
11.1.1. Механизм процесса осаждения.....	183

11.1.2. Растворимость осадков	186
11.1.3. Загрязнение осадков	191
11.1.4. Выбор осадителя.....	193
11.2. Органические аналитические реагенты-осадители	194
11.3. Применение реакций внешнесферного комплексообразования.....	197
11.4. Получение осаждаемой формы.....	198
11.5. Фильтрация и промывание осадка	199
11.6. Получение гравиметрической формы	200
11.7. Расчеты в гравиметрическом анализе.....	202
11.8. Применение гравиметрического метода анализа.....	203
11.9. Техника эксперимента.....	205
11.9.1. Оборудование	205
11.9.2. Техника проведения гравиметрического анализа.....	208
Практические работы	212
Работа 1. Определение сульфатов	212
Работа 2. Определение железа(III)	214
Работа 3. Определение никеля(II).....	215
Работа 4. Определение кобальта(II).....	216
Работа 5. Определение перхлоратов.....	217
Работа 6. Определение салициловой кислоты	218
Работа 7. Определение витамина В ₁	218
Вопросы и задачи	219
Литература	221
Глава 12. Титриметрические методы анализа	223
12.1. Принципы титриметрических методов анализа	223
12.2. Теоретические кривые титрования.....	225
12.3. Установление точки эквивалентности.....	228
12.4. Погрешности в титриметрических методах анализа	228
12.5. Расчеты в титриметрическом методе анализа	230
12.6. Способы титрования	233
12.6.1. Прямое титрование.....	233
12.6.2. Обратное титрование.....	233
12.6.3. Титрование заместителя	234
12.7. Первичные и вторичные стандартные растворы.....	235
12.8. Техника эксперимента.....	236
12.8.1. Измерение объемов растворов, мерная посуда.....	236
12.8.2. Приготовление стандартных растворов	242
12.8.3. Установка титра растворов титрантов	245
12.8.4. Общие указания по выполнению титриметрических определений.....	247
Литература	248
Глава 13. Методы кислотно-основного титрования	249
13.1. Теоретические основы методов	249
13.1.1. Теории кислот и оснований	249
13.1.2. Протонная теория Брэнстеда–Лоури	251

13.1.3. Кислотно-основное взаимодействие и количественная оценка кислотности и основности	254
13.2. Кислотно-основное титрование	255
13.2.1. Кривые титрования сильных одноосновных протолитов.....	257
13.2.2. Кривые титрования слабых одноосновных протолитов.....	261
13.2.3. Кривые титрования смесей кислот (оснований)	265
13.2.4. Кривые титрования многоосновных кислот и многокислотных оснований	269
13.2.5. Влияние различных факторов на кривые титрования	273
13.2.6. Определение точки эквивалентности. Кислотно-основные индикаторы	275
13.3. Стандартные растворы.....	283
13.3.1. Приготовление 0,1М-го раствора кислоты.....	284
13.3.2. Приготовление 0,1М-го раствора щелочи	287
13.4. Вещества, определяемые методом кислотно-основного титрования	288
Практические работы	291
Работа 1. Определение Na_2CO_3	291
Работа 2. Анализ смесей $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$	293
Работа 3. Определение солей аммония.....	294
Работа 4. Определение азота в органических соединениях по Кьельдалю.....	297
Работа 5. Определение некоторых оксидов и карбонатов.....	297
Работа 6. Определение солей щелочноземельных металлов	298
Работа 7. Определение кислот	299
Работа 8. Определение солей с использованием ионного обмена...302	
Работа 9. Определение спиртов	303
Работа 10. Определение фенолов в неводных растворах	304
Работа 11. Определение кислотного числа и числа омыления в полимерах.....	305
Вопросы и задачи	306
Литература	314

Глава 14. Методы окислительно-восстановительного титрования	316
14.1. Теоретические основы методов	316
14.1.1. Окислительно-восстановительные системы.....	316
14.1.2. Уравнение Нернста.....	320
14.1.3. Факторы, влияющие на потенциал.....	321
14.1.4. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций.....	327
14.1.5. Окислительно-восстановительные равновесия и способы их смещения.....	328
14.1.6. Расчет констант равновесий окислительно-восстановительных реакций при стандартных условиях	329

14.1.7. Механизмы окислительно-восстановительных реакций.....	331
14.1.8. Кинетика окислительно-восстановительных реакций	333
14.1.9. Окислительно-восстановительные реакции в неводных средах	337
14.2. Кривые титрования.....	339
14.2.1. Расчет теоретических кривых.....	339
14.2.2. Влияние условий титрования на ход кривых	342
14.2.3. Титрование многокомпонентных систем	344
14.2.4. Определение точки эквивалентности.....	346
14.2.5. Окислительно-восстановительные индикаторы.....	346
14.2.6. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования	350
14.3. Перманганатометрия.....	354
14.3.1. Особенности и возможности метода.....	355
14.3.2. Приготовление и стандартизация раствора перманганата калия (вторичного стандарта)	360
Практические работы	362
Работа 1. Определение железа(II).....	362
Работа 2. Определение железа(III)	363
Работа 3. Анализ растворов, содержащих железо(II) и железо(III)	364
Работа 4. Определение кальция	364
Работа 5. Определение дихромата калия.....	366
Работа 6. Определение пероксида водорода	367
Работа 7. Определение нитритов.....	367
Работа 8. Определение муравьиной кислоты в присутствии уксусной кислоты	368
14.4. Иодометрия.....	369
14.4.1. Особенности и возможности метода.....	369
14.4.2. Приготовление и стандартизация раствора тиосульфата натрия (вторичный стандарт)	374
Практические работы	376
Работа 1. Определение меди(II).....	376
Работа 2. Определение сильных кислот	376
Работа 3. Определение сульфитов.....	377
Работа 4. Определение формальдегида.....	378
14.5. Иодиметрия.....	379
14.5.1. Особенности и возможности метода.....	379
14.5.2. Приготовление и стандартизация раствора иода (вторичный стандарт)	381
Практические работы	382
Работа 1. Определение аскорбиновой кислоты	382
Работа 2. Определение β -нафтола	383
Вопросы и задачи	384
Литература	389

