



**Некоммерческое
акционерное
общество**

**АЛМАТИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ
ЭНЕРГЕТИКИ И
СВЯЗИ ИМЕНИ
ГУМАРБЕКА
ДАУКЕЕВА**

Кафедра менеджмента
и предпринимательства
в инженерии

Химический анализ

Конспект лекций для студентов бакалавриата всех форм обучения по
образовательной программе
6В11202 – «Инженерная экология и безопасность в энергетике»
направления подготовки
В094 – Санитарно-профилактические мероприятия

Алматы 2022

СОСТАВИТЕЛИ: К.С. Идрисова, А.А. Туманова. Химический анализ. Конспект лекций для студентов бакалавриата всех форм обучения по образовательной программе 6В11202 – «Инженерная экология и безопасность в энергетике» направления подготовки В094 – Санитарно-профилактические мероприятия. - Алматы: АУЭС им. Г. Даукеева, 2022. - 48 с.

Конспект лекций по дисциплине «Химический анализ» предназначен для студентов бакалавриата всех форм обучения по образовательной программе 6В11202 – «Инженерная экология и безопасность в энергетике» направления подготовки В094 – Санитарно-профилактические мероприятия. Подготовлены в соответствии с модульной образовательной программой 6В11202 – «Инженерная экология и безопасность в энергетике».

Рис. – 2, табл. – 5, библиогр. – 15 назв.

Рецензент

Аршидинов М.М.

Печатается по плану издания некоммерческого акционерного общества «Алматинский университет энергетики и связи имени Гумарбека Даукеева» на 2022 г.

© НАО «Алматинский университет энергетики и связи им. Г. Даукеева», 2022 г.

Введение

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

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

Аналитическая химия относится к прикладным наукам. Химический анализ — это конкретный анализ (по существу, сервис) объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией. Задачей аналитической химии является развитие теории и методов аналитической химии, процессов, операций, способов для анализа различных объектов.

Цель дисциплины «Химический анализ» — создание у студентов расширенной теоретической базы в области качественного и количественного химического анализа и обучение их умению применять полученные знания на практике для решения задач в области охраны окружающей среды.

В задачи дисциплины входит изучение теоретических основ установления химического состава анализируемого объекта (идентификация пробы вещества), обнаружение тех или иных компонентов, а также определение содержаний указанных компонентов в анализируемых объектах.

Лекция 1. Введение в химический анализ

План лекции:

1. Основные понятия
2. Классификация методов анализа

1. Основные понятия

Аналитическая химия (в виде химического анализа) зародилась в глубокой древности. Еще в Египте, Вавилоне, Древней Греции алхимики проводили испытания руд на содержание различных элементов, искали золото и проверяли его чистоту, определяли другие драгоценные металлы. Как наука аналитическая химия оформилась только в XVIII веке (Р. Бойль, Т. Бергман) и до середины XIX века была основной частью химии.

Что же сейчас представляет собой аналитическая химия? Дадим два дополняющих друг друга определения.

Определение 1. Аналитическая химия – наука об определении химического состава вещества и отчасти их химической структуры.

Определение 2. Аналитическая химия – это наука, которая развивает общую теорию, методы и средства определения химического состава вещества и разрабатывающая способы анализа различных объектов.

Главное содержание аналитической химии – это создание и совершенствование **методов и средств** (приборы, реактивы, стандартные образцы, компьютерные программы) **химического анализа**.

Аналитическая химия позволяет ответить на очень **важные вопросы**, которые интересуют не только химика, но и, как правило, любого человека:

1) Из чего состоит вещество?
2) **Какие** компоненты и **в каких количествах** входят в исследуемое вещество, соединение, материал. **Что? и Сколько?** – два основополагающих вопроса аналитической химии.

3) **В какой форме** находится нужный компонент в определенном веществе. Аналитическая химия основывается на принципах и закономерностях всех областей химии: физической химии, органической химии, химии высокомолекулярных соединений, биохимии. Чрезвычайно важны физика и техника, поскольку технические приемы, приборы, способы регистрации аналитического сигнала – это все относится к технике. Но при этом аналитическая химия непосредственно связана и с биологией, и с геохимией, и с медициной, и со многими другими важнейшими областями современной науки. Специалисты-аналитики очень востребованы на рынке труда, поскольку аналитическая химия тесно связана с прикладными физико-химическими науками.

Химический анализ

Определение 3. Химический анализ представляет собой совокупность действий, направленных на получение информации о **химическом составе анализируемых объектов** для важнейших областей деятельности:

- контроль производства и качества продукции в самых различных областях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой, нефтеперерабатывающей, металлургической;
- контроль загрязнений окружающей среды, пищевых продуктов;
- медицинская диагностика и биотехнологии;
- борьба с терроризмом и преступностью.

Например, кровь – медицинский объект, сплав – объект металлургической промышленности, неизвестный порошок, найденный на месте преступления – объект криминалистики. Таким образом, у каждой области деятельности существуют объекты, о составе которых нужно получить информацию.

Химический анализ объединяет **аналитическую химию** (теоретические основы) и **аналитическую службу** (конкретный анализ определенных объектов с использованием арсенала методов, рекомендованных аналитической химией).

2. Классификация методов анализа

Классификация различных видов химического анализа:

Качественный. Отвечает на вопрос: Что?

Количественный. Отвечает на вопрос: Сколько?

Задача качественного анализа – обнаружение компонентов, входящих в состав исследуемого объекта. Другими словами, ставится задача определить, какие компоненты входят в его состав. Задача количественного анализа – определение количественного содержания этих компонентов. Другими словами – сколько их содержится в исследуемом объекте.

То есть, в зависимости от поставленной задачи аналитическую химию делят на качественный и количественный анализ.

Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов (или ионов), из которых состоит анализируемое вещество.

Количественный анализ заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества.

Классификация по природе определяемых частиц:

В зависимости от того, какие компоненты следует определить, различают следующие виды анализа (табл. 1).

Таблица 1 – Классификация методов анализа по объектам

Вид анализа	Объект определения	Объект анализа
Изотопный	Изотопы	Атомная энергетика, экология, медицина
Элементный	Элементы	Повсеместно
Вещественный	Форма элемента (степень окисления и другие)	Химическая технология, экология, геология, металлургия

Молекулярный	Состав и структура молекул в сложном материале	Медицина, химическая технология, экология, криминалистика
Функциональный (структурно-групповой)	Совокупность молекул с близкими свойствами (спирты, моносахариды), функциональные группы	Химическая технология, пищевая промышленность, медицина
Фазовый	Отдельные фазы (графит в стали)	Металлургия, геология, стройматериалы

Классификация по существу решаемой задачи:

Валовый – локальный. Анализируемым объектом может быть как месторождение полезных ископаемых, так и небольшой образец.

Деструктивный – недеструктивный. Деструктивный анализ подразумевает физическое или химическое изменение исследуемого образца. Недеструктивный анализ проводится либо без отбора пробы вовсе, либо отобранная проба не претерпевает каких-либо физических или химических изменений.

Контактный – дистанционный. При контактном анализе аналитическая проба (часть объекта исследования) совмещена со средством измерения. При дистанционном анализе аналитическая проба может и не собираться, а средство измерения может находиться на расстоянии от объекта исследования (например, исследование состава планет).

Дискретный (информация собирается один раз или через большие временные интервалы) и **непрерывный** (постоянно или через очень небольшие интервалы времени собирается информация о составе анализируемого образца).

Классификация по количеству анализируемого вещества:

- Макро – >0.1 г, 10–100 мл. Для аналитической химии это "много".
- Полумикро – 0.01–0.1 г, 0.1–10 мл.
- Микро – 0.001–0.01 г, 0.01–0.1 мл.
- Субмикро – 0.0001–0.001 г, 0.001–0.01 мл.
- Ультрамикро – <0.0001 г, <0.001 мл.

Сейчас все больше химический анализ уходит в область субмикро- и ультра- микроанализа, где приходится анализировать очень малые массы и очень малые объемы анализируемого объекта.

Методы анализа

Определение 4. Метод анализа – это достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и анализируемому объекту.

Определение 5. Методика анализа – подробное описание всех этапов анализа данного объекта на заданные компоненты с использованием выбранного метода анализа.

Важно подчеркнуть, что метод — это более общее понятие, чем методика. Аналитическая химия располагает большим арсеналом различных **методов**:

Методы пробоотбора. Какое бы новейшее оборудование ни использовалось для проведения химического анализа, правильный результат, отражающий реальные сведения о содержании определяемых компонентов, не может быть получен, если проба для анализа была отобрана неправильно.

Методы разложения пробы. Отобранную пробу необходимо перевести в удобное для дальнейшего анализа состояние. К методам разложения пробы относят растворение, спекание, сплавление и т.д.

Методы разделения компонентов. После отбора пробы и ее разложения очень часто возникает задача в отделении компонентов из анализируемой смеси, которые мешают правильному определению каких-либо других нужных компонентов из-за недостаточной избирательности или чувствительности методов определения. Сюда относятся методы концентрирования и разделения (хроматография, осаждение, экстракция и т.д.).

Методы обнаружения. Позволяют ответить на вопрос: что содержится в анализируемом образце?

Гибридные методы. Сочетание методов разделения смесей и определения компонентов.

Методам обнаружения, методам определения и гибридным методам посвящена большая часть курса аналитической химии.

Классификация методов определения

Методы определения позволяют ответить на вопрос: сколько содержится какого-либо вещества, элемента и т.д. в анализируемом образце?

По массе или объему анализируемого вещества методы анализа подразделяются на пять видов, а по природе объекта на:

- 1) анализ неорганических веществ
- 2) анализ органических веществ.

По измеряемому свойству вещества все методы химического анализа делятся на: 1) химические; 2) физические; 3) физико-химические; 4) биологические.

Химические методы анализа основаны на химических реакциях, сопровождающихся наглядным внешним эффектом, — выделением газа, выпадением осадка, изменением окраски.

Физические методы анализа используют для изучения физических свойств вещества при помощи приборов. К ним относятся спектральные, ядерно-физические методы анализа, рентгеноструктурный анализ.

Физико-химические методы основаны на измерении физико-химических свойств вещества, изменяющихся в результате химической реакции, например потенциометрия — изменение электродного потенциала, кондуктометрия — изменение электропроводности и др.

В отдельную группу следует выделить *биологические методы анализа*. Перед химиками-аналитиками ставятся задачи в общем виде: нужно обнаружить или определить некоторый компонент в некотором образце. В

качестве исходных данных для решения задачи нужны: сущность поставленной задачи (какой компонент нужно обнаружить или определить и в каком объекте, что из себя представляет исследуемый объект); диапазон концентраций, в котором может присутствовать определяемый компонент; количество анализируемого образца, которое может быть получено для анализа; требуемая степень точности результатов; какие мешающие компоненты могут быть в анализируемом образце; специфические условия и требования (экспрессность, цена и т.д.).

Решение поставленной задачи может быть выражено в виде общего плана химического анализа в процессе решения аналитической задачи:

- Выбор метода анализа
- Отбор пробы
- Пробоподготовка
- Измерение аналитического сигнала
- Обработка результата

Определение 6. Аналитический сигнал – это среднее измерений физической величины, функционально связанной с концентрацией (c) компонента. Аналитическим сигналом может быть рН в титриметрии, сила тока в электрохимии, светопоглощение в спектрометрии и т.д.

$$\text{Аналитический сигнал} = f(c) \quad (1)$$

Характеристики методов анализа

Чувствительность метода определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно определять или обнаруживать данным методом.

Предел обнаружения – наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно **обнаружить** его присутствие с заданной доверительной вероятностью.

Предел границы определяемых содержаний – наименьшее содержание компонента, при котором по данной методике можно **определить** его содержание с относительным стандартным отклонением 0.33.

Избирательность (селективность) метода – возможность метода определять или обнаруживать искомый компонент в присутствии других сопутствующих компонентов. **Специфические методы** позволяют определять 1 компонент.

Лекция № 2. Аналитические свойства веществ

План лекции

1. Химические методы анализа.
2. Классификация аналитических реакций.
3. Идентификация соединений.
4. Произведение растворимости (ПР). Условия осаждения осадков.

1. Химические методы анализа

Эти методы основаны на проведении аналитической реакции между определяемым веществом X и каким-либо реагентом R:



Внешние эффекты, по которым можно судить о протекании той или иной реакции, называются аналитическим сигналом. Происходящие изменения называются аналитической реакцией, а вещества, вызвавшие эти изменения, – химическими реагентами. Химические методы можно применять в растворах («мокрый путь» анализа), или с твердыми веществами без использования растворителя («сухой путь» анализа). «Сухим путем» осуществляют пирохимический анализ: твердое вещество нагревают, летучие соли окрашивают пламя в соответствующий цвет или сплавляют твердые вещества и получают «перлы» разной окраски.

Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, с помощью аналитических реакций.

