

Я.А. Васина, И.Л. Смельцова

Теоретические основы аналитической химии

Учебное пособие

Нижний Новгород
2022

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»

Я.А. Васина, И.Л. Смельцова

Теоретические основы аналитической химии

Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

Нижний Новгород
ННГАСУ
2022

ББК 24.4
В 19
С 50
УДК 543(075)

Рецензенты:

Т.Ю. Феклина – канд. Мед. наук, доцент ФБУН «ННИИГП» Роспотребнадзора, заместитель главного врача ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Нижегородской области»

Н.Б. Валетова – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. лаборатории нефтехимии НИИ Химии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный ун-т им. Н. И. Лобачевского»

Васина Я.А. Теоретические основы аналитической химии. [Текст]: учеб. пос. / Я.А. Васина, И.Л. Смельцова; Нижегород. гос. архитектур.- строит. ун-т– Н. Новгород: ННГАСУ, 2022. – 58 с, ил. 17. ISBN 978-5-528-00505-8

Учебное пособие, составленное в соответствии со стандартами и учебными программами, охватывает практически все разделы аналитической химии. Описываются основные методы химического анализа, используемые для определения ряда веществ в объектах окружающей среды, контроля за содержанием загрязнений в окружающей среде, в производстве строительных материалов.

Предназначено обучающимся в ННГАСУ для выполнения лабораторных работ по аналитической химии для студентов 2 курса, направление подготовки 20.03.01 Техносферная безопасность, направленность (профиль) Безопасность технологических процессов и производств; для студентов 1 курса, направление подготовки 05.03.05 Экология и природопользование, направленность (профиль) Прикладная экология и природопользование; для студентов 3 курса, направление подготовки 08.03.01 Строительство, направленность (профиль) Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций.

ISBN 978-5-528-00505-8

© И.Л. Смельцова, Я.А. Васина, 2022

© ННГАСУ, 2022

ВВЕДЕНИЕ

Жизнь человека всегда была связана с воздействием на окружающую его природную среду. Развитие промышленности, сельского хозяйства, добыча ископаемого сырья, расширение использования различных видов транспорта сопровождается поступлением в окружающую среду значительных количеств различных химических соединений. Это заставляет считаться с возможностью возникновения неблагоприятных последствий: нарушение нормальной жизнедеятельности биосферы, изменение климата, снижение урожайности сельскохозяйственных культур, ухудшения здоровья населения и даже изменение генетического кода.

Защите окружающей среды от возрастающего действия химических веществ антропогенного характера уделяется все большее внимание во всем мире. В основе всех мероприятий по предотвращению или снижению загрязнения природной среды лежит контроль за содержанием вредных веществ, который регламентируется санитарно - гигиеническими нормативами. Контроль необходим для получения информации об уровне загрязнений, их источниках, а также причинах и факторах, определяющих загрязнение. Такая информация помогает выбирать и проводить защитные оздоровительные мероприятия, следить за их выполнением. Подобный контроль осуществляется в аналитических лабораториях предприятий, организаций, экологических служб, центрах Роспотребнадзора. В основе его лежат разнообразные методы химического анализа.

В предлагаемом учебном пособии описаны основные методы химического анализа, используемые для определения ряда веществ в объектах окружающей среды, контроля за содержанием загрязнений в окружающей среде, в производстве строительных материалов.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аналитическая химия – наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры.

Химический анализ вещества позволяет экспериментальным путем получить данные о его химическом составе (элементном, ионном, молекулярном, фазовом). Различают качественный и количественный анализы. Качественный анализ позволяет ответить на вопрос, какие компоненты содержатся в анализируемом объекте. Цель количественного анализа – установить концентрации (количества) тех или иных компонентов (химических элементов, соединений) в исследуемом объекте (анализируемом веществе). Концентрация выражается числом с указанием стандартного отклонения.

На всех стадиях любого производства осуществляется технический контроль, т.е. проводятся работы по контролю качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и обеспечения выпуска продукции, соответствующей ТУ и ГОСТ. Технический анализ делится на общий анализ веществ, встречающихся на всех предприятиях (H_2O , топливо, смазочные материалы) и специальный анализ всех веществ, встречающихся только на данном предприятии (сырьё, полупродукты, отходы производства, конечный продукт).

Методика анализа – подробное описание выполнения аналитических реакций с указанием условий их выполнения. Её задачей является овладение навыками эксперимента и сущностью аналитических реакций. Методы аналитической химии основаны на различных принципах.

Краткое описание принципов, положенных в основу анализа, определяют термином «метод анализа». Методы химического анализа традиционно делят на три группы: химические, физико-химические, физические методы. Физико-химические и физические методы называют также инструментальными.

1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Все химические методы анализа связаны с выполнением химической реакции между определяемым компонентом (X) и другим веществом - реагентом (R): $X + R = P$, где P - продукты реакции. Реакции, как правило, выполняют в растворах. В зависимости от типа реакции и способа ее проведения выделяют два химических метода количественного анализа: весовой (гравиметрия) (рис.1) и объемный (титриметрия) (рис.2).

1.1. Гравиметрия

Гравиметрическим методом можно определять большинство неорганических катионов, анионов и нейтральных соединений типа I_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 . Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты, причем органические являются более селективными. Для органических веществ гравиметрический метод имеет ограниченное применение.

В весовом анализе используют реакции осаждения: $aX + vR = XaRv \downarrow$ (осадок). Осадок отделяют от раствора фильтрованием, промывают, прокаливают, чтобы получить в виде чистого соединения известного состава. Массу осадка определяют взвешиванием на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. По массе осадка рассчитывают массу определяемого компонента (X):

$$m_X = \frac{m_{XaRv} \cdot M_X \cdot a}{M_{XaRv}} \quad \text{или} \quad m_X = m_{XaRv} \cdot F, \quad (1)$$

где m_X - масса определяемого компонента, г;

m_{XaRv} - масса взвешиваемого осадка (весовой формы), г;

M_X - молярная масса X, г/моль;

M_{XaRv} - молярная масса осадка, г/моль;

a - число атомов определяемого компонента в молекуле осадка;

F - аналитический множитель, фактор пересчета с массы весовой формы осадка на массу определяемого компонента.