Глава 15. Методы комплексонометрического титрования.....	390
15.1. Реакции комплексообразования в титриметрическом анализе	390
15.2. Скорость и механизм реакций комплексообразования.....	393
15.3. Комплексоны класса аминополикарбоновых кислот	396
15.3.1. Протолитические свойства ЭДТА.....	400
15.3.2. Хелатообразование ЭДТА с ионами металлов	401
15.3.3. Равновесия реакций комплексообразования.....	404
15.3.4. Условные константы устойчивости	408
15.3.5. Выбор условий титрования	411
15.4. Кривые комплексонометрического титрования	416
15.4.1. Скачок на кривой титрования	418
15.4.2. Определение точки эквивалентности.....	419
15.5. Комплексонометрические индикаторы (металлоиндикаторы)	419
15.5.1. Типы металлоиндикаторов	421
15.5.2. Условия применения металлоиндикаторов.....	424
15.6. Приемы улучшения избирательности титрования	426
15.6.1. Влияние кислотности среды	427
15.6.2. Использование маскирующих реагентов	427
15.7. Прямые и косвенные способы комплексонометрического титрования	430
15.8. Определение анионов.....	431
Практические работы	433
Работа 1. Приготовление и стандартизация раствора ЭДТА	433
Работа 2. Определение кальция	435
Работа 3. Определение магния.....	436
Работа 4. Определение железа(III)	437
Работа 5. Определение алюминия	438
Работа 6. Определение марганца(II).....	440
Работа 7. Определение меди(II)	441
Работа 8. Определение свинца(II)	443
Работа 9. Определение никеля(II)	444
Работа 10. Определение жесткости воды	445
Вопросы и задачи	446
Литература	448
Приложения	449
Приложение 1. Произведения растворимости некоторых малорастворимых веществ	449
Приложение 2. Константы ионизации некоторых кислот и оснований.....	450
Приложение 3. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы	458
Приложение 4. Логарифмы ступенчатых (K_n) и общих констант устойчивости (β_n) некоторых комплексов ионов металлов с различными лигандами.....	460

ПРЕДИСЛОВИЕ

Курс химических методов анализа в химико-технологических вузах играет в существенной степени роль общеобразовательного курса, тесно связанного с другими дисциплинами. Распределение материала в учебнике вполне традиционно. Во введении дана классификация методов аналитической химии, определены основные понятия этой науки. В первой части приведены основные сведения из курса общей и неорганической химии и других дисциплин, изложенные под углом зрения аналитической химии, рассмотрены методы статистической обработки результатов измерения и метрологические характеристики методов анализа. Вторая часть полностью посвящена качественному анализу. Дано большое количество качественных избирательных и групповых реакций, обсуждаются методы систематического и дробного анализа. Авторы считают изучение качественного анализа и выполнение соответствующих работ необходимым этапом в профессиональной подготовке химика. Кроме того, именно на этом этапе отрабатываются основные приемы практической работы студента в лаборатории. Методы количественного химического анализа рассмотрены в третьей части. Приложения содержат необходимые справочные данные.

Данный учебник написан для химико-технологических и химических вузов, в которых аналитическая химия является обязательной частью естественнонаучной подготовки студента. Выдающийся русский химик Н. А. Меншуткин* писал: «Представив весь ход занятий по аналитической химии в виде задач, решение которых предоставлено занимающемуся, мы должны указать на то, что для подобного решения задач аналитическая химия даст строго определенный путь. Эта определенность (систематичность решения задач аналитической химии) имеет большое педагогическое значение. Занимающийся приучается применять свойства соединений к решению вопросов, выводить условия реакций, комбинировать их. Весь этот ряд умственных процессов можно выразить так: аналитическая химия приучает химически думать. Достижение последнего представляется самым важным при практических занятиях аналитической химией». Несмотря на то,

* Меншуткин Н. Аналитическая химия. Изд. 8-е. — СПб: Типография В. Диманова, 1897. — 485 с.

что цитата заимствована из учебника, вышедшего в 1897 г., добавить к ней нечего.

Изложение методов химического анализа в данном учебнике основано на многолетнем опыте работы сотрудников кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева. Одна из основных задач, которые перед собой ставил авторский коллектив, заключается в том, чтобы в одной книге собрать весь необходимый для обучения материал, охватив важнейшие разделы аналитической химии. Особенность настоящего издания – в совмещении в себе учебника, практикума и задачника. Практикум содержит описание практических работ по качественному химическому анализу, гравиметрическому и титриметрическим количественным методам анализа. Вводные разделы содержат теорию соответствующих методов в объеме, достаточном для выполнения практических задач. В конце некоторых глав приведены вопросы для самоконтроля и типовые задачи с примерами решения.

Таким образом, эта книга, сохранившая традиции учебника, написанного в свое время под редакцией основателя кафедры аналитической химии проф. А. П. Крешкова, будет достаточна для изучения материала курса «Аналитическая химия: химические методы анализа». В то же время необходимо еще раз подчеркнуть, что это учебник, который не предполагает подготовку химиков-профессионалов в аналитической химии (для студентов, желающих углубить свои знания, и аспирантов химиков-аналитиков можно рекомендовать учебники, подготовленные коллективом кафедры аналитической химии МГУ им. М. В. Ломоносова). Более того, надо учитывать, что объем информации, накопленный в аналитической химии и смежных областях знания очень велик; об этом свидетельствует, например, объем изданной в Европе энциклопедии по аналитической химии – для изложения современной теории и практики аналитической химии авторам потребовалось более 14 000 страниц текста. Так что прежде чем «углублять» свои знания по аналитической химии правильнее все-таки проконсультироваться со специалистом в соответствующей области.