2. Классификация аналитических реакций

Аналитическими являются только те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом. Это может быть: выделение газа; изменение окраски раствора; выпадение осадка; растворение осадка; образование кристаллов характерной формы.

Аналитические реакции должны соответствовать определенным требованиям:

1. Среда раствора. Например, AgCl растворяется в NH_3 –
$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O},$$

поэтому он может быть получен преимущественно в кислой среде.

2. Температура. Например, NH_4^+ обнаруживают действием щелочи на исследуемый раствор при нагревании.



3. Концентрация анализируемого вещества. По значению концентрации определяемого вещества различают реакции высокочувствительные и малочувствительные.

Для оценки чувствительности используются две *количественные характеристики*:

1. *Предел обнаружения (открываемый минимум)* – наименьшее количество иона, которое теоретически удастся обнаружить с помощью данной реакции.

2. Минимальная определяемая концентрация (*предельное разбавление*) показывает, при какой концентрации раствора (разбавлении) реакция еще дает положительный результат.

Аналитические реакции должны:

- протекать с большой скоростью;
- равновесие должно устанавливаться за несколько секунд или, в крайнем случае, за несколько минут;
- при установившемся равновесии степень превращения реагирующих веществ должна быть высокой, желательно 100 %;

- реакция должна соответствовать определенному стехиометрическому коэффициенту.

Аналитические реакции бывают:

1. *Селективные (избирательные)* – реакции, которые дают сходные эффекты лишь с ограниченным числом ионов. Например, Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} и другие образуют с I^- – осадки. Чем меньше таких ионов, тем выше избирательность.

2. *Специфические* – реакции, которые позволяют обнаружить ион в присутствии других ионов. Примером реакции с участием специфического реагента является выделение газообразного NH_3 при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH_4^+ . Ни один катион не мешает обнаружению иона NH_4^+ , потому что только он реагирует с щелочами с выделением NH_3 .

Реакции в растворах бывают преимущественно между ионами, поэтому аналитические реакции позволяют обнаружить не вещество, а ионы.

3. Идентификация соединений (реагентов)

К реагентам (R) предъявляют специальные требования:

1. Они должны обладать высокой степенью чистоты (содержать минимальное количество примесей). В анализе в основном используют R:

«Химически чистый» – «х.ч.». Содержание основного компонента более 99 %.

«Чистый для анализа» – «ч.д.а.». Содержание основного компонента – до 99,9 %.

«Особо чистый» – «о.с.ч.». Такая квалификация установлена для веществ высокой чистоты. «О.с.ч.» содержат примеси в таком незначительном количестве (менее 0,1 %), что они не влияют на основные специфические свойства веществ.

2. Реагенты должны быть максимально доступны, недороги, нелетучи, безопасны.

3. Должны обладать необходимой реакционной способностью.

Реагенты бывают:

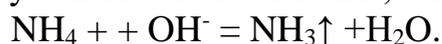
1) *Общие*. К общим реагентам относят те, которые взаимодействуют со многими ионами. Например, реакции взаимодействия с щелочами, растворами аммиака, кислотами, растворимыми фосфатами.

2) *Групповые*. Групповые реагенты служат для отделения одной группы ионов от другой. Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям: все ионы, входящие в состав данной группы, под действием группового реагента должны полностью переходить в осадок; осадок ионов одной группы не должен даже частично захватывать ионы других групп; в составе группового реагента не должно быть ионов, присутствие которых собираются проверять в ходе дальнейшего анализа; полученный осадок должен легко растворяться при изменении pH; избыток добавленного реагента не должен мешать дальнейшему анализу или должен легко удаляться из раствора.

Групповыми реагентами являются карбонат аммония, сульфид аммония, сероводород и другие.

3) *Селективные*. Селективными реагентами являются такие реактивы, которые взаимодействуют с небольшим числом ионов. Селективность реагента можно повысить одним из приемов: выбрав оптимальное значение pH; переведя продукт реакции в другую фазу; маскируя мешающий компонент, переведя его в форму, не мешающую основной аналитической реакции.

4) *Специфические*. Специфическими реагентами являются такие реагенты, которые взаимодействуют с одним ионом. Специфических реактивов очень немного. Примером может служить щелочь, применяемая для обнаружения ионов аммония, а также крахмал, позволяющий открывать иод.



4. Производство растворимости. Условия осаждения осадков.

Выполняя такие аналитические операции, как осаждение или отделение ионов, промывание и растворение осадков, имеют дело с гетерогенными системами.

Любой осадок, хоть в незначительной степени, но растворяется. Над осадком находится насыщенный раствор растворенной доли осадка.

Произведение растворимости (ПР) – это произведение концентраций (точнее, активностей) ионов над осадком. Например, для Ag_2S



Величина ПР характеризует свойство осадка растворяться. Как бы ни изменялись концентрации отдельных ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита, произведение их (при неизменной температуре) остается постоянной величиной.

Образование осадков происходит лишь в том случае, если произведение концентраций (активностей) ионов превысит величину произведения растворимости осаждаемого соединения при данной температуре.

Лекция № 3. Качественный химический анализ

План лекции

1. Основные принципы качественного анализа.
2. Виды качественного анализа.

1. Основные принципы качественного анализа

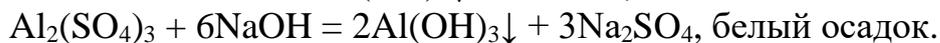
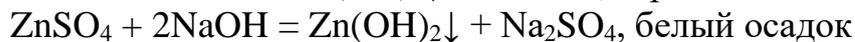
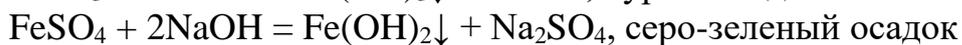
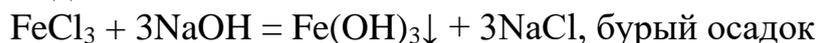
Важной характеристикой аналитической реакции является ее *чувствительность*. Чувствительность определяется минимальным содержанием определяемого вещества, при котором возможно его обнаружение с помощью данной реакции. Чем меньшее количество вещества позволяет открыть данная реакция, тем она более чувствительна. С количественной стороны чувствительность характеризуется показателями:

1. *Открываемый минимум* – это минимальная масса вещества или иона, которая может быть открыта с помощью данной реакции при определенных условиях проведения. Выражают в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).

2. *Предел обнаружения или предельная концентрация* – это наименьшее содержание определяемого вещества в г/мл, при котором по данной реакции можно обнаружить его присутствие.

3. *Предельное разбавление* – величина, обратная пределу обнаружения. Она выражается в мл/г и показывает, в каком объеме воды содержится 1 г определяемого вещества. Предельное разбавление представляют также в виде отношения $1 : V$, где V – объем воды в мл, приходящийся на 1 г открываемого вещества. (Например, для Cu^{2+} с аммиаком 250 000 мл/г или $1 : 250\,000$). Чем меньше предел обнаружения и чем больше предельное разбавление, тем чувствительнее реакция.

Другая характеристика аналитической реакции – *селективность (избирательность)*. Она определяется числом ионов, при взаимодействии с которыми реактив дает сходный эффект. Чем меньше число таких ионов, тем выше селективность. Например, если подействовать раствором гидроксида натрия на раствор смеси указанных ниже солей, то выпадут осадки их гидроксидов:



Гидроксид натрия в этом случае действует как неизбирательный реагент. Реагенты, которые дают характерные реакции с целой группой ионов, называются групповыми. Они находят применение в качественном анализе, когда необходимо разделить сложную смесь ионов на более мелкие группы, тем самым упрощая анализ. Аналитические реакции, позволяющие обнаружить только один ион в присутствии других ионов, называются специфическими. Такие реакции очень важны для анализа, однако их очень немного. Например, специфична реакция открытия катиона аммония действием щелочи при нагревании:



т.к. узнаваемый по запаху аммиак выделяется только из солей аммония. Специфическими являются реакции обнаружения йода с крахмалом, нитрит-иона с реактивом Грисса. Но чаще аналитические реагенты дают сходный аналитический сигнал с некоторым числом ионов и являются в той или иной степени селективными. Селективность можно повысить, создавая определенные условия проведения реакции, при которых реагент взаимодействует с ионами более избирательно. Для этого, например, регулируют кислотность раствора или маскируют мешающие ионы. Маскировка сводится к связыванию мешающего иона в прочное соединение, что не дает ему возможность взаимодействовать с реагентом. Чаще всего используются реакции комплексообразования, например, мешающее действие

катиона Fe^{3+} устраняют, связывая его в комплекс $[\text{FeF}_6]^{3-}$ действием фторида натрия.

2. Виды качественного анализа

Есть два вида качественного анализа:

а) дробный анализ. Не предполагает предварительного разделения компонентов пробы. В дробном методе используют специфические реагенты, которые позволяют обнаружить любой ион в присутствии других ионов. Ионы обнаруживают в отдельных порциях исследуемого раствора, добавляя соответствующие реагенты.

Для дробного метода характерны следующие особенности: 1) определяемый ион обнаруживают в любой последовательности в отдельных пробах; 2) исключаются процессы выпаривания и прокаливания и промывание осадка, так как обычно анализируют фильтрат. Недостатки: 1) мало специфических реагентов; 2) чем меньше селективность реакций, тем больше ошибка.

б) Систематический анализ. При систематическом анализе используют групповые реагенты. Из пробы сложного состава последовательно выделяют более простые по составу группы – фракции. В зависимости от состава смеси применяют разные методы фракционирования – осаждение, экстракцию, сорбцию, возгонку, хроматографическое разделение. Каждый ион обнаруживают после того, как удалены другие ионы, мешающие своим присутствием. Недостатки: 1) громоздкость и длительность выполнения анализа; 2) потери обнаруживаемых ионов, если они находятся в малых количествах.

Реакции обнаружения отдельных ионов чередуются с реакциями отделения их друг от друга. Таким образом, при систематическом методе анализа наряду с реакциями открытия отдельных ионов приходится прибегать также к реакциям отделения их друг от друга. Для разделения пользуются различиями в растворимости аналогичных соединений разделяемых ионов или различиями в летучести соответствующих соединений (выпаривают растворы). При использовании систематического метода анализа катионы и анионы делят на группы.

Лекция № 4. Методики обнаружения и идентификации веществ

План лекции:

1. Аналитические квалификации ионов.
2. Качественный анализ катионов.

1. Аналитические квалификации ионов

В качественном анализе неорганических веществ преимущественно анализируются растворы солей, кислот, оснований, которые в водном растворе находятся в виде ионов. Поэтому химический анализ водных растворов электролитов сводится к открытию отдельных ионов, а не элементов или их

соединений. Качественный анализ неорганических веществ делится на качественный анализ катионов и качественный анализ анионов.

Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы. Классификация ионов на аналитические группы основана на отношении ионов к действию групповых реагентов, на сходстве и различии растворимости образуемых ими соединений и на других признаках.

2. Качественный анализ катионов

Систематический метод анализа называют по имени применяемого группового реагента. Например. Для катионов выделяют сероводородный метод, групповым реагентом этого метода служит сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, сероводород H_2S в кислой среде.

В зависимости от того, какой групповой реагент используют для разделения групп ионов, в аналитической химии различают следующие основные схемы классификации катионов: 1. Сероводородная (сульфидная) схема, основанная на образовании сульфидов. В сероводородном методе катионы объединены в пять аналитических групп (табл. 2). Эта классификация является одной из самых удачных и распространенных, так как наиболее полно отражает зависимость между свойством, которое лежит в основе аналитического метода, и положением элемента в Периодической системе Д.И. Менделеева.

Анализ основан на широком использовании в качестве реагента сероводорода и сульфидов в качестве осадителей и на разной растворимости сульфидов катионов разных аналитических групп. Для него характерны большая четкость разделения и высокая чувствительность используемых реакций. Недостаток этого метода состоит в том, что H_2S ядовит и имеет неприятный запах.

Таблица 2 – Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды не растворимы в воде		
Карбонаты растворимы в воде	Карбонаты нерастворимы в воде	Сульфиды растворимы в разбавленных кислотах	Сульфиды нерастворимы в разбавленных кислотах	
I	II	III	IV	V
$\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ и др.	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ и др.	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ и др.	$\text{Cu}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ и др.	$\text{Ag}^+, \text{Hg}^{2+}$ и др.
Группового реагента нет	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Групповой реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Групповой реагент H_2S в присутствии HCl	Групповой реагент HCl

2. Кислотно-основная схема, основанная на взаимодействии катионов с некоторыми кислотами и основаниями. По этой классификации катионы делятся на шесть групп (табл. 3.)