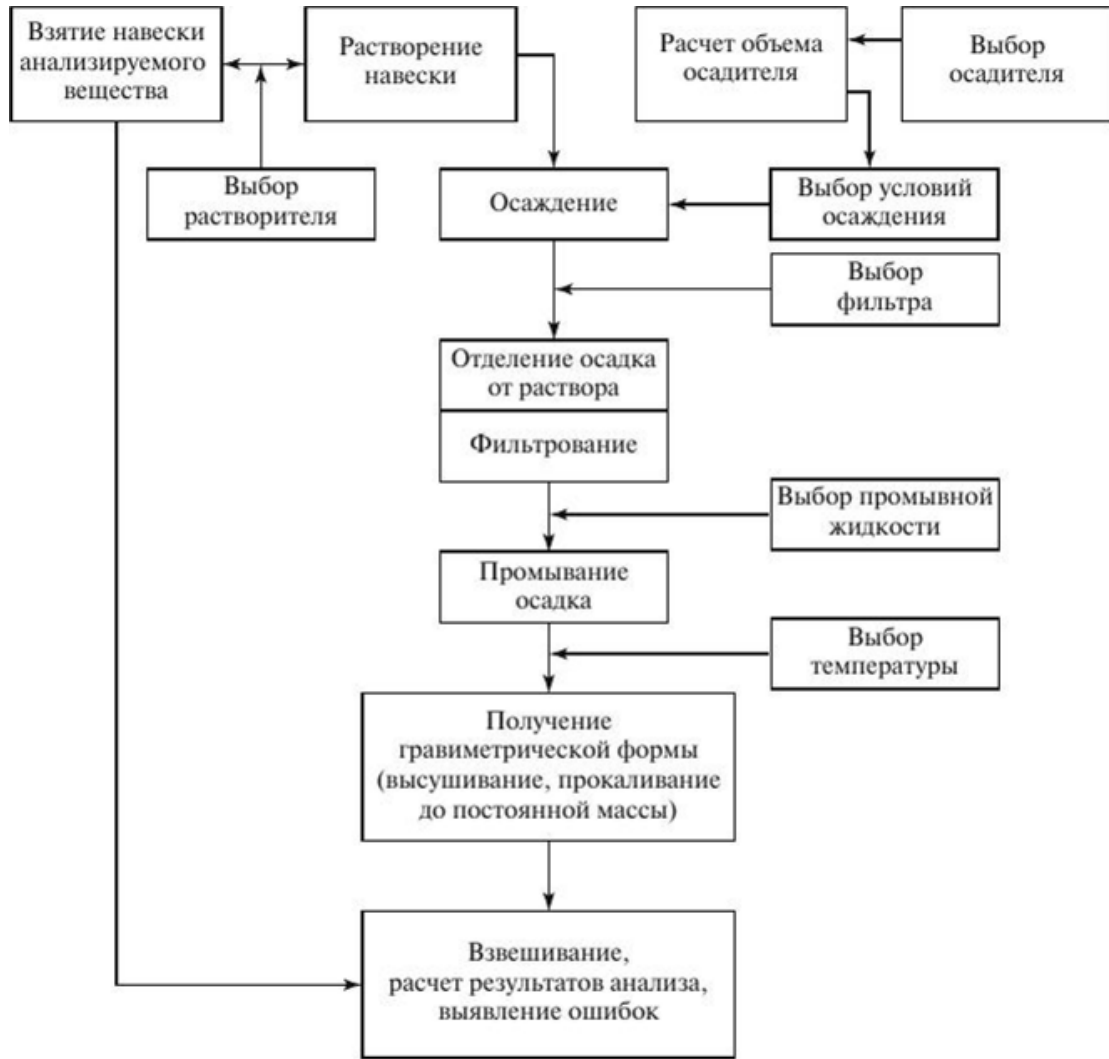


Рис. 1. Схема гравиметрического анализа

1.2. Титрования

В объемном анализе концентрацию определяемого компонента в растворе рассчитывают по объему раствора реактива с точно известной концентрацией, пошедшему на взаимодействие с определяемым компонентом. В основе расчетов лежит закон эквивалентов:

$$V_X \cdot H_X = V_R \cdot H_R, \quad H_X = \frac{H_R \cdot V_R}{V_X}, \quad (2)$$

где V_X - объем анализируемого раствора, см³;

H_X - нормальность (эквивалентная концентрация) анализируемого раствора, экв/л;

V_R - объем раствора реагента, пошедшего на взаимодействие, см³;

H_R - нормальность раствора реагента (рабочего раствора).

$$\text{Так как } H_X = \frac{m_X \cdot 1000}{\mathcal{E}_X \cdot V_X}, \text{ то } m_X = \frac{V_R \cdot H_R \cdot \mathcal{E}_X}{1000} \text{ (г)}, \quad (3)$$

где \mathcal{E}_X - эквивалентная масса определяемого компонента, г/эquiv.

Процесс приливания раствора реактива с точно известной концентрацией (титранта) к измеренному объему анализируемого раствора с целью определения концентрации конкретного компонента называют титрованием (рис. 2)

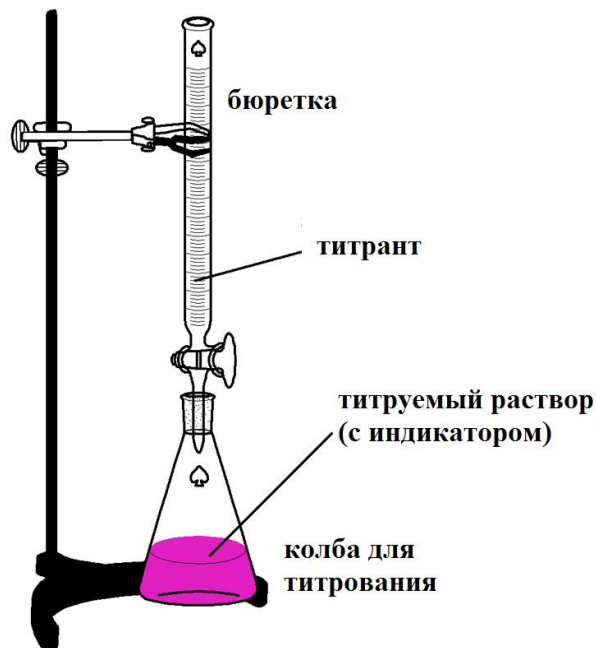
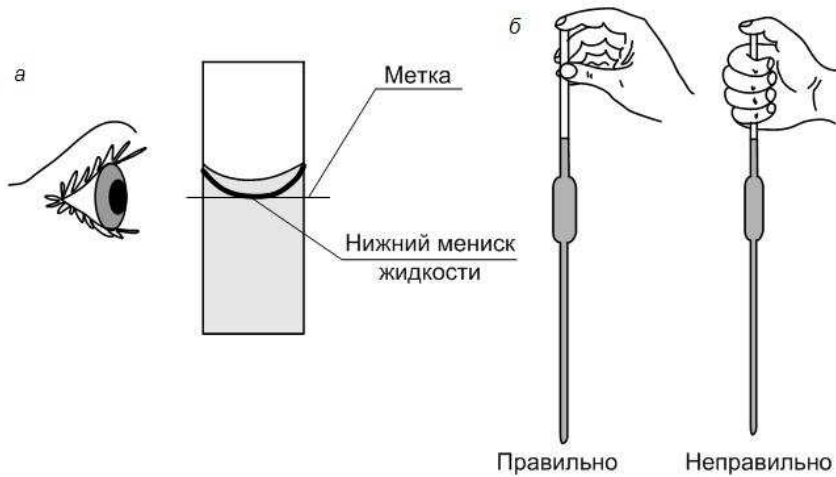


Рис. 2. Схема установки для титриметрического анализа

Титриметрические методы классифицируют по реакциям титрования. Это могут быть реакции протолитические, окислительно-восстановительные,

осаждения, комплексообразования. Отдельные титриметрические методы называют по реагентам, применяемым в этих методах (табл. 6, Приложение).

Метод кислотно-основного титрования служит для определения концентрации кислот, оснований, гидролизующихся солей и других веществ, реагирующих с кислотами и основаниями. Для целей анализа этим методом используют протолитические реакции – реакции, протекающие с переносом протонов (H^+). Следовательно, в процессе титрования происходит изменение рН титруемого раствора. В качестве индикаторов используют органические вещества, обладающие кислотно-основными свойствами. Состояние равновесия реакции ионизации их в водных растворах, а значит окраска, зависит от рН раствора. Перечень кислотно-основных индикаторов, их основные характеристики можно изучить по книге Ю.Ю. Лурье «Справочник по аналитической химии».

Окислительно-восстановительное титрование основано на использовании окислительно-восстановительных реакций разного типа. В качестве титрантов применяют растворы веществ, обладающих окислительными или восстановительными свойствами. По своим аналитическим характеристикам метод близок кислотно-основному титрованию, хотя часто скорость реакций сравнительно ниже. Одинаковы и принципы подбора индикаторов: индикатор должен изменять окраску вблизи точки эквивалентности. В качестве индикаторов используют органические вещества, обладающие более слабыми, чем реагенты, окислительными или восстановительными свойствами. Очень сильное влияние на работу индикатора оказывает рН раствора.