Книга будет полезна преподавателям, а также сотрудникам научно-исследовательских институтов. Примерами химического анализа, прежде всего анализа объектов окружающей среды, можно будет воспользоваться и для изучения экологии и химии в старших классах, особенно в школах с углубленным изучением химии.

Учебник подготовлен коллективом кафедры аналитической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева. Предисловие, главы 1 и 3 написаны проф. О. М. Петрухиным; разделы 2.1 и 2.5 главы 2 – доц. А. Ф. Жуковым, разделы 2.2.1, 2.2.2 – доц. Л. Б. Оганесян, раздел 2.2.3 – доц. Л. Б. Кузнецовой, раздел 2.3 – проф. О. М. Петрухиным, раз-

дел 2.4 – доц. С. Л. Рогатинской; глава 4 – проф. А. Р. Тимербаевым; глава 5 – доц. Е. А. Кучкаревым; главы 6 и 7 – доц. И. Ф. Колосовой; глава 8 – доц. Л. Б. Кузнецовой; глава 9 – доц. И. Ф. Колосовой и доц. Л. Б. Кузнецовой; глава 10 – доц. И. Ф. Колосовой; разделы 11.1 и 11.3–11.9 главы 11 – доц. Л. Б. Кузнецовой, раздел 11.2 и практические работы 3–7 главы 11 – доц. Е. Г. Власовой; практические работы 1, 2 главы 11 – доц. Н. Д. Румянцевой; глава 12 и разделы 13.1, 13.3, 13.4, а также практические работы в главе 13 – доц. Л. Б. Оганесян, раздел 13.2 – доц. Л. Б. Кузнецовой; раздел 14.1 главы 14 – доц. С. Л. Рогатинской, раздел 14.2 – доц. К. А. Комаровой, разделы 14.3–14.5 и практические работы главы 14 – доц. Л. Н. Медведевой; разделы 15.1–15.5 главы 15 – проф. В. В. Кузнецовым, разделы 15.6–15.8 – доц. М. Б. Огаревой; практические работы главы 15 – доц. О. Л. Саморуковой. Приложения 1 и 2 составлены доц. Л. Б. Кузнецовой, приложение 3 – доц. С. Л. Рогатинской, приложение 4 – доц. Л. Н. Медведевой.

Редакторы выражают признательность проф. Кузнецову В. В. за ценные советы и консультации.

Часть I

**ОБЩИЕ
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ**

ВВЕДЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Целью аналитической химии является определение химического состава материальных тел. При этом иногда различают *аналитическую химию* как научную дисциплину, задачей которой является развитие собственно методов анализа, и *химический анализ* как сервисную службу, непосредственно отвечающую за обеспечение общества результатами анализа. В составе этой системы находятся тысячи отраслевых лабораторий, специализирующихся на анализе различных промышленных и сельскохозяйственных продуктов и объектов окружающей среды. Таким образом, область знания и практики аналитической химии огромна. В том или ином виде курс аналитической химии представлен в программах большинства учебных заведений.

Богатое разнообразие аналитических задач и средств их решения обусловили развитие системы понятий и терминов, используемых для характеристики и обсуждения методов и методик анализа. Остановимся только на основных терминах аналитической химии.

1.1. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. ОСНОВНЫЕ ТЕРМИНЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Методы химического анализа основаны на использовании функциональной зависимости какого-либо свойства определяемого элемента или соединения либо исследуемой системы в целом от его количества или содержания в анализируемой пробе. Качественное или количественное значение этой функции называется *аналитическим сигналом*. В качестве аналитического сигнала может использоваться любое свойство системы. Под *пробой* понимают часть анализируемой смеси, химический состав и физические свойства которой полностью совпадают с основной частью анализируемого объекта. При этом используются самые различные свойства; классификация методов анализа, прежде всего, и основана на природе этих свойств. В *химическом анализе* используют различные химические реакции, в результате ко-

торых изменяется то или иное свойство раствора, например, образуется окрашенное соединение или малорастворимый осадок. Такая реакция называется *аналитической реакцией*, а используемый при этом реагент – *аналитическим реагентом*. Наряду с неорганическими аналитическими реагентами большое значение в аналитической химии имеют *органические аналитические реагенты*. Химические реакции сопровождаются изменением физических свойств раствора, например изменением электропроводности или кислотности раствора, измеряя которые можно контролировать полноту химической реакции. Методы анализа, основанные на измерении физических свойств системы, которые происходят в результате химической реакции, называются *физико-химическими методами*. С изменением концентрации соединений часто связано изменение физических свойств системы – наиболее наглядным примером является изменение спектра поглощения раствора или эмиссии, проявляющиеся в изменении окраски раствора или пламени, вызываемое распространенной реакцией обнаружения щелочных металлов. Такие методы называют *физическими методами анализа*.

Исторически для определения состава вещества использовали в основном аналитические химические реакции получения соединений, обладающих тем или иным аналитическим признаком, например массой. Такая ситуация, для которой было характерно, что за определение состава материальных тел несла ответственность химия, закрепилась в названии области знания и практики – *аналитическая химия* и *химический анализ*. Правда, и в тот период развития аналитическая химия как часть, пусть небольшую, содержала, например, атомный эмиссионный анализ в виде качественной реакции на щелочные и щелочноземельные элементы, не говоря уже о том, что такой важнейший метод количественного анализа, как *гравиметрический*, основывается на измерении массы, т. е. физического свойства. В настоящее же время именно физико-химические и физические методы анализа чаще всего используются в химическом анализе (появилось предложение использовать понятие *аналитика* вместо понятия *аналитическая химия*). Кроме того, активно развиваются *биохимические методы анализа*. В этих методах в качестве аналитических реагентов используют природные и синтетические *биохимически активные соединения*.