Таблица 3 – Кислотно-щелочная классификация катионов

Номер, название аналитической группы	Катионы, входящие в состав группы	Групповой реагент, характеристика группы
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Группового реагента нет. Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II (хлоридная группа)	Ag^+ , Hg^{2+} , Pb^{2+}	Разбавленная HCl. В осадок выпадают хлориды, нерастворимые в воде
III (сульфатная группа)	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+}	Разбавленная H_2SO_4 . Выпадают в осадок сульфаты, нерастворимые в воде и кислотах
IV (амфолитная группа)	Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Zn^{2+}	Избыток NaOH или KOH. В фильтрате: $[Al(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$
V (гидроксидная группа)	Mg^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , As^{3+} , As^{5+}	Избыток NH_4OH . В осадок выпадают гидроксиды, $Mg(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, нерастворимые в растворах щелочей NH_4OH
VI (аммиакатная группа)	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}	Избыток NH_4OH . В фильтрате – комплексные аммиакаты: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_6]^{2+}$

Кислотно-щелочная схема систематического анализа смеси катионов не требует применения токсичного сероводорода. В основе – использование кислотно-основных свойств неорганических соединений. Недостаток схемы заключается в том, что определяется меньшее число ионов.

3. Аммиачно-фосфатная схема, основанная на использовании различной растворимости фосфатов в воде, кислотах, щелочах и водном растворе аммиака. Принято деление катионов на пять аналитических групп.

4. Сульфидно-щелочная схема, основным реагентом в которой является сульфид аммония $(NH)_2S$. Эта классификация основана, по существу, для замены сероводорода другими соединениями.

Лекция № 5. Классификация аналитических реакций

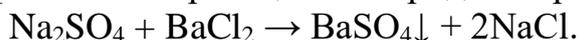
План лекции

1. Аналитические реакции, аналитический сигнал.
2. Капельный анализ. Микрориспаллоскопический анализ.

1. Аналитические реакции, аналитический сигнал

В основе химического качественного анализа лежит **аналитическая, или качественная, реакция**. Это химическая реакция между определяемым элементом и определенным веществом, называемым реагентом или реактивом.

Причем, для аналитических целей применимы лишь те реакции, которые сопровождаются внешним эффектом – аналитическим сигналом. **Аналитическим сигналом** может служить изменение окраски раствора, выпадение осадка, выделение газа. В основном аналитические реакции проводятся в растворах (так называемый «**анализ мокрым путем**»). Поэтому в случае растворов электролитов (солей, кислот, оснований) анализ сводится к обнаружению ионов – катионов и анионов. Например, качественная реакция на сульфат-анион – реакция с хлоридом бария:



BaCl_2 – реагент на сульфат-анион, аналитическим сигналом является выпадение белого осадка сульфата бария. Для обнаружения (или говорят «открытия») карбонат-аниона используют реакцию с раствором соляной кислоты, сопровождающуюся в качестве аналитического сигнала выделением пузырьков углекислого газа:



Классификация аналитических реакций по способу выполнения.

Выполнение реакции на фильтровальной бумаге

На фильтровальную бумагу в определенной последовательности наносятся капли исследуемого раствора и раствора реагента, в результате образуется окрашенное пятно, по цвету которого судят о наличии определенного иона. Видимая реакция происходит на поверхности фильтровальной бумаги. Окрашенные растворимые и нерастворимые продукты реакции благодаря капиллярности бумаги удерживаются рядом с местом образования и более четко видны на белом фоне бумаги.

Для выполнения реакций применяется специально приготовленная фильтровальная бумага, можно использовать “беззольные” фильтры. В осадительных реакциях на поверхности фильтровальной бумаги происходит одновременно осаждение и фильтрование: в центре образуется пятно осадка, а фильтрат концентрируется в области, окружающей пятно. На фильтровальной бумаге одновременно происходят процессы: капиллярное распределение, диффузия, разбухание, адсорбция и химическая реакция.

Реакции в растворах по способу их выполнения делят также на пробирочные, микрокристаллоскопические и капельные.

Пробирочные реакции, как ясно из названия, выполняют в пробирках.

Аналитические реакции могут быть выполнены и «сухим путем». К числу таких реакций относятся, например, реакции окрашивания пламени солями некоторых металлов. Так соли натрия при внесении их на платиновой проволоке в пламя газовой горелки окрашивают его в желтый цвет, соли калия – в фиолетовый, бария – в желто-зелёный, стронция – в карминово-красный. Другой прием анализа «сухим путем» – образование окрашенных перлов (стекло) тетрабората натрия (буры) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или «фосфорной соли» – гидрофосфата натрия и аммония $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при сплавлении их с солями некоторых металлов. Обычно реакцию проводят в ушке платиновой проволоки.

Так, например, при сплавлении с бурой получается окрашенная капля борного стекла («перл буры») синего цвета для кобальта и зеленого – для хрома.

Реакции сухим путем применяются в качественном анализе как вспомогательные и главным образом при предварительных испытаниях образцов.

2. Капельный анализ. Микрористаллоскопический анализ

1) Капельный метод анализа

Реакции капельным методом можно проводить в пробирке, на предметном стекле, на фарфоровой пластинке, на фильтровальной бумаге.

Капельные реакции проводят, нанося капли реактивов на полоску фильтровальной бумаги, а также на предметное стекло, часовое стекло или на специальную капельную пластинку с углублениями и наблюдают образование цветного пятна. В капельном анализе распространены реактивные бумаги: на такую бумагу уже нанесен реагент и анализ сводится к нанесению на нее анализируемого раствора и наблюдению окраски.

Выполнение реакции на предметном стекле.

Образование осадка или окрашенного раствора можно наблюдать на предметном стекле. Например, открытие катиона Fe^{3+} .

На предметное стекло следует нанести 1 каплю раствора FeCl_3 и 1 каплю реагента $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ гексацианоферрат (II) калия. Наблюдается образование продукта реакции осадка темно-синего цвета:



2) Микрористаллоскопический метод анализа

На предметное стекло наносят каплю исследуемого раствора и каплю раствора реагента, выпаривают на водяной бане до образования кристаллов и наблюдают продукт реакции с характерной формой кристаллов под микроскопом.

Например, открытие катиона K^+ . Открытию катиона калия K^+ с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ мешает катион серебра Ag^+ , который образует еще менее растворимое соединение состава $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, чем катион калия.

Для открытия катиона калия используют гексанитрокупрат (II) натрия и свинца $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ или гексанитрокобальтат(III) натрия и свинца $\text{NaPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Эти реагенты образуют с катионами калия K^+ черные кристаллы кубической формы состава $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{KPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Мешают ионы аммония NH_4^+ .

Реакцию проводят следующим образом. На предметное стекло нанести 1-2 капли анализируемого раствора и осторожно выпарить досуха на водяной бане. Охладить стекло, на сухой остаток нанести каплю реагента $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$. Через несколько минут образуются черные кристаллы кубической или прямоугольной формы, которые рассматриваем под микроскопом.

Лекция № 6. Качественный анализ анионов. Методы разделения и концентрирования ионов

План лекции:

1. Классификация и определение анионов.
2. Методы разделения и концентрирования.

1. Классификация и определение анионов

В качественном анализе в основу классификации ионов положено различие в растворимости некоторых образуемых ими соединений; на основании этого различия основан метод отделения одной группы ионов от другой.

В химическом анализе общепринятой классификации анионов не существует.

В основу классификации анионов положена растворимость солей бария и серебра в соответствующих кислотах. Эта классификация не является строго установленной, так как различные авторы подразделяют анионы на различное число групп.

Один из самых распространенных вариантов – подразделение изучаемых анионов на три группы:

- анионы, образующие нерастворимые в воде соли бария;
- анионы, образующие нерастворимые в воде и азотной кислоте соли серебра;
- анионы, образующие растворимые в воде соли бария и серебра.

Наиболее часто используется классификация, основанная на их отношении к двум реагентам – хлориду бария $BaCl_2$ и нитрату серебра $AgNO_3$. В этом случае анионы можно разделить на три аналитические группы (табл. 4).

$BaCl_2$ с анионами I группы образует малорастворимые соединения – $BaSO_3$, $BaCO_3$, $Ba_3(PO_4)_2$, $BaSO_4$. Первые три из них легко растворяются в HCl и даже в CH_3COOH , поскольку образуются более слабые кислоты, чем HCl и CH_3COOH , а $BaSO_4$ не растворяется даже в HCl , поэтому реакцию нужно проводить только в нейтральной или слабощелочной среде. Нитрат серебра $AgNO_3$ с анионами II группы образует малорастворимые соединения. С помощью $AgNO_3$ в присутствии HNO_3 можно отделить анионы II группы от анионов I группы, потому что их соединения с ионом Ag^+ растворяются в HNO_3 . К III группе относятся анионы NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- , которые не имеют группового реагента, так как их соли хорошо растворимы в воде.

Таблица 4 – Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Наблюдение
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, CO_3^{2-} , $B_4O_7^{2-}$, PO_4^{3-}	$BaCl_2$ (нейтральная или слабощелочная среда)	Осадок
II	Cl^- , Br^- , I^- , BrO_3^- , CN^- , SCN^- , S^{2-}	$AgNO_3$ (азотнокислый раствор)	Осадок
III	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-	Нет	Нет осадка с $BaCl_2$ и $AgNO_3$

2. Методы разделения и концентрирования ионов

Для разделения и для концентрирования ионов обычно используют одни и те же методы. Наиболее распространенными из них являются:

- 1 Экстракция (включая экстракционную хроматографию).
- 2 Сорбционные методы (сорбция, ионообменная и хелатная хроматография).
- 3 Осаждение и соосаждение.
- 4 Электрохимические методы.
- 5 Мембранные методы.
- 6 Физические и физико-химические методы.
- 7 Флотация.

Одним из самых распространенных методов является экстракция. Экстракция – метод, основанный на распределении растворённого вещества между двумя жидкими несмешивающимися фазами. Обычно в практике применяют системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический растворитель.

Области применения экстракции быстро расширяются. В настоящее время можно назвать аналитическую химию, радиохимию, ядерную технологию, технологию цветных и редких металлов. Кроме того, необходимо отметить большое значение экстракции для препаративных и аналитических целей в научных исследованиях, например при изучении процессов комплексообразования и состояния веществ в растворах. Развитие экстракционных методов достигло такой степени, что в настоящее время можно экстрагировать любой элемент или разделить любую пару элементов путем применения тех или иных экстракционных систем или выбора соответствующих условий экстракции. Для прогнозирования экстракционной способности различных соединений используются достижения термодинамики, координационной химии, теории растворов, органической химии. Поэтому изучение экстракционных систем способствует развитию химии в целом.

Общие указания к практическим работам по концентрированию и определению микроэлементов.

Концентрирование и последующее определение микроэлементов должны проводиться в условиях, по возможности исключающих попадание в анализируемый раствор определяемых элементов из воды, реактивов, посуды, атмосферы и т.д. Работая с небольшими концентрациями анализируемых веществ, необходимо учитывать также опасность потерь определяемых элементов.

Лекция № 7. Количественный химический анализ

План лекции:

1. Предмет и задачи количественного анализа.
2. Классификация методов количественного анализа.

1. Предмет и задачи количественного анализа

Количественный анализ заключается в определении количественного содержания отдельных составных частей сложного вещества, то есть в определении масс или концентраций компонентов, входящих в состав вещества. В основе количественного анализа лежит зависимость какого-либо свойства от состава образца.

В количественном анализе выделяют методы химические, физические и физико-химические. Отнесение метода к той или иной группе зависит от того, в какой мере определение химического состава вещества данным методом основано на использовании химических или физических процессов или сочетании тех и других процессов.

Разработаны аналитические методы, которые основаны на использовании почти всех известных химических и физических свойств атомов и молекул. Следует учитывать, что аналитическая методика, как правило, состоит из нескольких стадий, каждая из которых основана на том или ином свойстве.

Соответственно трем агрегатным состояниям материи – твердому, жидкому, газообразному – количественные измерения можно проводить путем определения массы (путем взвешивания) и путем определения объемов жидких или газообразных веществ.

2. Классификация методов количественного анализа

Все методы количественного анализа основаны на изучении свойств вещества, связанных с концентрацией определенной зависимостью. В так называемых классических методах аналитической химии (*гравиметрическом* и *титриметрическом*) в качестве таких свойств используются масса вещества и объем раствора. Однако вещество обладает совокупностью многих свойств, оно может поглощать и излучать свет, подвергаться радиоактивному распаду, проводить электрический ток и т.п. Поэтому классические методы постепенно уступают место физико-химическим методам (инструментальным) анализа. Использование различных физических и физико-химических свойств вещества в аналитических целях лежит в основе физико-химических методов анализа. Эти методы обладают многими существенными достоинствами:

1. *Высокая чувствительность*, которая позволяет легко проводить определения при очень малом содержании компонента (10–5 % и меньше). Некоторые методы настолько чувствительны, что позволяют считать чуть ли не отдельные атомы (измерения радиоактивности). В области малых концентраций классические методы вообще неприменимы, и анализ может быть выполнен только физикохимическими методами.