В зависимости от титранта, используемого в анализе, различают несколько вариантов окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия использует в качестве титранта перманганат калия $KMnO_4$, который является сильным окислителем. Этот метод используется для определения восстановителей: щавелевой кислоты, Fe^{2+} , HNO_2 , Mn^{2+} , Sn^{2+} и др. (прямым титрованием), некоторых окислителей: NO_3^- , $K_2Cr_2O_7$ (обратным титрованием), многих катионов металлов (титрованием заместителя).

Хроматометрия использует в качестве титранта бихромат калия $K_2Cr_2O_7$. Индикаторами могут выступать дифениламиносульфоокислоты. Реакцию проводят в сильноокислой среде, используя обычно серную кислоту. Этим методом определяют $Fe(II)$, $Mn(II)$, $Mn(IV)$, $V(V)$, $Mo(V)$, ряд анионов, органических веществ и др.

При комплексонометрическом титровании в качестве титрантов используют вещества, способные образовывать прочные комплексы с анализируемым веществом. Наибольшее распространение в аналитической практике получила этилендиаминтетрауксусная кислота – ЭДТА – $(HOOC - CH_2)_2 - N - CH_2 - CH_2 - N - (CH_2 - COOH)_2$ и ее натриевая соль – трилон Б. Этот титрант применяется прежде всего для количественного определения катионов металлов: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др. В качестве индикаторов часто применяют эриохром черный Т, кислотный хром темно-синий, флуорексон (кальцеин), мурексид и некоторые другие органические вещества. Очень сильное влияние на результаты комплексонометрического титрования оказывает рН среды, поэтому чаще всего анализ проводят в среде буферного раствора.

Осадительное титрование основано на реакциях осаждения, которые могут протекать с достаточной скоростью при невысоких температурах и являются необратимыми. Хорошо разработан метод осадительного титрования нитратом серебра $AgNO_3$ – аргентометрия. В качестве индикаторов при аргентометрическом анализе применяют K_2CrO_4 , $FeCl_3$, адсорбционные индикаторы. Ион серебра образует достаточно большое количество нерастворимых в воде солей, что обуславливает его аналитические возможности; аргентометрией можно определять Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , AsO_4^{3-} , CO_3^{2-} и др. Однако широкому использованию метода мешает высокая стоимость нитрата серебра. Еще реже используется метод меркуриметрии, в котором титрантами служат очень ядовитые соли ртути.

2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В физико-химических методах анализа используют химические реакции, сопровождающиеся изменением какого-либо физического свойства системы. Интенсивность физического свойства (аналитического сигнала) должна быть функцией от концентрации определяемого компонента.

Многие реакции сопровождаются изменением оптических свойств, например, светопоглощением, светопреломлением, светорассеиванием. При протекании электрохимических реакций от концентрации определяемого компонента в растворе может зависеть величина электродного потенциала, электропроводности, силы тока, количества электричества, поляризационного сопротивления электрода.

В решении аналитических задач физико-химическими методами обычно намечаются следующие этапы:

1. Приготовление стандартных систем, отличающихся друг от друга только концентрацией определяемого компонента (серия стандартных растворов).

2. Измерение интенсивности некоторого свойства системы для каждого из стандартных растворов.

3. Графическое выражение зависимости состав-интенсивность свойства (построение градуировочного графика).

4. Измерение интенсивности выбранного свойства для исследуемого объекта и расчет концентрации определяемого компонента.

2.1. Оптические методы

Оптические методы анализа основаны на изучении взаимодействия исследуемого материала с электромагнитным излучением оптического диапазона (длины волн λ от 1 до 100000 нм, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Для характеристики электромагнитного излучения, кроме длины волны λ , используют частоту ν (Гц) и волновое число $\bar{\nu}$ (см^{-1}), связанные между собой соотношениями:

$$v = \frac{c}{\lambda}, \quad \nu = \frac{1}{\lambda}, \quad (4)$$

где c – скорость света ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Оптический диапазон, в свою очередь, подразделяют на ультрафиолетовую УФ, ($\lambda = 1 - 380$ нм), видимую ($\lambda = 380 - 760$ нм) и инфракрасную ИК, ($\lambda = 760 - 10000$ нм) области. Все области спектра электромагнитного излучения представлены на рис. 3.

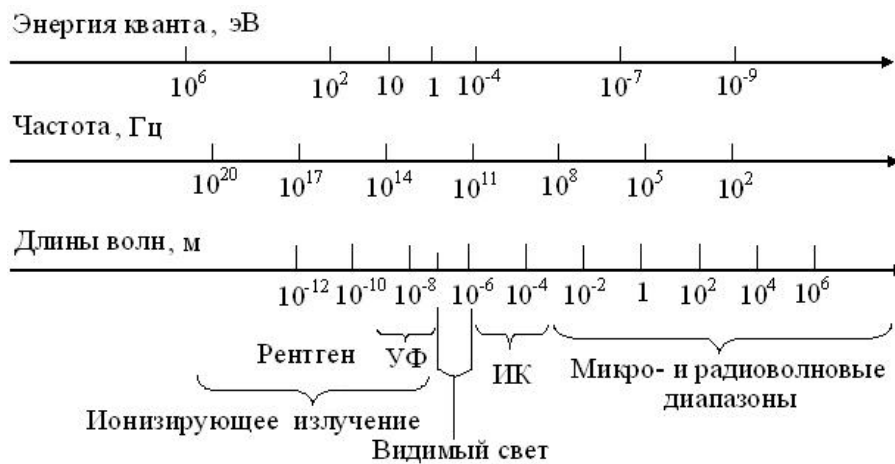


Рис. 3. Спектр электромагнитного излучения

Взаимодействие веществ с электромагнитным излучением включает эффекты поглощения (абсорбции), рассеяния, испускания, поляризации и рефракции (преломления). При поглощении квант излучения с энергией переводит атом или молекулу в более высокое энергетическое состояние.

$$E = h \cdot \nu, \quad (5)$$

где h – постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж/с),

Под термином «рассеяние света» понимают изменение направления распространения света, обусловленное пространственной неоднородностью среды. Атомы и молекулы, находящиеся в электронно-возбужденных состояниях, могут переходить на более низкие энергетические уровни, испуская квант излучения. При этом энергия кванта соответствует разности между энергиями двух состояний. Поляризация света – это свойство, связанное с неравноправием различных направлений в плоскости, перпендикулярной

направлению распространения световой волны. Некоторые вещества обладают способностью вращать плоскость поляризации света (оптической активностью). Преломлением света называется изменение направления светового луча при его прохождении через границу раздела двух сред.

Оптические методы анализа можно квалифицировать в соответствии с приведенными выше типами взаимодействия вещества с излучением, как это показано в таблице 1.

Таблица 1

Классификация оптических методов анализа

Эффект	Методы анализа
Поглощение (абсорбция)	Молекулярно-абсорбционный фотометрический анализ (колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия), атомно-абсорбционный анализ
Рассеяние	Нефелометрия, турбидиметрия, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)
Испускание	Люминесцентный анализ (флуориметрия, атомно-эмиссионный анализ, рентгеновский флуоресцентный анализ)
Поляризация	Поляриметрия, сахариметрия, спектрополяриметрия
Преломление	Рефрактометрия

Три первые группы методов основаны на оценке интенсивности излучения, поступающего на приемник после поглощения, рассеяния или испускания света образцом. Такая оценка позволяет определить концентрацию вещества в образце (количественный анализ). По зависимости интенсивности от длины волны можно идентифицировать вещество, взаимодействующее с излучением (качественный анализ). В поляриметрических методах определяется угол поворота плоскости поляризации световой волны в результате прохождения света через кювету определенной длины с раствором оптически активного вещества, концентрацию которого необходимо найти. С помощью рефрактометров определяют показатели преломления веществ, что позволяет проводить их идентификацию и контролировать степень чистоты.