Различают *качественный химический анализ*, целью которого является обнаружение того или иного элемента или соединения, и *количественный химический анализ*. Качественный анализ приобретает особенно большое значение в настоящее время при анализе объектов окружающей среды, воды, почвы на содержание тяжелых металлов и ряда органических соединений (пестицидов, диоксинов, отравляющих веществ). Биохимические методы анализа имеют особенно боль-

шое значение при анализе объектов окружающей среды на содержание различных органических соединений, прежде всего пестицидов. В настоящее время химический качественный анализ вышел за пределы лаборатории и используется в полевых условиях как система *тест-анализов*. Тест-система представляет собой твердый носитель, например бумагу или силикагель, на который нанесен аналитический реагент. Аналитическая качественная реакция в этом случае проводится на поверхности такого носителя. Такие тест-системы могут использоваться и в быту.

Количественные химические методы анализа, так же как и качественные, основаны на использовании в качестве аналитических реакций соответствующих химических равновесий, гравиметрический анализ базируется на реакциях осаждения малорастворимых соединений, титриметрические методы основаны на кислотно-основных, окислительно-восстановительных реакциях и реакциях комплексообразования. На использовании этих же реакций основаны многие химико-технологические процессы. Принципиальная разница в целях аналитика и технолога состоит в том, что химик-технолог зачастую удовлетворяется неполным выходом продукта реакции, аналитик же должен так оптимизировать условия соответствующей реакции получения продукта реакции, чтобы выход его был близок к 100%.

Количественный анализ представляет собой совокупность химических, физических и физико-химических методов исследования, позволяющих определять в образце анализируемого вещества количественное содержание и соотношение составных частей или концентрацию их в растворе, а также устанавливать содержание примесей в исследуемом объекте. Количественный анализ основан на точном измерении массы или объема определяемых веществ, продуктов их химических превращений или реагентов, вступающих в реакции с определяемыми веществами. Он является основным методом контроля различных производств, а также, наряду с качественным анализом, – важнейшим методом исследования.

Методики количественного анализа характеризуются, прежде всего, рабочим интервалом определяемых содержаний, или динамическим диапазоном, – нижней и верхней границей определяемых содержаний. Результаты количественного анализа оцениваются методами математической статистики. Основные оценки качества количественного анализа – *правильность* и *воспроизводимость*. Часто большое значение имеют полуколичественные, обзорные методы анализа, поэтому деление на качественный и количественный анализ весьма условно. При анализе сплавов и горных пород, например из-за неравномерности распределения примесей, важна возможность анализа материала

в конкретной точке материала, т. е. *локальность* анализа. Иногда становятся важными такие характеристики как *экспрессность* и *дистанционность* – возможность проведения анализа на расстоянии.

Специфика объектов анализа приводит к делению методов анализа на определенные группы. Прежде различают *неорганический* и *органический анализ*, т. е. анализ смесей органических и неорганических соединений. Далее выделяют, например, анализ удобрений, нефтей, фармацевтических препаратов, металлов. Кроме того, необходимо понимать, что анализ в черной металлургии или анализ легких авиационных сплавов – совсем не одно и то же.

1.2. ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Значение аналитической химии определяется зависимостью свойств веществ от их качественного и количественного химического состава, а следовательно, необходимостью знать и контролировать его. Объектами анализа могут быть природные продукты или промышленные материалы неорганического либо органического происхождения, чистые соединения, металлы и сложные сплавы. Иногда необходимо выполнить анализ очень быстро, порой – на большом расстоянии. Значение аналитической химии, таким образом, определяется не только уровнем развития общества, общественной потребностью в результатах анализа, но и уровнем развития самой аналитической химии. Чем же определяется значение аналитической химии для современного общества? Ответить на этот вопрос можно с помощью примеров. Мы используем этот прием, предполагая, что всякий заинтересованный читатель вполне сможет найти нужные аналогии.

Так, одной из глобальных проблем, с которыми столкнулось человечество, стало загрязнение окружающей среды. Здесь, однако, уместно подчеркнуть, что осознанию драматичности экологической ситуации предшествовала огромная по объему работа химиков-аналитиков. Сейчас становится ясной необходимость контролировать содержание большого числа как неорганических, так и органических соединений в воздухе, почве, воде. В связи с этим возросло внимание к аналитической химии малых концентраций органических соединений.

Появилась настоятельная необходимость разрабатывать методы определения потенциально канцерогенных соединений: ароматических углеводородов, аминов, азокрасителей, сильнодействующих ядовитых органических соединений, например хлорпроизводных бензодиоксана и бензофурана. Для этой цели разрабатывают методы отбора проб, концентрирования и анализа, создают специальные, оснащенные дорогостоящей техникой лаборатории.

Загрязнение окружающей среды, с одной стороны, и интенсивное использование удобрений, пестицидов, стимуляторов роста с другой, привели к настоятельной необходимости контроля всей сельскохозяйственной продукции и всех пищевых продуктов. В ряде стран масштаб проведения анализа пищевых продуктов превышает масштаб аналитического контроля в такой традиционной области применения аналитической химии, как металлургия. Таким образом, знание состава окружающей среды стало в буквальном смысле слова жизненно важным. Задача контроля столь большого числа объектов и возросший в связи с этим объем работы привели к необходимости повысить эффективность аналитической службы, разрабатывать и широко внедрять автоматические методы анализа.

Следующий важный момент, характеризующий современный социальный заказ общества аналитической химии, связан с созданием полностью или частично автоматизированных химических предприятий и появившейся тенденции увеличения доли таких предприятий в общем объеме производства. Технологический процесс усложняется, и для повышения его эффективности необходим детальный контроль состава технологических потоков. Все чаще контролировать производство из лаборатории становится труднее, возникает необходимость переноса средств контроля непосредственно в цех, туда, откуда, собственно, и управляют технологическим процессом. Соответственно процесс анализа должен быть адаптирован под эти условия.