2. *Экспрессность*, т.е. быстрота получения результатов. Физикохимические методы успешно конкурируют с классическими и в области средних концентраций, так как даже приближенный результат анализа, полученный в течение нескольких минут, нередко является более ценным, чем самые точные данные, полученные через несколько часов или дней. Например,

своевременная информация о составе сырья, о степени протекания процесса дает возможность технологу активно вмешиваться в ход технологического процесса и вводить необходимые коррективы.

3. *Универсальность.* В настоящее время можно провести анализ любого объекта, используя тот или иной метод анализа. Физико-химические методы анализа позволяют проводить анализ на расстоянии (анализ лунного грунта, анализ морских вод на больших глубинах и т.д.). Анализ с помощью некоторых физико-химических методов может быть выполнен без разрушения образца (недеструктивный анализ), что имеет большое значение для медицины, криминалистики, некоторых отраслей промышленности и т.д. Часто практический интерес представляет так называемый локальный анализ, который позволяет провести определение компонента в данной «точке» образца, распределение элемента по поверхности анализируемого объекта. Этот анализ имеет особенно большое значение в минералогии, криминалистике, археологии, металловедении, где состав отдельных включений определяет качество материала.

4. *Экономичность.* Несмотря на некоторую дороговизну приборов, физико-химические методы анализа достаточно быстро окупают затраты, так как сокращается время анализа, увеличивается производительность, сокращаются затраты на обслуживающий персонал и реактивы.

5. *Возможность автоматизации.* Использование электронных средств в аналитической химии является перспективным не только для расчета результатов анализа и статистической обработки, но и для решения других аналитических задач. С их помощью можно более надежно выделять аналитический сигнал, проводить более четкое разрешение перекрывающихся сигналов. Компьютеры, встроенные в аналитические приборы, значительно расширяют возможности этих приборов. Все эти достоинства открывают перед физико-химическими методами самые широкие перспективы применения их в производстве, медицине, технике и науке. Исключительное значение эти методы имеют для решения таких важных задач, как улучшение качества продуктов питания, лекарств, повышение эффективности производства, охрана окружающей среды, очистка питьевых и сточных вод, препаратов, получение продуктов высокой степени чистоты.

Погрешности анализа физико-химическими методами составляют в среднем 2–5 %, что несколько превышает погрешности классических методов анализа. Однако такое сравнение относится к разным концентрационным областям. При небольшом содержании определяемого компонента (10–3 % и менее) классические методы вообще непригодны, а при больших концентрациях физико-химические методы успешно конкурируют с ними, а некоторые даже превосходят классические методы по точности (например, кулонометрия). В настоящее время погрешность определений физико-химическими методами снижается за счет конструирования более точных приборов и совершенствования методик анализа.

Однако классические химические методы своего значения не потеряли. Они используются там, где при высоком содержании определяемых компонентов не требуются ограничения по времени проведения анализа. Недостатком большинства физико-химических методов является то, что для их применения используются стандартные растворы, эталоны, а также часто градуировочные графики. В группе физико-химических методов анализа иногда выделяют физические методы. Четкого и однозначного критерия для такого выделения нет, поэтому выделение физических методов в отдельную группу принципиального значения не имеет.

Общее число физико-химических методов анализа велико – оно составляет несколько десятков, но наибольшее практическое применение находят три группы.

Самые распространенные методы анализа: 1) оптические; 2) электрохимические; 3) хроматографические.

Среди указанных трех групп самой обширной по числу методов и важной по практическому значению является группа оптических методов анализа. Перечень групп является далеко неполным. Сюда не вошли многие методы (кинетические, радиометрические, массспектральные и др.), что, конечно, нельзя считать признаком их второстепенности.

Лекция № 8. Количественный химический анализ

План лекции:

1. Значение и роль количественного анализа в развитии химических проблем и в решении практических вопросов.
2. Методы и методики проведения анализов. Пробоподготовка.

1. Значение и роль количественного анализа в развитии химии и в решении практических вопросов

В настоящее время аналитическая химия как область науки перестала быть только частью химии, она превратилась в крупную самостоятельную дисциплину. Связано это в основном с мощным расширением арсенала методов анализа, среди которых – химические, физические, биологические. Аналитическая химия, аналитическая служба решают или должны решать множество жизненно важных задач в государстве и обществе. Это контроль производственных процессов, диагностика в медицине, мониторинг объектов окружающей среды, обеспечение нужд военных, криминалистов, археологов. Развивается новая общая теория, включающая, например, метрологию анализа. Резко возросли возможности химического анализа в части чувствительности и быстроты. Многие методы позволяют одновременно определять несколько десятков компонентов. Обычными становятся анализы без разрушения анализируемого образца, на большом расстоянии, в потоке, в отдельной микроскопической точке или на поверхности. Математизация и компьютеризация значительно расширили возможности известных методов и позволили создать принципиально новые.

2. Методы и методики проведения анализов. Пробоподготовка

Задача химического анализа – определить наличие (качественный анализ) и содержание (количественный анализ) компонентов в анализируемом материале. Химический анализ сложных материалов обычно включает много самых разнообразных операций. Часть из них имеет чисто механический характер, другие сопряжены с разнообразными химическими реакциями. Четкое и подробное описание того, как следует выполнять анализ для решения конкретной аналитической задачи, отражается в аналитической методике. Методика может быть известной, проверенной, аттестованной, официально зарегистрированной. Может быть новой, вновь разработанной. Требования, предъявляемые к методикам анализа:

1. Точность.

2. Чувствительность анализа. Коэффициент чувствительности – мера степени изменения аналитического сигнала Y при изменении концентрации:

$$S = dY/dC (y_x = Sc_x).$$

Предел обнаружения ($C_{\min,P}$) – наименьшее содержание компонента, определяемое данным методом с вероятностью P :

$$C_{\min,P} = 3S_{\text{фон}} / S.$$

Диапазон определяемых содержаний – область значений содержаний ($C_H - C_B$), ограниченная измерением аналитического сигнала с заданной точностью. Правильность – характеристика близости среднего результата измеренной величины к постулируемому истинному значению.

Воспроизводимость – характеристика разброса результатов измерений относительно среднего значения (S – стандартное отклонение; S_r – относительное стандартное отклонение).

3. Селективность (избирательность) анализа – возможность определять или обнаруживать искомый компонент (молекулы, ионы, функциональные группы и т. д.) в присутствии других сопутствующих компонентов. Реагенты и химические реакции, обеспечивающие высокую избирательность анализа, называются высокоизбирательными. Если мешающих компонентов нет, то методику называют специфической. Избирательность анализа характеризуют числом сопутствующих компонентов, которые не мешают определению искомого компонента, и максимальными отношениями содержаний каждого из сопутствующих и искомого компонентов, при которых еще возможно надежное определение или обнаружение последнего факторами селективности. Наиболее высокой избирательностью анализа характеризуются методы многокомпонентного анализа – масс-спектрометрия, нейтронно-активационный анализ, газожидкостная хроматография и другие.

4. Рабочий диапазон определяемых содержаний.

5. Экспрессность.

6. Стоимость.

7. Безопасность.

8. Автоматизация.

Для наиболее распространенных и часто употребляемых анализов методики изложены в нормативных документах (ГОСТах). Главное требование, предъявляемое к анализу, – отразить истинное содержание компонентов в пробе. Результаты анализа будут удовлетворять этому требованию только в том случае, если все операции выполнены правильно. Правильные результаты можно получить только при тщательном и внимательном выполнении всех операций. Но даже в этом случае неизбежны отдельные погрешности, то есть отклонения от истинного значения измеряемой величины.

Физико-химические методы анализа основаны на использовании физико-химического свойства вещества (аналитического сигнала) и нахождении его зависимости от природы вещества и содержания его в анализируемой пробе. Почти во всех физико-химических методах анализа применяют два методических приема: метод прямых измерений и метод титрования (косвенных измерений). В прямых методах используется непосредственно зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Качественной характеристикой являются свойства, зависящие от природы вещества (длина волны в спектроскопии, потенциал полуволны в полярографии и др.), количественной характеристикой служит интенсивность сигнала (интенсивность спектральной линии в первом случае и сила диффузионного тока – во втором). В косвенных методах (методах титрования) в ходе титрования измеряется интенсивность аналитического сигнала и строится кривая титрования в координатах: интенсивность сигнала – объем добавленного титранта (мл).

Все методы количественного анализа делятся на: 1) химические; 2) физико-химические; 3) физические; 4) биологические.

Целесообразно выделить три главных этапа в любом аналитическом определении: 1) отбор пробы; 2) проведение анализа; 3) статистическая обработка результатов анализа.

Таблица 5 – Способы разложения проб

«Сухие»	«Мокрые»
1. Термическое разложение	1. Растворение
1.1 Пиролиз	1.1. Растворение в кислотах
1.2. Сухое озоление	1.2. Растворение в щелочах
1. Сплавление	1.3. Растворение в органических растворителях
2.Спекание	1.4. Растворение в автоклавах

Способы пробоподготовки

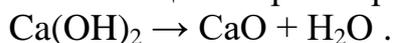
- Непосредственный ввод пробы в прибор без специальной подготовки.
- Превращение газа в жидкость – конденсация или экстракция из газовой фазы.

- Превращение газа в твердое тело – конденсация.
- Превращение жидкости в газ – испарение.
- Непосредственный ввод пробы в прибор или жидкостная экстракция.
- Превращение жидкости в твердое тело – осаждение, выпаривание растворителя, лиофильное высушивание.
- Превращение твердого в газ – испарение.
- Превращение твердого в жидкость – растворение, мокрое разложение.

Многие образцы содержат воду, которую перед выполнением анализа нужно удалить, а сам материал высушить. Это может быть:

- химически несвязанная вода (адсорбированная на поверхности твердого образца; сорбированная в капиллярах аморфных веществ; окклюдируемая полостями минералов, руд, горных пород);

- химически связанная вода (кристаллизационная): $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; конституционная, выделяющаяся в результате разложения веществ при нагревании:



Лекция № 9. Математическая обработка результатов анализа

План лекции:

1. Основные определения математической статистики.
2. Выявление погрешностей.
3. Оценка результатов анализа.

1. Основные определения математической статистики

Обработка результатов измерения направлена на преобразование их в аналитическую информацию, касающуюся качественного и количественного состава исследуемого объекта. В современных приборах значительную часть этой работы выполняет компьютер.

Обеспечение качества анализа

Оценка ошибок анализа имеет прямое значение для оценки правильности полученных результатов. Результаты, получаемые при проведении количественного анализа, должны быть правильными и воспроизводимыми.

Правильность – это соответствие результата анализа истинному значению содержания определяемого компонента в анализируемом образце.

Разность между полученным результатом и истинным (или наиболее достоверным) называется абсолютной ошибкой:

$$D_{\text{абс}} = |x_i - \mu|.$$

Отношение абсолютной ошибки к истинному значению называется относительной ошибкой. Обычно выражают в процентах:

$$D_{\text{отн.}} = |x_i - \mu| / \mu \cdot 100\%.$$

Различают следующие виды ошибок:

Систематические ошибки – зависят от определенных причин и повторяются при выполнении параллельных измерений. Они имеют постоянный знак, т.е. влияют на результат либо только в сторону его

увеличения, либо только уменьшения. Среди систематических ошибок выделяют:

1) *инструментальные ошибки* – зависящие от точности изготовления приборов, например, точности калибрования разновесок или мерной посуды;

2) *методические ошибки* – зависящие от особенностей применяемого метода анализа, например, индикаторная ошибка при титриметрическом анализе, растворимость осадка при промывании в гравиметрии, неустойчивость фотометрируемых растворов во времени;

3) *ошибки, определяющиеся чистотой применяемых реактивов* – возникающие из-за присутствия в них определяемых веществ или веществ, мешающих определению.

Способы обнаружения систематических ошибок:

1. Выполнение анализа другим методом (в т.ч. другим измерительным прибором, с другими реактивами и в другой лаборатории).

2. Проведение холостого опыта. Если есть вероятность того, что применяемые реактивы содержат определяемый компонент, то необходимо провести анализ без исследуемого образца, только с используемыми реактивами. Полученное содержание компонента в реактивах потом вычитают из результата анализа исследуемого образца.

3. Анализ стандартных образцов. Это образцы материалов, содержание компонентов в которых известно с высокой точностью, что позволяет применять их для контроля правильности анализа. Влияние систематических ошибок можно устранить или ввести на них поправку.

Случайные ошибки – возникают случайным образом, в силу неопределенных причин и при повторных измерениях имеют разные значения и знаки. Учесть и исключить такие ошибки невозможно, но они могут быть уменьшены при увеличении числа параллельных определений с последующей обработкой полученных результатов методами математической статистики.

Грубые ошибки (промахи) – результаты, вызванные грубыми ошибками при проведении анализа: ошибки при снятии показаний с приборов, потери части раствора из-за проливания, случайный обмен колбами с другим аналитиком и др. Такие результаты обращают на себя внимание в ряду результатов параллельных измерений, т.к. заметно превышают их или наоборот, заметно ниже. Грубые промахи отбрасываются. Промахи могут быть даже у самого опытного аналитика. А чтобы не принять промах за правильный результат, определение должно проводиться не один раз, а как несколько параллельных определений.