В приборах, используемых этими методами, обычно имеется источник излучения, оптическая система, преобразующая излучение и направляющая его на исследуемый образец, который может быть в твердом, жидком и газообразном состояниях, а также система регистрации и усиления анализируемого сигнала (рис. 4).

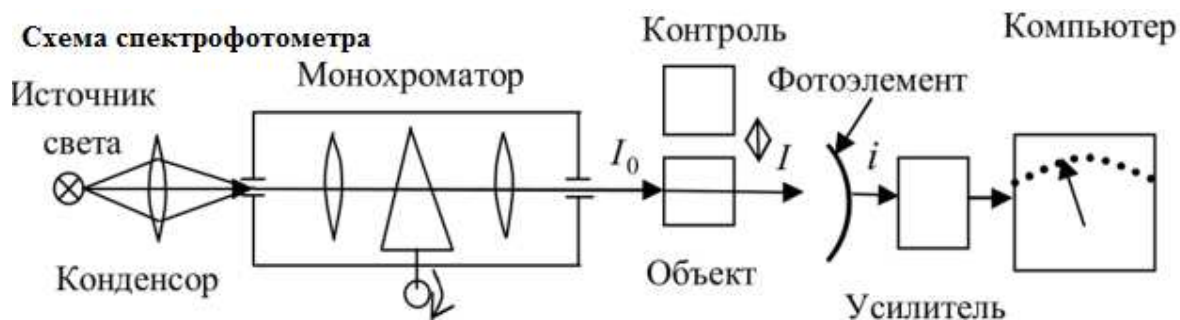


Рис. 4. Схема установки в оптических методах

2.2. Методы молекулярно-абсорбционного фотометрического анализа

Группа фотометрических методов количественного анализа основана на определении концентрации вещества в растворе путем измерения количества света, поглощенного этим раствором. Между количеством поглощенного света, толщиной слоя раствора и его концентрацией существует зависимость, которая в случае монохроматического излучения и разбавленных растворов подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l = A, \quad (6)$$

где I – интенсивность света, прошедшего через поглощающую среду,

I_0 – интенсивность падающего света,

l – толщина слоя раствора (см),

c – концентрация поглощающего вещества (моль/л),

ε – молярный коэффициент поглощения (л/моль·см), постоянный для данного вещества при определенной длине волны.

После логарифмирования уравнение (6) принимает вид:

$$\lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l = A \quad (7)$$

где A – оптическая плотность (светопоглощение) раствора.

Из формулы (7) следует, что величина A прямо пропорциональна концентрации вещества в растворе.

Молярный коэффициент поглощения ϵ – одна из важнейших характеристик вещества. Он не зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя, но зависит от длины волны поглощаемого излучения. Эта зависимость определяется электронным строением и геометрией молекул вещества. Таким образом, процент лучистой энергии, поглощаемой веществом при разных длинах волн, различен. Графическое изображение распределения параметров, характеризующих поглощение излучения, по длинам волн, частотам или волновым числам, называется спектром поглощения (рис. 5).

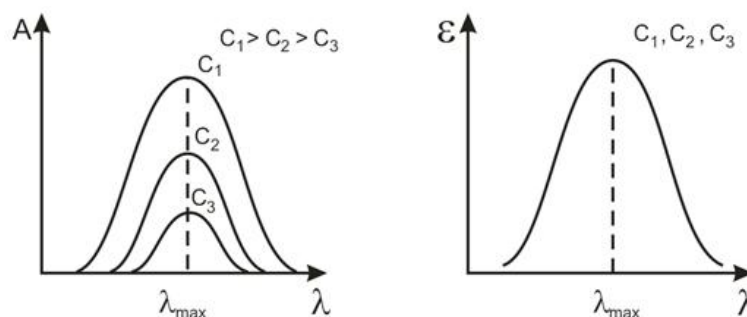


Рис. 5. Спектр поглощения

Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера при определенных условиях. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется. Если он уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает – положительные отклонения. Причины, обусловленные немонахроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют инструментальными, а вызванные химическими взаимодействиями – химическими.

В фотометрических методах используется излучение УФ-, видимого и ИК-диапазонов. Поглощение излучения в УФ- и видимой областях связано с переходами между электронными уровнями молекул, поэтому спектры поглощения в интервале соответствующих длин волн называют электронными

спектрами поглощения. При поглощении ИК-излучения молекулами происходят переходы на различные колебательные уровни. Молекулярные спектры в ИК-области, соответственно, называют колебательными.

Способы представления молекулярных спектров поглощения различаются величинами, откладываемыми по осям абсцисс и ординат. По оси ординат откладывают светопоглощение (A , $\lg A$) или светопропускание ($T = I / I_0$), в долях пропускания или в процентах. По оси абсцисс откладывают длину волны, частоту, волновое число. Выбор той или иной величины определяется стоящими перед исследователем задачами. Для целей качественного анализа с использованием излучения видимого и УФ-диапазонов удобно представить спектр в координатах длина волны – молярный коэффициент поглощения. ИК-спектры, как правило, приводятся в координатах волновое число – пропускание. Участок спектра в области максимума называется полосой поглощения. Положение максимума λ_{\max} соответствует энергии электронного перехода, который происходит при поглощении кванта света. Молярный коэффициент поглощения в точке максимума ε_{\max} характеризует вероятность этого перехода. Кроме величин λ_{\max} и ε_{\max} , для описания полосы поглощения используется ширина на половине высоты $\Delta_{1/2}$. Для полос в электронных спектрах поглощения сложных молекул в единицах волновые числа составляют от нескольких тысяч см^{-1} .

Колебательные спектры поглощения молекул состоят из узких пиков (значения $\Delta_{1/2}$ от десятых долей до нескольких десятков см^{-1}). Положения полос в ИК-спектрах соответствуют колебательным уровням, связанным с движением отдельных групп атомов. Каждому типу молекул соответствует свой набор таких полос, поэтому ИК-спектры широко используются для идентификации различных соединений (особенно органических) и определения функциональных групп (рис. 6).

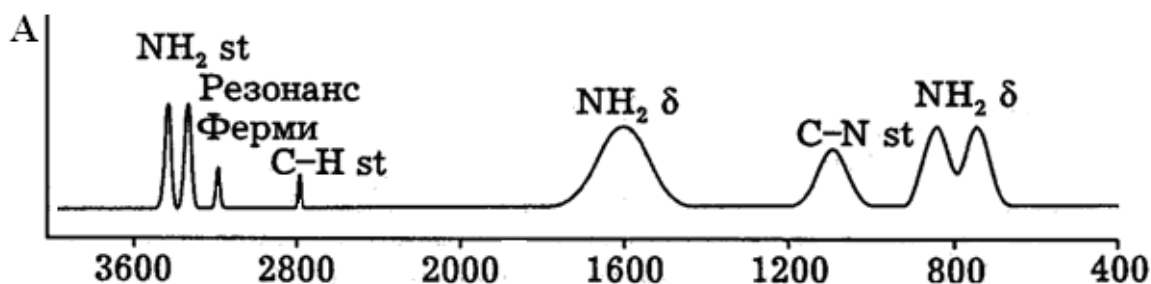


Рис. 6. ИК спектр функциональных групп органических соединений

Молекулярно – абсорбционный фотометрический анализ включает визуальную фотометрию, которую обычно называют колориметрией, фотоколориметрией и спектрофотометрией. Визуальная фотометрия является субъективным методом анализа. В этом случае видимый свет, проходящий через измеряемый раствор с неизвестной концентрацией c_1 , освещает одну часть поля зрения, в то время как на другую часть падает свет, прошедший через раствор того же вещества, концентрацию которого c_2 известна. Изменяя толщину слоя одного из сравниваемых растворов или интенсивность светового потока, наблюдатель добивается, чтобы цветовые тона двух частей поля зрения были неотличимы на глаз. Тогда концентрацию измеряемого раствора определяют из соотношения

$$C_1 \cdot l_1 = C_2 \cdot l_2 \quad (8)$$

Точность этого метода невысока (относительная погрешность составляет порядка 10 %).