Под *анализом* в целом понимают последовательность процедур отбора пробы, транспортировки ее в лабораторию, приготовления к анализу, собственно анализа, обработки информации и передачи ее потребителю, который, опираясь на результаты анализа, принимает то или иное решение. Промышленный автоанализатор – *датчик химического состава* (ДС) – все процедуры анализа должен проводить автоматически и без участия оператора. Более того, ДС должен удовлетворять определенным требованиям и быть частью *информационно-измерительной системы* (ИИС). ДС, размещенный в цехе, должен длительное время работать без обслуживания и передавать аналитическую информацию на центральный пульт управления или непосредственно ИИС *автоматической системы управления технологическим процессом* (АСУ ТП). Для обычной аналитической лаборатории конечным продуктом ее работы является результат анализа. Выводы из результатов анализа делает потребитель информации, образно говоря, в другой комнате, на другом этаже. Для ДС, как части ИИС, результат анализа – лишь средство для оценки отклонения контролируемого динамического процесса от оптимального, и вся система в целом должна обладать способностью принимать решение, как должны быть изменены ва-

рируемые параметры для того, чтобы вернуть управляемый процесс к оптимальному режиму.

Для корректного функционирования ДС ИИС, контролирующего динамическую систему, необходимо учитывать соответствие быстродействия прибора скорости процесса. Кроме того, стоимость ДС определяет необходимое число датчиков и их месторасположение в действующей контролируемой технологической схеме. ДС должен выдерживать условия химического промышленного предприятия, например, должен быть достаточно коррозионно-устойчивым или механически прочным в условиях вибрации. Значительно более важным по сравнению с лабораторными условиями становится требование к безотказной работе ДС.

Область исследований и техники, целью которой является создание ДС ИИС контроля качества объектов исследования и АСУ ТП, быстро превращается фактически в новую область аналитической химии. Однако требования в традиционных областях применения аналитической химии, например, в горнодобывающей промышленности, в металлургии, также возросли как с точки зрения растущего объема проводимых анализов, так и их качества.

Развитие химической промышленности и техники привело к резко возросшей техногенной нагрузки на природу – экологические и техногенные катастрофы стали угрожать жизни человека как вида. Обострилась проблема коэволюции природы и человека в рамках концепции устойчивого развития общества. В этой связи аналитическая химия приобретает особое значение, так как именно с помощью методов химического анализа необходимо контролировать состав и исходного сырья, и продукции, и отходов. Поэтому экология как наука, как жизненная позиция стала активно внедряться в общественное сознание уже на этапе школы, а преподавание экологии естественно влечет за собой рассмотрение многих аспектов аналитической химии, прежде всего – химического анализа и химической аналитики.

1.3. РОЛЬ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ПОДГОТОВКЕ ХИМИКА-ТЕХНОЛОГА

Есть определенная взаимосвязь между теоретическими положениями аналитической химии, методами анализа и конкретными объектами анализа. Именно поэтому учебники по аналитической химии для металлургов, фармацевтов или технологов-текстильщиков различаются.

Данная книга предназначена для студентов химико-технологических специальностей, т. е. будущих химиков. В этом случае курс аналитиче-

ской химии играет двоякую роль. С одной стороны, студенты должны познакомиться с основными понятиями и методами аналитической химии. С другой стороны, курс аналитической химии играет важную роль в общехимической подготовке студентов. Так как методы аналитической химии основаны на использовании химических равновесий, которые изучаются в различных областях химии и являются основой при разработке технологий химических процессов, в учебнике подробно рассмотрены равновесия осадок—раствор, разобраны понятия кислот и оснований, окислителей и восстановителей, а соответственно, кислотно-основных равновесий и окислительно-восстановительных методов титрования, уделено внимание комплексным соединениям и комплексонометрическим методам. Химические равновесия в общем виде представлены в главе 2, а более подробно, как основа соответствующих методов анализа, в главах 11–15. В учебнике представлен и качественный химический анализ, роль которого очень велика в становлении химического мышления. Качество количественного химического анализа определяется такими метрологическими параметрами, как правильность и воспроизводимость (гл. 5). Эта особенность аналитической химии приводит к необходимости проведения анализа, чтобы выход продукта реакции был количественным и близким к 100%. В этом отношении оптимизация условий анализа в принципе ничем не отличается от оптимизации технологических процессов, основанных на тех же химических равновесиях, но, конечно, при оптимизации последних приходится учитывать гораздо большее число параметров. Именно поэтому курс аналитической химии в химико-технологических вузах является важнейшим элементом общехимической подготовки студентов.

ЛИТЕРАТУРА

- Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
- Островская В. М., Запорожец О. А., Будников Г. К., Чернавская Н. М. Вода. Индикаторные системы. – М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 200 с.
- Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по фармацевтическим и нехимическим специальностям: в 2 кн. Кн. 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. Кн. 1 – 615 с.; Кн. 2 – 559 с.