Воспроизводимость характеризует повторяемость результатов измерений, близость их друг к другу. Разброс результатов оценивается по отношению к истинному значению или среднему результату измерений. Воспроизводимость сама по себе не может служить доказательством правильности анализа. Если мы выполняем измерения на неправильно отрегулированном приборе, то несмотря на воспроизводимые результаты, правильным анализ не будет.

2. Выявление погрешностей

Оценка достоверности получаемых результатов имеет первостепенное значение, особенно при работе с малыми количествами веществ. Поэтому результаты экспериментальных данных обрабатывают, используя методы математической статистики. Методы математической статистики применяются для оценки случайных ошибок измерения.

Обработка результатов эксперимента по среднему значению

В процессе эксперимента может быть получено «n» измеренных значений: показаний прибора, значений массы, веса, объема и т.п. Путем проведения измерения и всех последующих расчетов могут быть получены конечные значения измеренных величин – результаты.

Статистической обработке могут подвергаться как измеренные значения, так и результаты. Численные значения, используемые в статистической обработке, называются вариантами и обозначаются символом «x». Если обрабатывается «n» вариант, то можно вычислить:

x – среднее для «n» обрабатываемых вариантов:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n};$$

Y – дисперсию для «n» вариантов:

$$Y = \frac{\sum_{i=1}^n x_i - x^2}{n-1}$$

или S – стандартное отклонение:

$$S = \sqrt{Y} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i - x^2}{n-1}}.$$

3. Оценка результатов анализа

Дисперсия и стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость метода, то есть рассеяние отдельных вариантов (измеренных значений или результатов) относительно среднего x. При условии отсутствия систематических ошибок оценка правильности определения производится путем вычисления доверительного интервала, внутри которого с заданной степенью надежности «α» лежит истинное значение определяемой величины:

$$x \pm \frac{t_{\alpha k} \cdot s}{\sqrt{n}},$$

где $t_{\alpha, k}$ – табличная величина (коэффициент распределения Стьюдента), которая табулирована для определяемого значения степени надежности «α» и числа степеней свободы k (k = n-1). Степень надежности задается самим экспериментатором. Обычно α принимают равным 0,95 или 0,90. Для трех измерений (k=2) и α=0,95 коэффициент Стьюдента равен 4,3. Таким образом, полученные экспериментальные данные сводят в таблицы.

Лекция № 10. Гравиметрический метод анализа

План лекции:

1. Общая характеристика метода.
2. Механизм образования осадка и условия осаждения. Форма осаждения. Полнота осаждения. Чистота осадка. Промывание осадков

1. Общая характеристика метода

Гравиметрия является простым и точным, хотя довольно продолжительным, методом анализа. Сущность гравиметрии заключается в том, что определяемую часть анализируемого вещества изолируют либо в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава, которое затем взвешивают. Гравиметрический анализ широко используют при количественных определениях. С его помощью определяют содержание микроэлементов в удобрениях, почвах, кормах, минеральном сырье. Этим методом определяют кристаллизационную воду в солях, гигроскопическую воду в почве, удобрениях, растительном материале. Гравиметрически определяют содержание сухого вещества в плодах и овощах, клетчатке, а также сырой воды в растительном материале и влажности пищевых продуктов.

Сущность метода, его преимущества и недостатки

Гравиметрия – абсолютный (безэталонный) метод анализа, заключающийся в выделении вещества и его взвешивании. Аналитическим сигналом в гравиметрии является масса вещества.

Достоинства метода: высокая воспроизводимость (ошибка составляет 0,05–0,2 %), универсальность, простота.

Недостатки метода: длительность определения, малая селективность, чувствительность, деструктивность. Гравиметрические методы подразделяются на методы отгонки, выделения и осаждения.

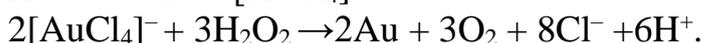
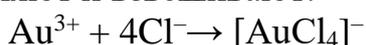
Метод отгонки

Пробу нагревают или обрабатывают кислотами. Определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества. Измеряют либо массу отогнанного вещества (прямой метод), либо массу остатка (косвенный метод). В прямых методах образующееся газообразное вещество пропускают через сосуд, содержащий поглотитель. По привесу сосуда находят массу поглощенного вещества. Косвенные методы основаны на измерении убыли массы пробы после отгонки летучего компонента.

Метод выделения

Пробу переводят в раствор, из которого выделяют определяемый элемент в свободном виде или в виде осадка простого вещества, который промывают, высушивают и взвешивают.

Пример 1. При определении золота в горных породах растворяют пробу в смеси азотной и соляной кислот («царской водке») и золото восстанавливают, выделяют и взвешивают:



Пример 2. При электролизе растворов солей Ag, Cu, Hg, Au на катоде восстанавливается металл:



Этот вариант осадительного метода называется электрогравиметрией. Но наибольшее значение имеют методы осаждения. В них определяемый компонент выделяют в осадок в виде малорастворимого соединения, которое после соответствующей обработки взвешивают.

В ходе гравиметрического определения различают следующие операции:

1. Отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу.

2. Взятие навески. Навеской называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа. При слишком малой навеске мала точность анализа. При слишком большой навеске много времени уходит на промывку и фильтрацию.

Аналитической практикой установлено, что наиболее удобны в работе кристаллические осадки массой около 0,5 г и аморфные осадки массой 0,1–0,3 г.

3. Растворение навески в воде или другом растворителе. При подборе растворителя учитывается объем раствора в ходе осаждения, диапазон концентраций определяемого компонента, наличие мешающих примесей, температура и рН раствора.

4. Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения). Осадитель выбирают исходя из ряда требований, предъявляемых к осадку.

2. Механизм образования осадка и условия осаждения. Форма осаждения. Полнота осаждения. Чистота осадка. Промывание осадков

Выбор осадителя. Требования к осаждаемой форме:

1) Селективность действия осадителя. В осадок должна выделяться только осаждаемая форма. Селективность осаждения достигается выбором адекватного осадителя, регулированием рН, маскированием примесей.

2) Полнота осаждения. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно: его концентрация в растворе после осаждения должна быть $\leq 10^{-6}$ М, а остаточное количество находиться за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г). Осадок должен быть практически нерастворим: для бинарного осадка $PP < 10^{-8}$, а для более сложного осадка еще меньше.

3) Быстрое отделение осадка от раствора, при котором лучше фильтруются крупнокристаллические осадки.

4) Осадок должен быть чистым. Основной примесью часто бывает лишний осадитель, поэтому он при прокаливании должен разлагаться и удаляться.

5) Осадок должен количественно, без потерь, превращаться в гравиметрическую форму постоянного состава. Получающийся осадок (осаждаемая форма) должен, прежде всего, обладать как можно меньшей растворимостью в используемом растворителе.

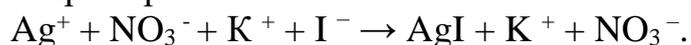
Очевидно, что при гравиметрическом определении ионы Ba^{2+} следует осаждать в виде сульфата $BaSO_4$, имеющего наименьшую величину произведения растворимости. При осаждении нужно всегда брать некоторый избыток осадителя, обычно 1,5-кратный. Это связано со многими факторами: диссоциацией, гидролизом и т.д. Кроме того, если брать компоненты в эквивалентных количествах, то образуется насыщенный раствор, а значит, над осадком всегда будет находиться некоторое количество неосажденных ионов.

Добавление большего объема осадителя может повысить растворимость осадка вследствие образования комплексных соединений, кислых солей и т.д.

В гравиметрии для получения крупнокристаллических осадков осаждение проводят, как правило, из горячих разбавленных растворов медленным добавлением раствора осадителя при непрерывном перемешивании. Если ПР осадка очень мало, то получить крупнокристаллические осадки трудно. Немалый вклад в улучшение структуры кристаллических осадков вносит старение осадка, то есть настаивание осадка под маточным раствором. При этом уменьшается общая поверхность осадка за счет укрупнения кристаллов и совершенствуется форма кристаллов.

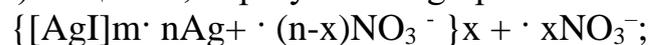
В аморфном состоянии осаждаются вещества с очень низким значением ПР (гидроксиды, сульфиды). Для получения аморфных осадков быстро смешивают концентрированные горячие растворы и отфильтровывают осадки. Образование аморфных осадков происходит через стадию образования коллоидных растворов и их коагуляции. Коллоидный раствор образуется, если при добавлении осадителя возникает очень много центров кристаллизации. Коллоидные частицы – мицеллы – имеют размер 1–100 нм, проходят через поры фильтра, осадок теряется. Устойчивость коллоидного раствора зависит от заряда мицелл.

Например:

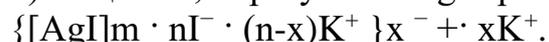


Образуются мицеллы следующего строения:

а) мицеллы, образуемые Ag при избытке нитрата серебра:



б) мицеллы, образуемые AgI при избытке иодида калия:



Коллоидные частицы, несущие одноименные электрические заряды, отталкиваются друг от друга. Силы взаимного отталкивания мешают частичкам сблизиться настолько, чтобы произошло взаимное притяжение. Заряженные частички обладают высокой адсорбционной способностью, они притягивают к себе частицы, несущие обратные по знаку электрические заряды, и образуют с ними малорастворимые соединения.

В первую очередь на поверхности заряженных коллоидных частиц адсорбируются те ионы, которые дают наименее растворимые осадки с ионами, входящими в состав этих частиц. Кроме того, адсорбируются те ионы, концентрация которых наибольшая.

Коагуляция коллоидов требует наличия в растворе электролитов. Заряд мицелл тогда нейтрализуется, они слипаются, и образуется осадок.

Действие электролита тем сильнее, чем выше заряды его ионов и больше концентрация.

Аморфные осадки имеют большую удельную поверхность и сильно загрязняются.

Проба на полноту осаждения. Как только раствор над осадком становится совершенно прозрачным, делают пробу на полноту осаждения. Для этого

добавляют еще 2–3 капли осадителя. Если при этом в месте смешения растворов появляется легкая муть, то полнота осаждения не достигнута. В таком случае добавляют еще несколько капель осадителя и повторяют процесс осаждения.

Фильтрование. Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси. Перед началом фильтрования выбирают фильтр необходимой плотности (в зависимости от размера частиц осадка) и наиболее подходящего размера (в зависимости от массы осадка).

Промывание осадка (с пробой на полноту промывания).

Лекция № 11. Гравиметрический метод анализа

План лекции:

1. Чистота осадка в гравиметрии.
2. Расчеты в гравиметрическом анализе. Погрешности гравиметрии.

1. Чистота осадка в гравиметрии

Загрязнение осадка и борьба с ним

Образующийся в растворе осадок всегда содержит примеси, что завышает массу гравиметрической формы.

Причины:

- 1) совместное осаждение;
- 2) последующее осаждение;
- 3) соосаждение: адсорбция; окклюзия; изоморфная сокристаллизация.

Совместное осаждение

В растворе находятся определяемый компонент X и постороннее вещество Y. Вводимый осадитель R образует осадки XR и YR с близкими значениями ПР. При условии, если

$$[X][R] > \text{ПР}_{XR} \text{ и } [Y][R] > \text{ПР}_{YR},$$

в осадок будут выпадать оба вещества совместно.

Последующее осаждение

Условия те же: $[X][R] > \text{ПР}_{XR}$ и $[Y][R] > \text{ПР}_{YR}$, но примесь склонна образовывать пересыщенные растворы, ее осаждение более медленное, чем основного компонента.

Например: в растворе Mg^{2+} и Ca^{2+} , осадитель $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

Осадок CaC_2O_4 образуется быстрее, а MgC_2O_4 осаждается на этот осадок.

Соосаждение – это загрязнение осадка примесями, которые в данных условиях сами не образовали бы осадка, для них $[Y][R] < \text{ПР}_{YR}$, то есть раствор не насыщен ионами примесей.

Соосаждение – захват примесей из ненасыщенного раствора. Может быть трех видов: адсорбция, окклюзия, изоморфное соосаждение (сокристаллизация).

Адсорбция – это поглощение ионов и молекул поверхностью осадка. Она характерна больше для аморфных осадков.

Сильнее всего притягиваются собственные ионы осадка. В результате поверхность частиц заряжается (положительно или отрицательно) и затем из раствора адсорбируются противоионы. Если в растворе присутствуют разные противоионы, то преимущественно сорбируются высокозарядные ионы, особенно, если их концентрация больше.

Из двух одинаково заряженных ионов равной концентрации преимущественно адсорбируется тот, который образует с ионом осадка менее растворимое соединение или связь с большей долей ковалентности.