В фотоколориметрии для измерения поглощения применяются фотоэлектрические колориметры. В качестве приёмников излучения в них используются фотоэлементы, фотоэлектронные умножители, фотосопротивления и фотодиоды. Сила фототока приемников определяется интенсивностью падающего на них света и, следовательно, степенью его поглощения в растворе (чем больше, тем выше концентрация). Показания колориметров не дают сразу значений концентрации исследуемого вещества в растворе – для перехода к ним используют градуировочные графики, полученные при измерении светопоглощения растворов с известными

концентрациями. Градуировочные графики строятся в координатах концентрация раствора – светопоглощение.

Закон Бугера – Ламберта – Бера справедлив, если измерение светопоглощения выполняется при определенной длине волны. Для записи спектра поглощения вещества также необходимо монохроматическое излучение. В связи с этим, в фотоколориметрах и спектрофотометрах используются оптические системы для монохроматизации излучения, падающего на образец. Фотоколориметры обычно снабжаются набором светофильтров, с помощью которых можно выделить определенный интервал длин волн. Светофильтр для работы выбирают так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму коэффициента пропускания светофильтра, приходилась на участок спектра поглощения анализируемого раствора, где светопоглощение максимально и слабо зависит от λ .

В фотометрии обычно измеряется не абсолютное значение светопоглощения, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, светопоглощение которого принято за нуль (раствор сравнения). Кювета, в которую помещают исследуемый раствор, называется рабочей, а кювета для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы должны быть по возможности идентичны. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла. В ультрафиолетовой области стекло непригодно: кюветы делают из кварца.

Фотоэлектроколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ-областях. Их используют чаще всего для проведения серийных определений концентраций веществ. Оптические детали этих приборов изготовлены из стекла или просветленного стекла. Прибор предназначен для измерения коэффициентов пропускания T и светопоглощения A растворов в отдельных участках диапазона длин волн 315 - 750 нм, а также для излучения дисперсных систем методами турбидиметрии. Колориметр позволяет определять коэффициенты пропускания в пределах от

100 до 5 % (оптическую плотность от 0 до 1,3) с погрешностью измерения не более 1 %.

В спектрофотометрии для измерения светопоглощения используются более сложные приборы – спектрофотометры. В отличие от фотоколориметров, для выделения излучения в узком интервале длин волн в спектрофотометрах используются специальные монохроматоры, в конструкцию которых входят призмы или дифракционные решетки. Современные спектрофотометры позволяют автоматически изменять длину волны в ходе измерения фотопоглощения, записывая спектр поглощения исследуемого образца в широком диапазоне значений λ . Спектр может регистрироваться с помощью самописца, печатающего устройства или записываться в цифровом виде, доступном для последующей компьютерной обработки. Стандартные спектрофотометры работают в интервале 200 – 1100 нм. Рабочая область включает УФ- и видимый диапазон. Оптические детали таких спектрофотометров и кюветы для них изготавливают из кварца, который прозрачен в УФ-диапазоне. Для исследования ИК-спектров оптические окна спектрометров и кювет изготавливают из кристаллов неорганических солей (KBr, NaCl, LiF, CaF₂), а также германия, кремния, полиэтилена. Для исследования ИК-спектров часто образец в виде суспензии в специальном масле помещают между плоскими пластинками, изготовленными из KBr, или с помощью пресса готовят таблетки из смеси анализируемого образца и KBr.

Фотоколориметрические измерения отличаются простотой и быстротой проведения. Относительная ошибка измерения концентраций составляет около 5 %, что во многих случаях не уступает точности других, более сложных методов химического анализа. Нижние границы определяемых концентраций в зависимости от рода вещества составляют от 10^{-3} до 10^{-8} моль/л.

Спектрофотометрия широко используется для получения и исследования электронных и ИК-спектров, которые содержат информацию о составе, а также молекулярном и электронном строении химических соединений. С другой стороны, спектрофотометры позволяют измерять светопоглощение в очень

узком диапазоне длин волн падающего излучения, причем не только в видимой, но и в УФ- и ИК-областях, что недоступно при работе с фотоколориметрами. Это бывает необходимо при качественном и количественном анализе многокомпонентных смесей и соединений с полосами поглощения малой ширины. В частности, спектрофотометрия в УФ-области применяется при определении содержания нитратов в питьевой и природной воде в соответствии с международным стандартом ISO 7890.

Фотометрические методы анализа благодаря низкому пределу обнаружения используются для определения концентраций компонентов природных, питьевых, сточных вод с низкими ПДК. Например, в питьевой воде фотометрическим методом определяют содержание ионов алюминия, бора, кадмия, молибдена, мышьяка, никеля, нитритов, свинца, железа, марганца, меди, цинка, хрома, цианидов, поверхностно – активных веществ (ПАВ), фенолов, нормируемых по их влиянию на токсикологические и органолептические свойства воды.

2.3. Потенциометрия

Потенциометрия объединяет методы определения концентрации веществ и различных физико-химических величин, основанные на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых электрохимических цепей.

Электрохимическая цепь (электрохимическая ячейка) в потенциометрии включает в себя два правильно подобранных электрода, погруженных в исследуемый раствор. Один электрод - индикаторный. Величина потенциала индикаторного электрода - функция концентрации (точнее активности) определяемых ионов в растворе.

Второй электрод - электрод сравнения. Величина его потенциала в процессе всех измерений остается постоянной, т.к. не зависит от концентрации определяемых ионов. Следовательно, ЭДС электрохимической ячейки также является функцией от концентрации определяемых ионов.

В потенциометрии используют два основных класса индикаторных электродов: 1. Электроды, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов. Такие электроды называют электронообменными. 2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные реакции. Такие электроды называют мембранными или ионообменными. Их называют также ионоселективными.

К электродам первого класса относятся металлические электроды и окислительно-восстановительные электроды.

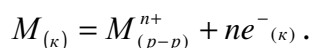
Ионоселективные (мембранные) электроды - электроды второго класса. Они делятся на группы: 1) стеклянные электроды, 2) жидкостные электроды (на основе ионных ассоциатов, хелатов металлов или нейтральных лигандов), 3) твердые электроды с гомогенной или гетерогенной мембраной.

Индикаторные электроды первого класса.

Металлические индикаторные электроды

Электрод - это система, состоящая из контактирующих фаз: электропроводящей и другой фазы с ионной проводимостью. Часто термином "электрод" обозначают погруженный в раствор проводник электронов (например, металл, графит).