- Карнов Ю. А., Гиммельфарб Ф. А., Савостин А. П.* Аналитический контроль металлургического производства: учебник для студентов, обучающихся по металлургическим специальностям. Изд. 2-е. – М.: Металлургия, 2002. – 400 с.
- Крешков А. П.* Основы аналитической химии: учебник для химико-технологических вузов. Изд. 3-е перераб. и доп.: в 2 кн. Кн. 1: Теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2: Количественный анализ. – М.: Химия, 1970. Кн. 1 – 471 с.; Кн. 2 – 456 с.
- Золотов Ю. А.* и др. Основы аналитической химии: учебник для вузов. Изд. 3-е перераб.: в 2 кн. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения. Кн. 2: Методы химического анализа / под ред. Ю. А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. Кн. 1 – 351 с.; Кн. 2 – 494 с.
- Быкова Л. Н., Новиков А. В., Чеснокова О. Я.* Аналитическая химия: учебник для химико-технологических факультетов высших учебных заведений текстильного профиля / под ред. Л. Н. Быковой. – М.: МГТУ им. А. Н. Косыгина, 2002. – 411 с.
- Каттралл Р. В.* Химические сенсоры / пер. с англ. под ред. О. М. Петрухина. – М.: Научный мир, 2000. – 143 с.
- Эггинс Б.* Химические и биологические сенсоры / пер. с англ. под ред. Т. М. Зиминой и В. В. Лучинина. – М.: Техносфера, 2005. – 332 с.
- Micro Total Analysis Systems: Eds. A. van den Berg, P. Bergfeld.* – Netherlands, Kluwer, 1995. – 200 p.
- Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т. / под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера: пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова.* – М.: Мир, 2003. Т. 1 – 608 с.; Т. 2 – 728 с.
- Encyclopedia of Analytical Chemistry. Application, Theory and Instrumentation. V. 1–15: Ed. R. A. Meyers.* – London. UK. Wiley & Sons.

2.1. КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ

Равновесие в системе при постоянных температуре и давлении устанавливается тогда, когда свободная энергия минимальна.

Для реакции



изменение свободной энергии в процессе превращения реагентов с активностями $a(A)$ и $a(B)$ в продукты реакции с активностями $a(C)$ и $a(D)$ равно:

$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B. \quad (2.2)$$

Выражая свободную энергию одного моля вещества через активности, например для вещества A,

$$G_A = G_A^0 + RT \ln a(A), \quad (2.3)$$

получаем

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^c(C) a^d(D)}{a^a(A) a^b(B)}, \quad (2.4)$$

где

$$\Delta G^0 = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0. \quad (2.5)$$

Если исходные вещества и продукты реакции находятся в стандартных состояниях, то величина ΔG^0 называется *стандартной энергией Гиббса* и является критерием самопроизвольного протекания реакции при стандартных состояниях исходных веществ и продуктов реакции.

Если $\Delta G < 0$, то реакция протекает самопроизвольно в том направлении, как она записана; при $\Delta G > 0$ реакция самопроизвольно протекает в обратном направлении; если $\Delta G = 0$, система находится в равновесии. При равновесии уравнение (2.4) принимает вид

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^T, \quad (2.6)$$

где $K^T = a^c(C) a^d(D) / [a^a(A) a^b(B)]$ – термодинамическая константа равновесия.

Основой для расчета равновесий в растворах является закон действия масс (ЗДМ). Отклонение от ЗДМ зависит не только от концентрации (c), но и от зарядов ионов, находящихся в растворе. Для учета влияния этих факторов вводят понятие *ионной силы раствора* I , определяемой равенством

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2.$$

Например, для 0,1М-го раствора CaCl_2 ионная сила раствора равна

$$I = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 1^2) = 0,3 \text{ моль/л.}$$

Среднеионный коэффициент активности (коэффициент активности отдельного иона определить нельзя, так как нельзя приготовить раствор только катиона или аниона) зависит от зарядов ионов (z) и ионной силы раствора. Дебаем и Хюккелем было предложено уравнение, связывающее эти величины:

$$-\lg \gamma_{\pm} = Az_i^2 \sqrt{I}. \quad (2.7)$$

Величина A зависит от температуры и диэлектрической проницаемости растворителя.

Закон (2.7) достаточно хорошо выполняется для растворов, ионная сила которых не превышает 10^{-3} моль/л. При большей ионной силе раствора вплоть до 10^{-2} моль/л пользуются расширенным уравнением Дебая–Хюккеля

$$-\lg \gamma_{\pm} = Az_i^2 \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I}), \quad (2.8)$$

где B – величина, зависящая от расстояния между ионами; a – минимальное расстояние между ионами противоположного знака в растворе.

В условиях, когда $I > 10^{-1}$ моль/л, значительно уменьшается число молекул растворителя, образующих сольватную оболочку (в водных растворах – гидратную). При этом характер взаимодействия значительно усложняется, и в этом случае вышеприведенные варианты уравнения Дебая–Хюккеля применять нельзя.

Если в системе имеются только электростатические взаимодействия (ион-ионное, ион-дипольное, диполь-дипольное), активность компонентов связана с их концентрацией:

$$a(i) = [i] \gamma(i), \quad (2.9)$$

где $[i]$ – равновесная концентрация компонента i ; $\gamma(i)$ – коэффициент активности.

Константу равновесия реакций, выраженную через равновесные концентрации реагирующих веществ и исходных продуктов, называют *концентрационной* (K_c):

$$K_c = [C]^c [D]^d / ([A]^a [B]^b). \quad (2.10)$$

Этот параметр служит мерой полноты протекания реакции в данном направлении. Чем больше значение константы равновесия, тем полнее реакция сдвинута вправо, а малые значения K_c свидетельствуют, что в системе концентрации С и D незначительны [см. уравнение (2.1)]. Константа равновесия зависит от температуры и давления, но не зависит от концентрации веществ, участвующих в реакции.

Компоненты реакции (2.1) могут принимать участие и в других реакциях – так называемых *конкурирующих* (побочных) реакциях по отношению к целевой. Наиболее типичными побочными реакциями могут быть реакции протонирования лигандов, которые представляют собой слабые кислоты, реакции образования гидроксокомплексов для катионов-комплексообразователей. В реальных многокомпонентных системах элементы присутствуют в нескольких формах, находящихся в равновесии.