Сильнее адсорбируются близкие по размерам ионы. Количественно адсорбция зависит:

- от общей площади поверхности осадка;
- концентрации загрязняющих веществ;
- температуры (при повышении T^0 адсорбция уменьшается).

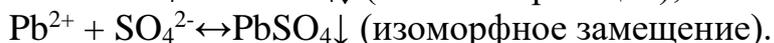
Загрязнение осадка адсорбированными примесями можно снизить при его промывании. Промывать водой нельзя – кристаллические осадки растворяются, а аморфные подвергаются пептизации, т.е. переходу в коллоидный раствор. Кристаллические осадки промывают раствором, содержащим ион-осадитель, а аморфные – растворами электролитов. *Окклюзия* – загрязнение осадка примесями в процессе роста и объединения кристаллов.

Причины: 1) адсорбция ионов на поверхности растущего кристалла; 2) механический захват маточного раствора в полости и трещины осадка. Примеси, окклюдируемые осадком, не удаляются при промывании. Уменьшить их можно:

1) состарив осадок. При старении осадка значительная часть примесей с маленьких кристаллов переходит в раствор;

2) перекристаллизацией осадка.

Изоморфная сокристаллизация – образование смешанных кристаллов (твердых растворов) за счет замещения ионов кристаллической решетки. Причины – одинаковые заряды и близкие радиусы иона осадителя и иона примеси. Например:



При изоморфной сокристаллизации примесь распределена по всему объему осадка, поэтому промывание или перекристаллизация неэффективны.

При промывании необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами осадка. Чтобы исключить потери, осадки промывают разбавленным раствором осадителя, растворами электролитов-коагуляторов, дистиллированной водой. Повторив промывание 4–5 раз, делают пробу на полноту удаления примесей.

При разработке методик исследуют влияние температуры на массу осадка на приборах термовесах или дериватографах, строят термографические кривые и оценивают содержание той или иной формы при разных температурах.

Взвешивание осадка. Состав вещества, подлежащего взвешиванию (гравиметрическая форма), должен строго отвечать химической формуле.

2. Расчеты в гравиметрическом анализе. Погрешности гравиметрии

Вычисление результатов анализа. Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Например, если в силикате определяют содержание SiO_2 , то для вычисления пользуются формулой:

$$\text{SiO}_2, \% = m/g \cdot 100,$$

где m – масса осадка SiO_2 , г; g – масса навески силиката, г, так как гравиметрической формой является определяемое вещество – SiO_2 .

Однако чаще массу определяемого компонента непосредственно не взвешивают. Например, при определении сульфат-ионов взвешивают осадок сульфата бария. Поэтому для пересчета массы осадка в массу определяемого компонента вводят гравиметрический фактор F , который равен:

$$F = a \cdot M_{\text{опред.в-ва}} / b \cdot M_{\text{грав.формы}},$$

где a и b – целые числа, на которые умножают молярные массы, чтобы число молей в числителе и знаменателе было химически эквивалентно.

Например, если гравиметрической формой является $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, то для пересчета в MgO следует использовать $F = 2\text{MgO}/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Пользуясь гравиметрическими факторами (которые также можно найти в специальных химических справочниках), можно вычислить процентное содержание определяемого компонента в анализируемом объекте или рассчитать массу навески, необходимую для выполнения одного определения. Для этого используют формулу:

$$P, \% = mF / g \cdot 100,$$

где m – масса гравиметрической формы; F – гравиметрический фактор; g – навеска исследуемого вещества; P – содержание определяемого компонента, %.

Пример 1. Рассчитайте гравиметрические факторы при определении Ag и P_2O_5 , если гравиметрическими формами являются соответственно AgCl и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Решение. Гравиметрический фактор определяется по формуле:

$$F = a \cdot M_{\text{опред.в-ва}} / b \cdot M_{\text{грав.формы}},$$

где a и b – стехиометрические коэффициенты при определяемом элементе в гравиметрической форме и определяемом компоненте соответственно. При определении серебра в виде AgCl гравиметрический фактор равен:

$$F = 1 \cdot 107,8682 / 1 \cdot 143,3213 = 0,7526.$$

При определении P_2O_5 в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

$$F = 2 \cdot 141,9461 / 2 \cdot 222,5378 = 0,6379.$$

Пример 2. Определить массовую долю (%) бария в образце хлорида бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Навеска чистого $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 0,4872 г. Масса осадка сульфата бария после прокаливания равна 0,4644 г.

Решение. Содержание определяемого компонента x (%) в анализируемом образце рассчитывают по формуле:

$$X \% = m_{\text{грав.формы}} \cdot F \cdot 100 / m_{\text{навески}}$$

Гравиметрический фактор F рассчитывают по формуле или находят в справочнике, он составляет 0,5887. Рассчитывают содержание Ва в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$X (\%) = 0,4644 \cdot 0,5887 \cdot 100 / 0,4872 = 56,09\%$$

Лекция № 12. Титриметрический метод анализа

План лекции:

1. Основные понятия титриметрии.
2. Сущность титриметрического анализа.

1. Основные понятия титриметрии

Титриметрия (фр. titre – качество, характеристика; греч. metreo – измеряю) – совокупность методов количественного анализа, основанных на проведении стехиометрических химических реакций в растворе, реже – в газовой фазе.

История метода

Титриметрический анализ возник в XVIII веке. Название «титриметрический анализ» предложено Ж. Гей-Люссаком. Он ввел основные термины – титрование, титр, титрант – и внес большой вклад в развитие этого метода.

Принцип метода

Титриметрический метод анализа основан на точном измерении объема реагента, израсходованного на взаимодействие с определяемым веществом. К раствору пробы, содержащей определяемый компонент X (*титруемое вещество*), прибавляют последовательно и контролируемо раствор с точно известной концентрацией реагента R (*титрант*). Этот процесс называют титрование.

Растворы реагента с точной концентрацией (титранта) называют рабочими (*титрованными*). Однако эти вещества часто имеют непостоянный состав вследствие загрязнения, поглощения из воздуха воды и других примесей. Поэтому приготовить их растворы точных концентраций невозможно. Для установления концентрации рабочих растворов используют стандартные растворы.

Стандартные растворы – это растворы, полученные из точной навески стандартного вещества.

Требования, предъявляемые к стандартным веществам

1. Должны быть химически чистыми (х.ч.).
2. Устойчивы в твердом виде и растворе.
3. Состав их строго соответствует определенной формуле.
4. Должны иметь большую молярную массу эквивалента.

Точно известный объем анализируемого раствора с помощью пипетки помещают в коническую колбу, к нему добавляют небольшими порциями титрант из бюретки, тщательно перемешивая раствор в колбе (рис. 1). В процессе титрования в качестве аналитического сигнала измеряют объем титранта, израсходованного для достижения конечной точки титрования (к.т.т.).

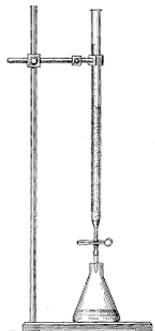


Рисунок 1 – Прибор для титрования:

1 – бюретка с раствором титранта; 2 – коническая колба с анализируемым раствором; 3 – лист белой бумаги под колбой; 4 – штатив

В идеале точка эквивалентности и точка конца титрования совпадают и $V_{\text{к.т.т.}} = V_{\text{т.экв.}}$.

На практике между ними наблюдается некоторая разница. Чем больше эта разница, тем больше погрешность титрования, поэтому следует подбирать такой индикатор, чтобы разность между точкой эквивалентности и точкой конца титрования была минимальной и $V_{\text{к.т.т.}} \rightarrow V_{\text{т.экв.}}$.

Не все химические реакции можно использовать для проведения титрования.

Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям

1. Реакции между растворами должны протекать быстро.
2. Точка эквивалентности должна хорошо фиксироваться.
3. Посторонние примеси не должны мешать определению.
4. Один из растворов должен иметь точную концентрацию.

Посуда, используемая в титриметрии

1. Бюретки для измерения объема реагента, пошедшего на титрование.
2. Пипетки (в том числе пипетки Мора) для измерения объемов растворов, взятых для титрования.
3. Мерные колбы для приготовления растворов точных концентраций.
4. Мерные цилиндры и мензурки для приблизительного измерения объема жидкостей.
5. Конические колбы для титрования.

Классификация титриметрических методов

1. По характеру химической реакции, лежащей в основе метода:

1. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации):

а) ацидиметрия; б) алкалиметрия.

2. Осадительное.
3. Окислительно-восстановительное (редоксметрия).
4. Комплексометрическое (комплексометрия).

II. По способу титрования:

1. Прямое, когда анализируемый раствор титруют раствором реагента или наоборот. В основе титриметрических методов титрования лежит закон эквивалентов. При прямом титровании в точке эквивалентности $v_{\text{эКВ}}f(X) = v_{\text{эКВ}}f(R)$.

Прямое титрование – самый распространенный и удобный вариант титриметрии, но не всегда возможный.

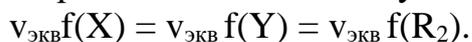
2. Обратное (титрование по остатку) – используется, когда основная реакция протекает медленно.

3. Заместительное титрование (титрование по замещению). В этом методе к определяемому веществу добавляют специальный реагент, вступающий с ним в реакцию. Один из продуктов взаимодействия оттитровывается рабочим раствором.

При заместительном титровании проводят двухстадийное титрование:



Сначала к пробе добавляют избыток раствора вспомогательного реагента R_1 (точную концентрацию и объем реагента R_1 знать необязательно). Продукт реакции Y_1 (он эквивалентен X) оттитровывают раствором R_2 . Расход титранта R_2 пропорционален количеству X в пробе:



III. По способу фиксирования точки эквивалентности:

1. Безиндикаторное титрование используют в том случае, если окраска различных форм реагента существенно отличается.

2. Индикаторное титрование. К титруемой пробе заранее прибавляют небольшое количество специального реагента – индикатора. После достижения точки эквивалентности индикатор взаимодействует с титрантом, переходит в новую форму и изменяет окраску. Важно, чтобы переход окраски происходил скачкообразно, от 1 «лишней» капли титранта.

2. Сущность титриметрического анализа

Составные части титриметрических методов:

1. Титрант, или рабочий раствор, или вторичный стандарт

Титрантом в зависимости от метода могут быть кислота, щелочь, перманганат калия, йод и др., то есть, растворы веществ, точные концентрации которых приготовить нельзя по навеске.

Минеральные кислоты (HCl , H_2SO_4 ...) выделить в чистом виде невозможно. Щелочи ($NaOH$, KOH) имеют непостоянный состав, так как, поглощая из воздуха CO_2 и влагу, изменяют состав при хранении и

взвешивании. Поэтому раствор титранта готовят примерной концентрации и затем титруют раствором подходящего стандартного **вещества**.

Установление точной концентрации титранта по стандартному раствору (**первичному стандарту**) называется **стандартизацией титранта (рабочего раствора)**.

2. Первичный стандарт, или установочное вещество

Раствор точной концентрации называется титрованным. Он может быть приготовлен, и тогда он называется **приготовленный стандартный раствор** или **первичный стандарт**.

Его можно приготовить из фиксанала. Фиксанал — это запаянная стеклянная ампула с углублениями, в которую помещено точное количество моль эквивалентов массы вещества. Например, фиксанал содержит точно 0,1 моль эквивалента вещества. Растворяя содержимое ампулы в мерной колбе объемом в 1 л, получают 1 л раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Промышленность выпускает фиксаналы с различными веществами как в виде растворов (HCl, KOH...), так и в виде сухих веществ (KMnO₄, Na₂C₂O₄, ...).

Содержимое ампулы фиксанала количественно переносят в мерную колбу определенного объема и доводят водой до метки. Для этого в горло колбы вставляют воронку, в нее вкладывают заостренный стеклянный боек, о который разбивают дно чистой ампулы. Затем заостренной стеклянной палочкой пробивают отверстие в верхней части ампулы и дают содержимое ампулы полностью стечь (если раствор) или высыпаться (если сухое вещество) в колбу. Через верхнее отверстие ампулу ополаскивают дистиллированной водой.

Хорошо промывают ампулу, воронку, затем их вынимают и доводят дистиллированной водой до метки. Закрывают пробкой и хорошо перемешивают.

Можно готовить стандартный раствор из **точной навески установочного вещества**.

Установочные вещества должны обладать определенными свойствами. Они должны быть химически чистыми, легко очищаться кристаллизацией, иметь постоянный состав с определенной формулой, не изменяющейся при хранении, взвешивании. Быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу, CO₂ из воздуха.

3. Установление точки эквивалентности, конца титрования

В ходе титрования нужно установить момент окончания реакции, конец титрования, определить точку эквивалентности, когда вещества прореагируют в эквивалентных количествах. Для определения точки эквивалентности, конца титрования используют инструментальный, индикаторный способ. В точке эквивалентности индикатор меняет окраску. Но обычно индикатор изменяет окраску не строго в точке эквивалентности, а с некоторым отклонением от нее.