При погружении металла в раствор его соли или в воду на границе раздела металл - раствор протекает электрохимическая реакция, в ходе которой ионы металла или электроны переходят через границу раздела фаз:



В результате протекания электрохимической реакции на границе раздела фаз возникает двойной электрический слой. Он представляет собой как бы «микроконденсатор», одной из обкладок которого является поверхность металла, другой - слой ионов в растворе электролита. Равновесная разность потенциалов в двойном электрическом слое называется равновесным электродным потенциалом. Величина равновесного потенциала зависит от

активностей (a_i) или, соответственно, концентраций (C_i) ионов, участвующих в реакции (потенциалоопределяющих ионов).

Окислительно-восстановительный электрод - система, состоящая из благородного металла (обычно платиновая проволока или пластина), погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы одного и того же элемента. Благородные металлы не принимают участия в реакции, а служат лишь передатчиками электронов между компонентами окислительно-восстановительной системы. Если в окислительно-восстановительной реакции участвует ион водорода, то величина потенциала электрода зависит также от pH.

Индикаторные электроды второго класса.

Ионоселективные электроды

Мембранные электроды обладают селективностью (избирательностью) к отдельным ионам. Все они включают в себя полупроницаемую мембрану, которая разделяет два раствора электролита - внутренний, с известной и постоянной концентрацией (1), и внешний - исследуемый (2):



Мембрана представляет собой устройство, проницаемое для одного вида частиц и непроницаемое для других. В ионометрии мембраны должны быть проницаемы, во-первых, для ионов только одного знака и, во-вторых, преимущественно для определенного вида ионов в присутствии других ионов того же знака заряда. На рис. 7 приведена схема мембранного ионоселективного электрода.

По агрегатному состоянию и строению мембраны делят на твердые, жидкостные, пленочные (табл. 7, Приложение).

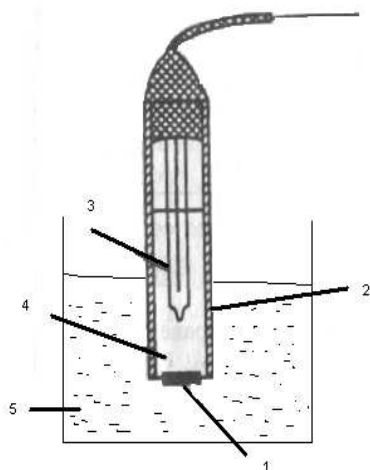


Рис. 7. Мембранный ионселективный электрод: 1) мембрана, 2) корпус из диэлектрика, 3) вспомогательный электрод, 4) внутренний раствор сравнения, 5) исследуемый раствор

1. Стекланные электроды (с жесткой матрицей)

Стекланный электрод представляет собой тонкостенный (0,06-0,15 мм) стекланный шарик (мембрана), закрепленный на конце стеклнной трубки (рис. 8). Внутри заливается стандартный раствор соляной кислоты с постоянной концентрацией 0,1 М. Как в обычных мембранных электродах, в раствор сравнения погружается вспомогательный хлоридсеребряный электрод.

Основными свойствами стеклнной мембраны являются ее проводимость и обмен ионами с раствором. Этим требованиям отвечают мембраны из определенных сортов стекол. Большое количество рецептов стекол для электродов разработано академиком Никольским и сотрудниками. Чаще всего это литиевые стекла с примесью оксидов щелочных и щелочноземельных элементов. Например, для электродов с водородной функцией могут использоваться стекла следующего состава:

Стекло №1 SiO_2 – 64%, Li_2O – 28%, BaO – 7%, La_2O_3 – 3%.

Стекло №2 SiO_2 – 64%, Li_2O – 28%, BaO – 4%, Cs_2O – 3%.

Стекло №3 SiO_2 – 72%, Na_2O – 22%, CaO – 6%.

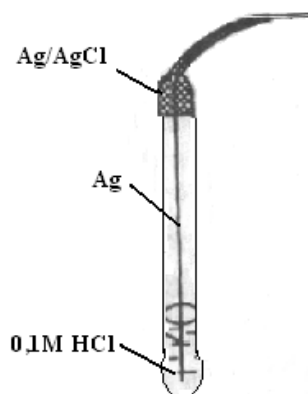


Рис. 8. Стекланный электрод

Возникновение потенциала на поверхности стеклянной мембраны связано с ионным обменом стекла с раствором. При вымачивании электрода в воде поверхностный слой мембраны набухает, ионы щелочного металла становятся «подвижными».

На границе раздела «поверхность мембраны – раствор» протекает реакция: $\text{Na}^+_{(\text{ст})} + \text{H}^+_{(\text{р-р})} \leftrightarrow \text{Na}^+_{(\text{р-р})} + \text{H}^+_{(\text{ст})}$. Стекланный электрод с водородной функцией используют для определения рН. Определение рН основано на том, что изменение величины рН раствора на единицу вызывает при 293 К изменение потенциала электрода на 58,1 мВ, причем, результат изменения зависит от температуры. Измерению не мешают окраска, мутность раствора, присутствие в нем свободного хлора, окисляющихся и восстанавливающихся веществ, повышенное содержание солей. Однако некоторая ошибка возникает при $\text{pH} > 10$ и повышенном содержании ионов натрия.

В большинстве природных вод значение рН обусловлено лишь соотношением концентраций свободной углекислоты и гидрокарбонат-ионов. В этом случае рН колеблется от 4,5 до 8,3. На величину рН могут повлиять гуминовые кислоты, гидроксиды, карбонаты, гидролизующие соли и многие другие менее значимые факторы. В сточных и загрязненных природных водах, кроме того, могут находиться сильные кислоты и основания.

2. Электроды с жидкостной и пленочной мембранами

Жидкостные мембраны – это растворы ионообменных веществ (жидкостных катионитов или анионитов) или нейтральных хелатов в органических растворителях, несмешивающихся с водой. Они отделены от водных растворов перегородками (полимерными, стеклянными, керамическими). Поры нейтральной перегородки (матрицы) заполняют органическим или водным раствором, что обеспечивает электролитический контакт фаз. Иногда перегородка отсутствует, а водный и органический растворы непосредственно соприкасаются. Простейшие конструкции жидкостных электродов представлены на рис. 9.

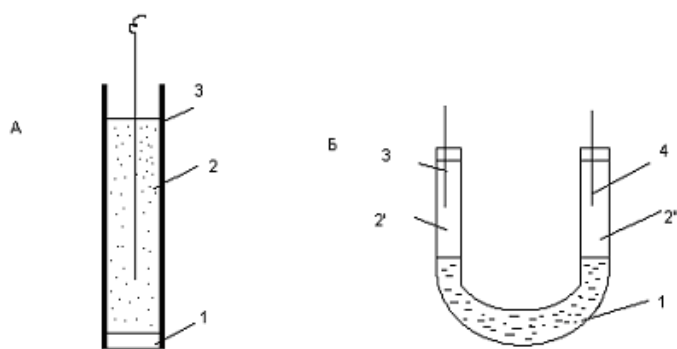


Рис. 9. Типы жидкостных электродов: *А* – электрод с пористой мембраной, пропитанной органическим раствором ионообменника (1), с внутренним раствором (2) и внутренним электродом сравнения (3); *Б* – электрод с непосредственным контактом между органической и водной фазами с жидкой мембраной (1), с внутренним (2') и исследуемым (2'') растворами, со сравнительными внутренним (3) и внешним (4) электродами

Определяемый ион проникает через границу раздела фаз вода – органический растворитель (рис. 9, Б (1)) и обменивается на ион органотфильного вещества, растворенного в органическом растворителе. Реакция обмена начинается за счет разности концентраций ионов в органической и водной фазах. Осложнения при работе с жидкостными электродами с пористыми перегородками обусловлены главным образом постепенным растворением ионообменника во внешнем растворе. Кроме того, не просто достичь полного заполнения пор перегородки органическим раствором. Эти недостатки устранены в электродах с пленочной мембраной.