Форма существования элемента в растворе определяется его природой, природой растворителя, ионным составом системы в целом (кислотностью, наличием лигандов), а также температурой, давлением и т. д. Взаимосвязь концентрации одной из форм с общим содержанием компонента во всех формах (аналитической или общей концентрацией) описывается с помощью *коэффициента побочной реакции*. В реакции (2.1) компонент В может участвовать в параллельно идущей реакции, и в этом случае его равновесная концентрация будет равна

$$[B] = c(B)/\alpha(B), \quad (2.11)$$

где $c(B)$ – концентрация компонента В, $\alpha(B)$ – коэффициент побочной (конкурирующей) реакции, зависящий от константы протонирования, комплексообразования.

Так, для общего случая участия компонента В в реакции протонирования коэффициент побочной реакции будет определяться выражением

$$\alpha(BH) = 1 + K_{H_1}^{-1} [H^+] + K_{H_1}^{-1} K_{H_2}^{-1} [H^+]^2 + K_{H_1}^{-1} K_{H_2}^{-1} K_{H_3}^{-1} [H^+]^3 + \dots, \quad (2.12)$$

где K_{H_1} , K_{H_2} , K_{H_3} , ... – константы протонирования компонента В.

Активность компонента В будет равна

$$a(B) = c(B) \gamma(B)/\alpha(B). \quad (2.13)$$

Уравнение (2.10) в общем случае примет вид

$$K^{\text{усл}} = c^c(\text{C})c^d(\text{D})\alpha^a(\text{A})\alpha^b(\text{B})/[\alpha^c(\text{C})\alpha^d(\text{D})c^a(\text{A})c^b(\text{B})] = \\ = c^c(\text{C})c^d(\text{D})/[c^a(\text{A})c^b(\text{B})][\alpha^a(\text{A})\alpha^b(\text{B})]/[\alpha^c(\text{C})\alpha^d(\text{D})]. \quad (2.14)$$

Константу $K^{\text{усл}}$, учитывающую побочные (конкурирующие) реакции, называют *условной константой равновесия*. Она связана с концентрационной K_c и термодинамической K^T константами равновесия следующими выражениями:

$$K^{\text{усл}} = K_c k; \\ K^{\text{усл}} = K^T \frac{\gamma^c(\text{C}) \gamma^d(\text{D})}{\gamma^a(\text{A}) \gamma^b(\text{B})} k,$$

где $k = \alpha^a(\text{A})\alpha^b(\text{B})/[\alpha^d(\text{D})\alpha^c(\text{C})]$.

Вычисления, проведенные на основании величин K^T , дают значение активностей компонентов, участвующих в данном равновесии; вычисления, основанные на использовании величин K_c , дают значение равновесной концентрации компонентов, а основанные на $K^{\text{усл}}$, – значения аналитической концентрации компонента во всех его формах. С помощью этих констант характеризуются все виды равновесий в гомогенных и гетерогенных системах.

2.2. ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

На практике наиболее часто имеют дело с *протолитическими равновесиями*, т.е. реакциями, связанными с переносом протона (реакции нейтрализации, гидролиза и диссоциации).

Для рассмотрения протолитических равновесий коротко остановимся на теории кислот и оснований*. Эта классическая теория была разработана в конце XIX в. А. С. Аррениусом. В ее основе лежит представление об электролитической диссоциации вещества в водных растворах.

В 1923 г. Брэнстед и Лоури предложили *протолитическую теорию кислот и оснований*, согласно которой к кислотам относят вещества, способные диссоциировать с образованием протонов, а к основаниям – вещества, способные присоединять протоны.

В 1923 г. была создана также *электронная теория Льюиса*, согласно которой кислотно-основное взаимодействие заключается в образовании донорно-акцепторной связи с последующей ионизацией и диссоциацией образовавшегося соединения в соответствующем растворителе.

* Подробно теории кислот и оснований рассматриваются в гл. 13.

2.2.1. Водные растворы сильных и слабых протолитов

Теория Брэнстеда–Лоури описывает сравнительно меньшее число веществ, чем, например, теория Льюиса, однако удобнее для расчетов и сравнения силы кислот и оснований воспользоваться именно ей. Последняя находит широкое применение в практике аналитической химии и будет рассмотрена нами ниже.

Теория Брэнстеда–Лоури определяет кислоты и основания согласно их поведению по отношению к протону: кислоты – доноры протона, основания – акцепторы протона. Кислоты и основания объединяются под общим названием *протолиты*, а их взаимодействие называют *протолитическим равновесием*. В протолитических реакциях может принимать участие амфипротный растворитель.

Автопротолиз – самоионизация растворителя, молекулы которого проявляют свойства и кислоты, и основания. Например, константа равновесия процесса автопротолиза воды



может быть выражена как

$$K = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-)/a(\text{H}_2\text{O}). \quad (2.15)$$

Так как равновесные значения $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ и $a(\text{OH}^-)$ очень малы, можно считать, что на активность H_2O практически не влияет присутствие незначительного количества ионов H_3O^+ и OH^- и она равна активности чистого растворителя. Тогда уравнение (2.15) примет вид

$$K_{\text{W}} = a(\text{H}_3\text{O}^+)a(\text{OH}^-),$$

где K_{W} – константа автопротолиза воды, или ионное произведение. При 25 °C $K_{\text{W}} = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

В общем виде для растворителя HS



константа автопротолиза (K_{s})

$$K_{\text{s}} = a(\text{SH}_2^+)a(\text{S}^-).$$

Положительно заряженная частица носит название *лиония*, отрицательно заряженная – *лиата*.

Многие растворители проявляют свойства и кислоты, и основания:



Протолит проявляет в данном растворителе свойства кислоты, если акцепторные свойства к протону выражены у него слабее, чем у растворителя, в этом случае перенос протона происходит по направлению от протолита к растворителю. И, наоборот, протолит проявляет в данном растворителе свойства основания, если акцепторные свойства к протону у него выражены сильнее, чем у растворителя; перенос протона происходит от растворителя к протолиту.