Иначе говоря, конечная точка титрования не всегда совпадает с точкой эквивалентности, а находится вблизи этой точки.

Лекция № 13. Титриметрический метод анализа

План лекции:

1. Применение индикаторов.
2. Расчеты в титриметрическом анализе.

1. Применение индикаторов

Требования, предъявляемые к индикаторам:

1. Хорошая растворимость, растворы должны быть устойчивы при хранении.
2. Должны существовать в растворах в нескольких формах, различных по структуре молекул. Между формами должно устанавливаться химическое равновесие.
3. Цветной индикатор должен интенсивно поглощать свет в видимой области спектра. Окраска должна быть различима даже при очень низкой концентрации индикатора. Изменение окраски – процесс обратимый.
4. Разные формы индикатора должны быть различны по своей окраске, а переход окраски – быстрым и контрастным. Переход индикатора из одной формы в другую при изменении состава раствора должен происходить очень быстро, до доли секунды. Он должен вызываться единственным фактором, одним и тем же для всех индикаторов данного типа.

2. Расчеты в титриметрическом анализе

По результатам титрования строят кривую титрования, которая отражает зависимость какого-либо свойства раствора от объема титранта.

1. Линейная кривая титрования – зависимость равновесной концентрации одного из веществ от объема добавляемого титранта (V_T) или от степени оттитрованности (f). На оси абсцисс вместо объема титранта можно отложить пропорциональную ему величину f , которую называют степенью оттитрованности.

Степень оттитрованности (f) – отношение числа молей эквивалентов введенного R ($v_{\text{экв}T}$) к числу молей эквивалентов X в исходной – титруемой – пробе ($v_{\text{экв}0}$):

$$f = v_{\text{экв}T} / v_{\text{экв}0},$$

где (f) – отношение количества оттитрованного в данный момент вещества v_T к исходному количеству вещества v_0 . Поскольку $C_T V_T = v_T$, $v_0 = C_0 V_0 = C_T V_T$.э., получаем:

$$f = \frac{n_T}{n_0} = \frac{c_T v_T}{c_0 v_0} = \frac{c_T v_T}{c_T v_m} = \frac{v_T}{v_m}.$$

При $C_0 = C_T$ имеем:

$$f = \frac{v_T}{v_0},$$

где V_T – объем титранта, добавленный в i -момент времени; V_0 – исходный объем раствора определяемого вещества; $V_{T.э}$ – объем титранта в точке эквивалентности; C_0 , C_T – молярные концентрации эквивалентов определяемого вещества и титранта соответственно. Вид кривых титрования может быть разным.

Концентрации растворов, применяемые в титриметрии

В основе количественных методов анализа лежат:

1. Закон эквивалентов – вещества взаимодействуют между собой в количествах, пропорциональных их эквивалентам.

2. Закон постоянства состава – каждое вещество имеет одинаковый качественный и количественный состав независимо от способов его получения.

Термины и понятия, употребляющиеся при вычислениях в аналитической химии.

1. Моль – количество вещества, содержащее столько структурных единиц (атомов, молекул или ионов), сколько их содержится в 12 г изотопа углерода (C_{12}).

2. Молярная масса вещества (M) – масса одного моля вещества (г/моль), равная отношению массы вещества (m , г) к его количеству в молях (n).

3. Эквивалент – условная или реальная частица, которая может присоединять или отдавать один электрон в реакциях окисления-восстановления или присоединять, замещать или отдавать протон или другой ион со степенью окисления 1 в реакциях ионного обмена.

4. Фактор эквивалентности ($f_{э\text{кв}}$) – число, показывающее, какая доля реальной единицы вещества реагирует (эквивалентна) с одним ионом водорода в кислотно-основной реакции или одним электроном – в окислительно-восстановительной. Значения фактора эквивалентности могут меняться от того, в какой конкретной реакции участвует данное вещество. Например, фактор эквивалентности $KMnO_4$ в кислой среде: $f_{э\text{кв.}KMnO_4} = 1/5$. Фактор эквивалентности серной кислоты H_2SO_4 равен $1/2$, если замещаются 2 иона водорода (образуются сульфаты – Na_2SO_4), и 1, если замещается 1 ион водорода (образуются гидросульфаты – $NaHSO_4$).

5. Молярная масса эквивалента ($M_{э\text{кв.}}$) – масса одного моля эквивалентов вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу M : $M_{э\text{кв.}} = f_{э\text{кв.}} \cdot M$ (г/моль). Например, молярная масса эквивалента серной кислоты равна: $1 \cdot 98 = 98$ г/моль (образуются сульфаты) и $1/2 \cdot 98 = 49$ г/моль (образуются гидросульфаты), а хлороводородной – $1 \cdot 36,5 = 36,5$ г/моль. Молярная масса эквивалента гидроксида кальция равна:

$$1/2 \cdot 76 = 38 \text{ г/моль.}$$

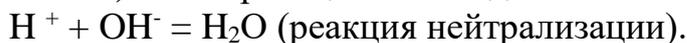
Лекция № 14. Кислотно-основное титрование. Редоксиметрия

План лекции:

1. Кривые кислотно-основного титрования.
2. Основные понятия редоксиметрии.

1. Кривые кислотно-основного титрования

В основе метода нейтрализации, или кислотно-основного титрования, лежит реакция взаимодействия катионов H^+ с анионами OH^- :



По этому методу определяют вещества щелочного характера, титруя их кислотами (ацидиметрия), или вещества кислотного характера, титруя их щелочами (алкалиметрия). Рабочими растворами метода являются растворы сильных кислот (обычно HCl , H_2SO_4) и щелочей ($NaOH$, KOH). Эти вещества не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к стандартным растворам, поэтому их растворы нельзя приготовить по точной навеске.

Для установления точной концентрации кислот обычно применяют тетраборат натрия (буру) $Na_2B_4O_7$, карбонат натрия (соду) Na_2CO_3 , а для растворов щелочей – щавелевую кислоту $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, янтарную кислоту. Для приготовления рабочих растворов пользуются также фиксанами. Это позволяет сразу получить титрованный раствор. Но следует помнить: при долгом хранении фиксаналов возможно взаимодействие щелочей со стеклом ампулы. Кроме этого, при хранении растворов щелочей они поглощают углекислый газ из воздуха. Растворы кислот, напротив, устойчивы при хранении.

В качестве индикаторов в методе нейтрализации применяются вещества, изменяющие окраску при смене кислотности среды. Наиболее распространенными среди них являются метиловый оранжевый и фенолфталеин.

Интервал pH , в пределах которого индикатор меняет свою окраску, называется *интервалом перехода индикатора*.

Кривая титрования

Графическая зависимость, выражающая изменение pH титруемого раствора при изменении объема прибавленного титранта, называется кривой титрования. Эту кривую можно рассчитать теоретически, используя формулы расчета pH , или построить экспериментально, измеряя pH в ходе титрования. Построим кривую титрования сильной кислоты раствором сильного основания. Пусть титруется 100 мл 0,1 н раствора HCl 0,1 н раствором $NaOH$: $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$. От начала титрования и до точки эквивалентности pH определяется концентрацией в растворе сильной кислоты – HCl . В точке эквивалентности в растворе присутствуют соль $NaCl$ и вода, pH раствора нейтральный. После точки эквивалентности, когда вся кислота оттитрована, pH

определяется концентрацией добавленной щелочи NaOH.

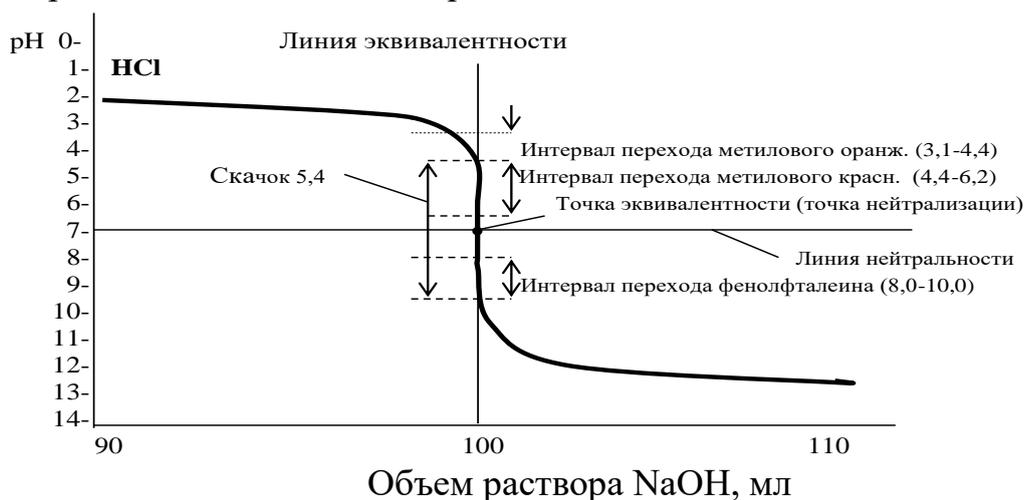


Рисунок 2 – Кривая титрования 0,1 н. раствора HCl 0,1 н. раствором NaOH

На этой кривой точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности ($\text{pH} = 7$). Наблюдаем резкий скачок pH вблизи конца титрования. При прибавлении почти всей (99,9 мл) NaOH pH изменяется всего на три единицы (от 1 до 4), переход от 0,1 мл избытка кислоты до

0,1 мл избытка щелочи (т.е. от 99,9 мл до 100,1 мл прибавленной щелочи NaOH), изменяется pH от 4 до 10, на 6 единиц.

На практике титруют не 100 мл, а меньше – 25 мл, и указанное понижение pH происходит от прибавления 1–2 капель раствора. Такому резкому изменению pH должна отвечать резкая перемена окраски индикатора.

Следовательно, анализ кривой показывает, что pH титруемого раствора меняется неравномерно. В начале процесса титрования pH меняется незначительно. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение pH – скачок титрования при прибавлении нескольких капель титранта.

Скачок титрования – это прямолинейный участок на кривой титрования. Середина скачка титрования – это точка эквивалентности.

Для системы «сильная кислота – сильное основание» точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности при $\text{pH} = 7$.

Зная переходы цвета различных индикаторов, можно выбрать индикатор для определения конца титрования. Используют индикаторы, интервал изменения цвета которых совпадает с pH скачка титрования. Наименьшую ошибку при титровании дают индикаторы с показателем титрования, совпадающим с точкой эквивалентности. Точка конца титрования может и не совпадать с точкой эквивалентности, что приводит к ошибкам титрования.

Кривая титрования дает возможность выбрать индикатор. Рассматривая кривую титрования 0,1 моль/л раствора HCl 0,1 моль/л раствором NaOH, можно сделать вывод о выборе индикатора: лучше всего использовать лакмус, окраска которого изменяется при $\text{pH} = 7$, т.е. как раз в точке эквивалентности данного титрования; однако можно выбрать любой другой индикатор, который

меняет свой цвет при рН, лежащем в области скачка титрования. В этом случае можно использовать метиловый оранжевый, и титрование закончится при рН = 4. При этом раствор будет не дотитрован. Можно использовать индикатор фенолфталеин, титрование закончится при рН = 9. При этом раствор будет перетитрован.

Вывод о правиле выбора индикатора: для каждого данного титрования можно применять только те индикаторы, показатели титрования (рТ) которых лежат в пределах скачка рН на кривой титрования.

Величина скачка титрования зависит от концентрации титруемых растворов и температуры. Чем больше концентрация, тем больше скачок титрования. С увеличением температуры величина скачка рН уменьшается, т.к. с изменением температуры изменяется степень ионизации воды.

Расчеты

Расчеты производят по формуле: $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$, где C_1 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) кислоты или щелочи, концентрацию которых нужно определить, моль/л; V_1 – объем раствора кислоты или щелочи, взятый для анализа, мл; C_2 – молярная концентрация эквивалента (нормальность) рабочего раствора щелочи или кислоты соответственно, моль/л; V_2 – объем рабочего раствора щелочи или кислоты, пошедший на титрование, мл.

Пример. На титрование 15,0 мл раствора NaOH затрачено 14,2 мл 0,090 н раствора HCl. Определить молярную концентрацию эквивалента (нормальность) раствора NaOH. Расчет проводят по формуле $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$, где C_1 – концентрация NaOH, которую нужно определить.

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1 = 14,2 \cdot 0,090 / 15,0 = 0,058 \text{ моль/л.}$$

Молярная концентрация эквивалента (нормальность) раствора NaOH равна 0,058 моль/л.

Применение метода нейтрализации

Метод применим для определения кислот, щелочей, а также солей, имеющих кислую или щелочную реакцию среды вследствие гидролиза, например солей аммония, карбонатов. Примерами титрования по методу нейтрализации могут служить: определение временной жесткости воды, определение кислотности пищевых продуктов (молока, кефира, творога, хлеба), кислотности фруктов, кислотности и щелочности почвы.