Пленочная мембрана представляет собой полимерную пластифицированную пленку с введенным в нее раствором жидкого ионита или хелата в органическом растворителе, несмешивающемся с водой. Этот растворитель одновременно служит и пластификатором. В пленочных электродах в качестве матрицы чаще всего используют поливинилхлорид, иногда применяют ацетилцеллюлозу.

3. Электроды с твердыми кристаллическими мембранами

Мембраны этих электродов представляют собой моно- или поликристаллы труднорастворимых в воде солей. Пусть мембрана – тонкая пластинка из кристалла соли B^+X^- , разделяет два раствора с различной концентрацией соли A^+X^- :

Внутренний раствор: AX, BX	Мембрана BX	Исследуемый раствор: AX, BX
---------------------------------	------------------	----------------------------------

Соль BX присутствует в обоих растворах в пределах растворимости. За счет различия в активности аниона X^- и катиона B^+ в двух растворах между ними возникает разность потенциалов. Граничный потенциал мембрана – раствор должен отвечать на изменение активности ионов X^- в растворе. Наиболее совершенным и селективным электродом с твердой мембраной является монокристаллический лантан – фторидный электрод (LaF_3). Монокристалл LaF_3 имеет гексагональную решетку, состоящую из слоев LaF_3 , окруженных ионами F^- , ионы F^- отличаются высокой подвижностью. Активность фторидов можно определить на фоне 1000-кратного избытка галогенов, нитратов, фосфатов, гидрокарбонатов и др. Электрод характеризуется высокой селективностью при pH 5,0 - 5,5.

Важнейшие характеристики ионоселективных электродов: 1. Коэффициент селективности; 2. Рабочий диапазон измеряемых концентраций. Характеристики некоторых ионоселективных электродов приведены в Приложении в таблице 7.

Коэффициент селективности ионоселективного электрода $K_{X/M}$ отражает относительное влияние X и M на величину мембранного потенциала и характеризует способность мембраны различать ионы X и M. Если $K_{X/M} < 1$, электрод селективен относительно X. Чем меньше численная величина $K_{X/M}$, тем выше селективность по отношению к X.

Например, для натрий-селективного электрода $K_{Na^+/K^+} = 2800$. Это значит, что электрод в 2800 раз чувствителен к ионам Na^+ , чем к ионам K^+ . Чтобы достичь того же значения φ потенциала, что при $C_{Na^+} = 1$ моль/л, C_{K^+} должна быть в 2800 раз выше.

Другой способ выражения селективности состоит в нахождении величины обратной, $K_{Na^+/K^+} = 1/2800 = 3,6 \cdot 10^{-4}$. Это означает, что раствор $C_{Na^+} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л будет давать тот же эффект, что и раствор $C_{K^+} = 1$ моль/л. Чем меньше $K_{X/M}$, тем меньше влияние посторонних ионов.

В основе расчётов в потенциометрическом анализе лежит уравнение Нернста:

$$E = const + \frac{0,059}{n} \lg a_i \quad (9)$$

где E – ЭДС электрохимической ячейки,

n – заряд потенциалопределяющего иона или число электронов, участвующих в реакции,

a_i – активность потенциалопределяющих ионов (для электронообменных электродов отношение активностей окисленной и восстановленной формы вещества)

Ионоселективным электродам свойственна определённая избирательность (селективность), и уравнение (9) в этом случае имеет вид (уравнение Никольского):

$$E = const \pm \frac{0,059}{n} \lg(a_x + K_{X/M} \cdot a_M^{n/Z_M}), \quad (10)$$

где a_x – активность определяемого иона;

a – активность мешающего иона;

Z_M – заряд мешающего иона; n – заряд потенциалопределяющего иона или число электронов участвующих в реакции,

$K_{X/M}$ – коэффициент селективности электрода по отношению к определяемому иону X на фоне мешающего иона M

Потенциал измерить непосредственно нельзя. Можно определить лишь ЭДС гальванической ячейки, составленной из двух электродов с контактирующими электролитами. Если использовать в качестве одного из электродов или "полуэлементов" нормальный водородный электрод, стандартный потенциал которого условно принят равным нулю при любых температурах и в любых растворителях, то измеренная ЭДС соответствует относительной величине потенциала данного электрода. Ее в этом случае называют электродным потенциалом (E). Уравнение Нернста для различных электродов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Уравнение Нернста для электродов потенциометрии

Электрод	Формула Нернста
1. Окислительно-восстановительный	А. $E_{\frac{ок.}{восст.}} = E_{\frac{ок.}{восст.}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{ок.ф.}}{a_{восст.ф.}}$
2. Стекланный	Б. $E = \kappa + 0,059 \cdot \lg a_{H^+}$
3. Хлоридсеребрянный	В. $E_{\frac{AgCl}{Ag}} = E_{\frac{Ag}{AgCl}}^0 - 0,059 \cdot \lg a_{Cl^-}$
4. Металлический	Г. $E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}} = E_{\frac{Zn^{2+}}{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{Zn^{2+}}$

Потенциометрический анализ применяют в двух вариантах: 1) прямая потенциометрия (ионометрия); 2) потенциометрическое титрование. В ионометрии непосредственно по величине потенциала определяют концентрацию ионов в растворе. Во втором случае потенциал индикаторного электрода изменяется в ходе титрования, и резкое изменение (скачок) его величины позволяет зафиксировать точку эквивалентности.

При измерении ЭДС оба электрода могут быть погружены в один и тот же раствор (электрохимическая ячейка без переноса) или в два различных по составу раствора, имеющих между собой жидкостный контакт (цепь с переносом). Индикаторный электрод в цепях с переносом погружают в раствор, содержащий определяемые ионы (рис. 10).

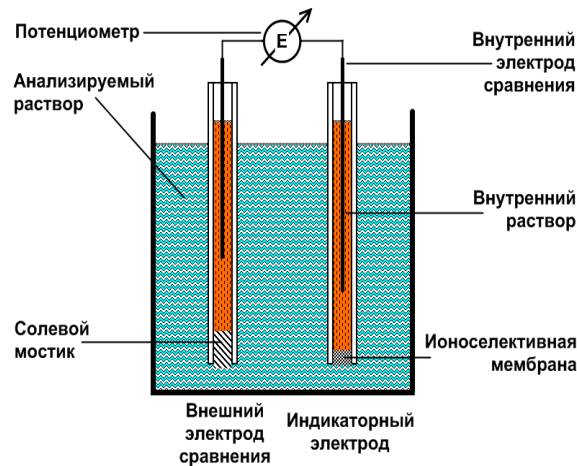


Рис. 10. Схема установки в потенциометрии

Лабораторный иономер И-160МИ применяется для потенциометрического измерения (прямого и косвенного) активности ионов водорода (pH), активности и концентрации других одновалентных и двухвалентных анионов и катионов (pX), измерения окислительно-восстановительных потенциалов (E) и температуры в водных растворах. Иономер имеет возможность анализа и обработки данных на ПК, выполняет автоматическую обработку результатов измерений и индикацию в различных единицах.

2.4. Кондуктометрия

В кондуктометрии концентрацию ионов определяют по величине электропроводности раствора или по её изменению в процессе титрования.

Электрическая проводимость - электропроводность раствора электролита является результатом диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием внешнего источника напряжения. В электрическом поле движущиеся в растворе ионы испытывают тормозящее действие со стороны молекул растворителя и окружающих ионов противоположного знака. Это так называемые релаксационный и электрофоретический эффекты. Результатом такого тормозящего действия является сопротивление раствора прохождению электрического тока. Электропроводность раствора определяется, в основном,

скоростью движения (подвижностью) ионов, количеством переносимых ими зарядов, природой растворителя, температурой раствора, концентрацией ионов в растворе.