Протонный перенос осуществляется в две стадии – собственно протонный перенос с образованием ионного ассоциата и далее его диссоциация:



В полярных растворителях, например в воде, ионный ассоциат диссоциирует полностью. Если константа равновесия такого процесса велика ($K > 1$), кислота или основание практически полностью диссоциируют с образованием аниона и гидроксония или, соответственно, катиона и гидроксид-иона:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c(\text{Кислота}) \text{ и } [\text{OH}^-] = c(\text{Основание}).$$

В данном случае речь идет о сильных кислотах или основаниях. Более сильные кислоты, чем H_3O^+ , и более сильные основания, чем OH^- , в воде не существуют.

Когда константа равновесия диссоциации ионного ассоциата в воде мала ($K < 1$), pH таких растворов рассчитывают с использованием констант кислотности или основности. В данном случае речь идет о слабых кислотах или основаниях. При расчете следует учитывать равновесие:



где α – степень диссоциации кислоты.

С учетом концентрации кислоты c , а также

$$K = [\text{An}] [\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{HAn}]$$

получаем:

$$K_a = c^2 \alpha^2 / [c(1 - \alpha)].$$

Если учесть, что величина α мала, то

$$K_a = c^2 \alpha^2 / c = c \alpha^2,$$

откуда

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = c \alpha \text{ или } [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c}.$$

В случае, когда приближением $c(1 - \alpha) \approx c$ пользоваться нельзя, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ расчет ведут следующим образом:

$$\begin{aligned}\alpha^2 c + K_a \alpha - K_a &= 0, \\ \alpha &= \left(-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c} \right) / 2c, \\ [\text{H}_3\text{O}^+] &= \alpha c = \left(-K_a \pm \sqrt{K_a^2 + 4K_a c} \right) / 2.\end{aligned}$$

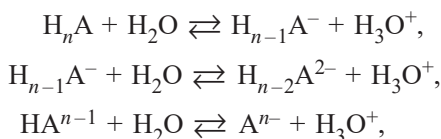
Пример 2.1. При какой концентрации HCl pH раствора будет равным pH 0,08M-го раствора уксусной кислоты? $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \cdot 10^{-5}$.

►
$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= \sqrt{K_a c} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,08} = 1,18 \cdot 10^{-3}, \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}^+] = -\lg (1,18 \cdot 10^{-3}) = 2,93.\end{aligned}$$

В случае HCl (сильной кислоты)

$$\begin{aligned}[\text{H}_3\text{O}^+] &= c(\text{HCl}), \\ \text{pH} &= -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,93, \\ c(\text{HCl}) &= 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ М.} \blacksquare\end{aligned}$$

Диссоциацию многоосновной кислоты H_nA в водном растворе можно представить последовательно протекающими стадиями:



поэтому раствор содержит набор частиц различных форм.

Для простоты рассмотрим трехосновную кислоту H_3PO_4 , которая диссоциирует в три стадии:

$$\text{p}K_{a1} = 2,12; \text{p}K_{a2} = 7,21; \text{p}K_{a3} = 12,38 \quad (\text{p}K_a = -\lg K_a).$$

Последующая константа составляет $1/100000$ от предыдущей. Эта закономерность является общей для тех кислородсодержащих кислот, у которых все группы $-\text{OH}$ связаны с одним и тем же атомом.

Учитывая условия равновесий

$$\begin{aligned}[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= K_{a1}[\text{H}_3\text{PO}_4], \\ [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] &= K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-], \\ [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] &= K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}],\end{aligned}$$

и материального баланса для фосфат-ионов,

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = c(\text{H}_3\text{PO}_4),$$

где $c(\text{H}_3\text{PO}_4)$ – аналитическая концентрация фосфорной кислоты.

Выразим долю заданной формы кислоты, присутствующей в растворе, в виде отношений:

$$\begin{aligned}\alpha_3 &= [\text{H}_3\text{PO}_4] / c(\text{H}_3\text{PO}_4), \\ \alpha_2 &= [\text{H}_2\text{PO}_4^-] / c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \alpha_3 K_{a1} / [\text{H}^+], \\ \alpha_1 &= [\text{HPO}_4^{2-}] / c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \alpha_3 K_{a1} K_{a2} / [\text{H}^+]^2, \\ \alpha_0 &= [\text{PO}_4^{3-}] / c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \alpha_3 K_{a1} K_{a2} K_{a3} / [\text{H}^+]^3,\end{aligned}$$

где α_0 – доля полностью депротонированной H_3PO_4 , т. е. доля PO_4^{3-} ; α_1 – доля формы HPO_4^{2-} ; α_2 – H_2PO_4^- ; α_3 – H_3PO_4 .

Доли отдельных форм связаны условием

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1.$$

Доля любой формы, полученной при протолизе H_3PO_4 , зависит от $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и, следовательно, от pH раствора, а также от соответствующих констант протолиза K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} . Графическое изображение зависимости α_0 , α_1 , α_2 , α_3 от pH называют *распределительной диаграммой* (рис. 2.1).

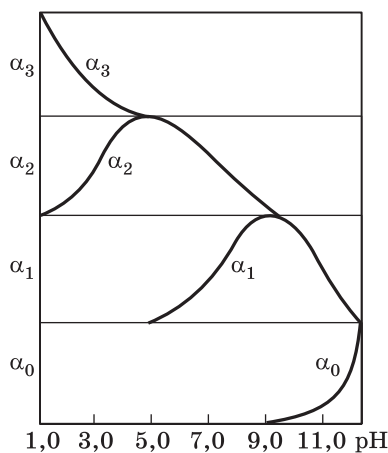


Рис. 2.1. Распределительная диаграмма H_3PO_4

Распределительная диаграмма показывает, что при любом значении pH существуют практически только две формы, а содержание остальных незначительно.