2. Основные понятия редоксиметрии

В основе метода редоксиметрии лежат окислительно-восстановительные реакции. Названия методов обычно происходят от названия рабочих титрованных растворов.

Наиболее часто применяют следующие методы:

1. Перманганатометрия.
2. Йодометрия.
3. Хроматометрия.
4. Броматометрия.

Окислительно-восстановительные (редокс-) потенциалы и направление реакции

Химическая активность окислителей и восстановителей с количественной стороны характеризуется величиной редокс-потенциала. Зная величины стандартных редокс-потенциалов различных пар, можно судить о направлении окислительно-восстановительного процесса: пара с большим стандартным редокс-потенциалом будет играть роль окислителя по отношению к паре с меньшим потенциалом. Редокс-потенциал какой-либо пары зависит от концентрации редокс-форм и среды раствора. Эта зависимость определяется уравнением Нернста. Между окислителем и восстановителем в результате реакции может установиться равновесное состояние. Константа равновесия будет тем больше, чем больше разность нормальных редокс-потенциалов пар. Состояние равновесной системы может быть смещено в том или ином направлении путем снижения или повышения этих параметров. Этого можно достигнуть повышением концентрации окислителя или понижением концентрации восстановителя. Следовательно, чем выше числовое значение константы редокс-реакции и больше разность нормальных редокс-потенциалов обеих пар, тем полнее реакция протекает до конца. Кривые титрования окислительно-восстановительных реакций обычно строят в координатах: окислительно-восстановительный потенциал – объем добавленного рабочего раствора (титранта). Обычно резкий скачок потенциала позволяет использовать для обнаружения точки эквивалентности непосредственно потенциометрические измерения или окислительно-восстановительные индикаторы. Чем больше разность стандартных потенциалов, тем больше константа равновесия и тем больше скачок титрования.

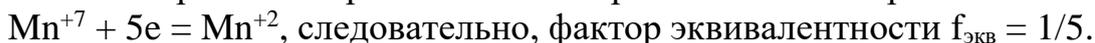
Окислительные свойства перманганата калия

Перманганатометрия – метод титриметрического анализа, основанный на применении реакции окисления веществ раствором перманганата калия KMnO_4 . Перманганат калия проявляет окислительные свойства в кислой, щелочной и нейтральной средах. В кислой среде Mn^{+7} , входящий в состав перманганат-иона MnO_4^- , восстанавливается до Mn^{+2} .

Например, если в качестве восстановителя выступает FeSO_4 , то окисление протекает по уравнению:



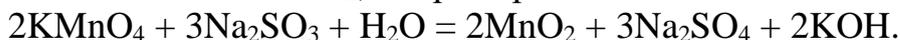
В результате реакции наблюдается обесцвечивание малиновой окраски перманганата. При этом перманганат-ион принимает 5 электронов:



Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна:

$$M_{\text{ЭКВ}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{ЭКВ}} M(\text{KMnO}_4) = 158,03/5 = 31,61.$$

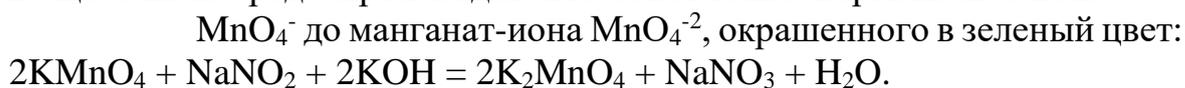
В нейтральной среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+4} , входящего в состав бурого осадка оксида MnO_2 , например:



Марганец (+7) принимает 3 электрона: $\text{Mn}^{+7} + 3e = \text{Mn}^{+4}$. Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна:

$$M_{\text{эKB.}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{эKB}} M(\text{KMnO}_4) = 158,03/3 = 52,68.$$

В щелочной среде происходит восстановление перманганат-иона



В реакции восстановления участвует 1 электрон: $\text{Mn}^{+7} + e = \text{Mn}^{+6}$.

Молярная масса эквивалента KMnO_4 в этом случае равна:

$$M_{\text{эKB.}}(\text{KMnO}_4) = f_{\text{эKB}} M(\text{KMnO}_4) = 158,03/1 = 158,03.$$

В перманганатометрическом титровании преимущественно используется реакция окисления раствором KMnO_4 в кислой среде, которая создается раствором серной кислоты.

Лекция № 15. Комплексометрическое титрование. Аргентометрия

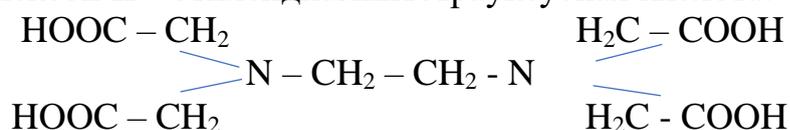
План лекции:

1. Основы комплексометрического титрования
2. Аргентометрия

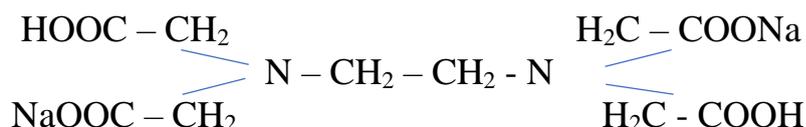
1. Основы комплексометрического титрования

Комплексометрия – титриметрический метод анализа, основанный на взаимодействии металлов с моно- или полидентантными лигандами с образованием комплексных соединений. В качестве титрантов в аналитической химии чаще применяют полидентантные реагенты (комплексоны), так как в этом случае можно получить более четкий скачок на кривой титрования и фиксировать точку эквивалентности.

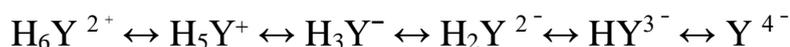
Метод титрования с применением полидентантных органических реагентов называется **комплексометрией**. Термин «комплексоны» был предложен швейцарским химиком Г. Шварценбахом, основоположником исследований этих соединений. Он использовал их в качестве титрантов для экспрессного определения большинства катионов металлов и многих анионов, что привело к развитию нового направления в аналитической химии. Наибольшее распространение и применение в анализе среди комплексонов получили комплексон II – этилендиаминтетрауксусная кислота:



и ее хорошо растворимая в воде двунариевая соль – комплексон III (*трилон Б*):



Лиганд комплексона обычно обозначают Y с соответствующим зарядом и степенью протонирования:



pH 0 1 2 3-6 6-10 10-14.

Комплексон III взаимодействует с катионами металлов в соотношении 1 моль комплексона III – 1 моль иона металла независимо от природы и заряда катиона. Реакция образования комплексонатов протекает мгновенно, практически необратимо.

Функциональные группы с донорными атомами азота и кислорода позволяют комплексонам реагировать со всеми металлами (кроме M^+), образуя комплексонаты.

В разнообразных условиях образуются комплексонаты строго определенного состава, в которых отношение металла к лиганду равно 1:1. Реакция сопровождается изменением pH вследствие накопления протонов.

Свойства комплексонатов:

- Это прочные соединения, слабые электролиты. Прочность обусловлена наличием в молекулах двух видов связи – валентной и координационной.

- Чем выше степень окисления металла, тем устойчивее комплекс.

- Состав их одинаков – 1:1 независимо от степени окисления металла.

Ступенчатое комплексообразование отсутствует.

- Хорошо растворимы в воде, их растворы бесцветны.

Условия комплексонометрического титрования:

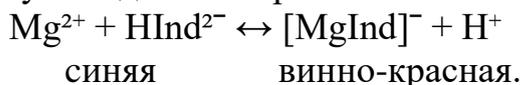
- В одной пробе без предварительного разделения можно отдельно определять катионы различных металлов, варьируя условия с помощью буферных растворов.

- Растворы, содержащие Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , титруют при pH 9–10 в присутствии аммонийного буферного раствора.

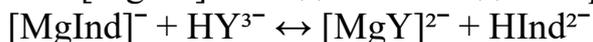
- Растворы, содержащие M^{3+} и M^{4+} , титруют в кислой среде.

Фиксирование точки эквивалентности проводят визуально или при помощи физико-химических методов. Для визуального фиксирования точки эквивалентности в комплексонометрии применяются *металлоиндикаторы* – органические соединения, изменение окраски которых зависит от концентрации иона металла в растворе. Металлоиндикаторы являются, как правило, многоосновными кислотами и в зависимости от pH существуют в различных формах, имеющих разную окраску.

Наибольшее применение в анализе получил *эриохромовый черный Т*. Механизм изменения окраски эриохромового черного Т в слабощелочной среде состоит в следующем. К анализируемой пробе, содержащей ионы металла (например, Mg^{2+}), добавляют индикатор. Раствор приобретает винно-красную окраску вследствие образования комплекса металла с индикатором:



Окрашенный раствор титруют раствором комплексона III до изменения окраски раствора в синюю в точке эквивалентности вследствие разрушения комплекса $[MgInd]^{-}$ и выделения индикатора в свободном состоянии.



Список литературы:

1. Зенкевич И.Г., Карцова Л.А., Ермаков С.С. Аналитическая химия. Химический анализ. Учебник для вузов. / Под редакцией Л.Н. Москвина. – Изво Лань. – 2022. – 445 с.
2. Саенко О.Е. Аналитическая химия: учебник для сред. спец. учеб. заведений. – Ростов н/Д: Изд. «Феникс». – 2016. – 291 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн.: учебник для вузов / В. П. Васильев. – 5-е изд. стереотип. – М.: Дрофа, 2005 (Высшее образование). Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа. – 2005. – 367 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн.: учебник для вузов / В. П. Васильев. – 4-е изд. стереотип. – М.: Дрофа, 2004 (Высшее образование). Кн. 2: Физико-химические методы анализа. – 2004. – 383 с.
5. Апарнев А.И., Казакова А.А., Александрова Т.П. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. – Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2018. — 139 с.
6. Муравьева И.В. Контроль состава веществ и материалов химическими и физико-химическими методами. Учебное пособие для проведения лабораторных работ. – М: МИСиС. – 2021. – 96 с.
7. Харитонов Ю.Я., Григорьева В.Ю. Примеры и задачи по аналитической химии. – М.: «ГЭОТАР Медиа», 2009. – 304 с.
8. Цитович И.К. Курс аналитической химии: Учебник. – 7-е изд. С-Пб.: Лань, 2004. – 496 с.
9. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. Аналитическая химия: Сборник вопросов, упражнений и задач. Учебное пособие. – М.: Дрофа, 2003. – 318 с.
10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
11. <http://chembaby.com/wp-content/uploads/2012/Zolotov.zip>
12. <http://chembaby.com/wp-content/uploads/2015/12/Alekseev-V.-N.-Agasyan-P.-K.-red.-Kolichestvennyj-analiz-1972ru504s.pdf>
13. <http://chembaby.com/wp-content/uploads/2015/12/analiz-v-metallurgii.djvu>
14. <http://chembaby.com/wp-content/uploads/2016/01/belyavskaya.pdf>
15. Кишибаев К.О., Колдасова Г.А. Химический анализ. МУ к выполнению лабораторных работ для студентов специальности 5В073100 – «Безопасность жизнедеятельности и защита окружающей среды». – Алматы: АУЭС, 2011.

Содержание

	Введение	3
1	Лекция 1. Введение в химический анализ	4
2	Лекция 2. Аналитические свойства веществ	8
3	Лекция 3. Качественный химический анализ	11
4	Лекция 4. Методики обнаружения и идентификации веществ	13
5	Лекция 5. Классификация аналитических реакций	15
6	Лекция 6. Качественный анализ анионов. Методы разделения и концентрирования ионов	19
7	Лекция 7. Количественный химический анализ	20
8	Лекция 8. Количественный химический анализ	22
9	Лекция 9. Математическая обработка результатов анализа	25
10	Лекция 10. Гравиметрический метод анализа	27
11	Лекция 11. Гравиметрический метод анализа	31
12	Лекция 12. Титриметрический метод анализа	34
13	Лекция 13. Титриметрический метод анализа	38
14	Лекция 14. Кислотно-основное титрование. Редоксиметрия	40
15	Лекция 15. Комплексометрическое титрование. Аргентометрия	44
	Список литературы	47

Карлыгаш Садыровна Идрисова
Айтбала Айтеновна Туманова

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Конспект лекций для студентов бакалавриата всех форм обучения по
образовательной программе
6В11202 – «Инженерная экология и безопасность в энергетике»
направления подготовки
В094 – Санитарно-профилактические мероприятия

Редактор:
Специалист по стандартизации:

Жанабаева Е.Б.
Ануарбек Ж.А.

Подписано в печать
Тираж 100 экз.
Объем 3.0 уч.-изд. л.

Формат 60x84 1/16
Бумага типографская № 1
Заказ ___ Цена 1500_тенге

Копировально-множительное бюро
Некоммерческого акционерного общества
«Алматинский университет энергетики и связи»
050013 Алматы, ул. Байтурсынова 126/1