Различают удельную (κ) и эквивалентную (λ) электропроводность раствора. Удельная электропроводность - это электропроводность 1 см³ раствора, находящегося между электродами площадью 1 см² каждый, расстояние между которыми равно 1 см. Эквивалентная электропроводность (См·см²·экв⁻¹) - это электропроводность раствора, содержащего 1 эквивалент электролита. Удельная и эквивалентная электропроводности связаны уравнением:

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} \quad (11)$$

Эквивалентная электропроводность увеличивается с уменьшением концентрации раствора электролита.

В соответствии с законом независимого движения ионов Кольрауша эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разбавлении λ_{∞} (или λ^0) равна сумме предельных подвижностей катионов $\lambda_{\infty+}$ и анионов $\lambda_{\infty-}$, т.е. их подвижностей при бесконечном разбавлении раствора:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \quad (12)$$

В кондуктометрическом методе анализа измеряемым аналитическим сигналом является электропроводность раствора. Приборы для измерения электропроводности или обратной ей величины - сопротивления раствора (R), называют кондуктометрами. Электрическое сопротивление R слоя раствора электролита между электродами, как и электрическое сопротивление проводников первого рода, прямо пропорционально длине (толщине) этого слоя и обратно пропорционально площади поверхности:

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{S} \quad (13)$$

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S}, \quad \chi = \frac{l}{S} \cdot \frac{1}{R} \quad (14)$$

где: l - расстояние между электродами, см;

S - площадь электродов, см²;

l/S - константа (постоянная) электролитической ячейки, R – сопротивление, Ом

Прибор состоит из основного блока с жидкокристаллическим дисплеем и выносного датчика, который опускают в исследуемый раствор. Принципиальная схема включает мост Уинстона с источником переменного тока частотой 500-5000 Гц (рис. 11).

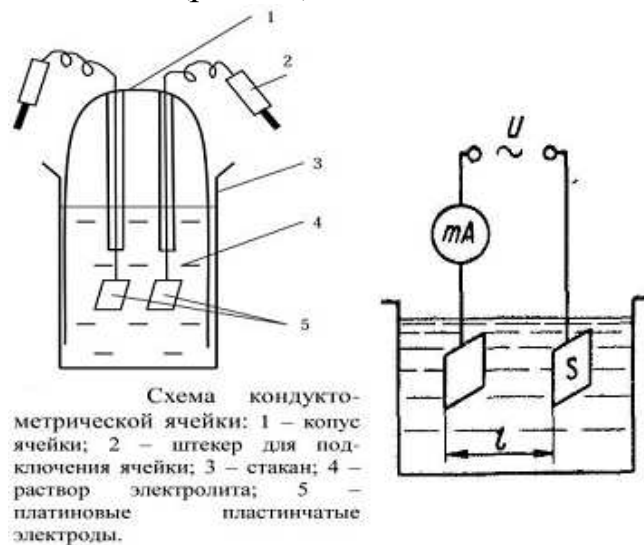


Рис. 11. Схема установки в кондуктометрии

В аналитической практике метод может быть реализован в варианте прямой кондуктометрии или кондуктометрического титрования. Прямую кондуктометрию используют для определения концентрации растворов сравнительно редко, т.к. электропроводность раствора - величина аддитивная, определяемая наличием всех ионов в растворе. Прямые кондуктометрические измерения успешно используют, например, для оценки чистоты растворителя, определения общего солевого состава морских, речных и минеральных вод.

Большее распространение в аналитической практике получил метод кондуктометрического титрования, основанный на использовании химических реакций, в результате протекания которых происходит заметное изменение

электропроводности растворов. Кондуктометрическое титрование имеет ряд достоинств: возможно дифференцированное титрование смесей кислот или оснований, титрование мутных, окрашенных растворов. Нижний предел определяемых концентраций 10^{-4} моль/л, погрешность определений 2 %.

2.5. Кулонометрия

Кулонометрия - электрохимический метод анализа, который основан на измерении количества электричества (кулонов), затраченного на электроокисление или восстановление анализируемого вещества.

В кулонометрии различают два вида анализа: 1) прямую кулонометрию; 2) кулонометрическое титрование (рис. 12). Для обоих видов кулонометрии должно выполняться условие: электрохимическому восстановлению или окислению должно подвергаться только анализируемое вещество со 100 % - ным выходом по току. Метод прямой кулонометрии очень чувствителен. Им можно определить до 10^{-9} г вещества в пробе. Ошибка определений не превышает 0,02 %.

Количество вещества, содержащееся в анализируемой пробе, рассчитывают по уравнению:

$$m = \frac{M \cdot Q}{F \cdot n} \quad (15)$$

где m - количество вещества в анализируемом растворе, г;

M – молярная масса анализируемого компонента (вещества или иона);

Q - количество электричества, затраченное на электрохимическое окисление или восстановление анализируемого компонента, Кл;

F - число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; n - количество электронов, участвующих в электрохимическом процессе.

Количество электричества рассчитывается по формуле:

$$Q = I \cdot t \quad (16)$$

где I - сила тока, А;

t - продолжительность электролиза, с.



Рис. 12. Схема установки в кулонометрии

Кулонометрическое титрование имеет существенное преимущество перед обычным титрованием. Его применение исключает необходимость приготовления и стандартизации титранта, становится возможным применение нестойких титрантов: серебра (I), олова (II), меди (II), титана (III) и др. Кулонометрически может быть выполнен любой вид титрования: кислотно-основное, осадительное, комплексонометрическое, окислительно-восстановительное. Метод кулонометрического титрования по точности и чувствительности превосходит другие методы титрования. Он пригоден для титрования очень разбавленных растворов концентрацией до 10^{-6} моль/дм³, а погрешность определений не превышает 0,1-0,05 %.

2.6. Вольтамперометрический анализ

Полярография - физико-химический метод анализа, основанный на получении вольтамперных кривых - полярограмм. Получение вольтамперных кривых производят при помощи полярографов, простых, с визуальным отсчетом величины тока и напряжения и более сложных, с автоматической регистрацией поляризационных кривых. В зависимости от формы и скорости изменения поляризующего напряжения различают постоянноточковую (классическую), переменноточковую, высокочастотную, импульсную, осциллографическую полярографию. Варианты метода имеют различные

чувствительность (минимально определяемая концентрация вещества) и разрешающую способность (допустимое отношение концентраций определяемого компонента и сопутствующих).

Основа метода - зависимость величины силы тока, протекающего через электрохимическую ячейку, с исследуемым раствором, от значения потенциала, приложенного к электродам. При определенном для каждого вещества значении потенциала начинается электрохимическая реакция восстановления или окисления на рабочем электроде, вследствие чего происходит резкое увеличение силы тока, протекающего через ячейку. Предельный ток, определяемый скоростью диффузии ионов из раствора к электроду (диффузионный ток) – функция от концентрации определяемого вещества.

При использовании этого метода природа и концентрация анализируемого вещества определяются на основании кривой зависимости силы тока от приложенного к электродам напряжения. Кривая имеет характерную форму с площадкой предельного тока и называется полярографической волной или вольтамперной кривой. В основе количественного полярографического анализа лежит уравнение Ильковича:

$$i_d = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C, \quad (17)$$

где i_d - сила тока, мкА;

n - число электронов, принимающих участие в электровосстановлении иона;

D - коэффициент диффузии, $\text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$;

m - масса ртути, вытекающей из капилляра в 1сек, мг; t - период капания, сек;

C - концентрация реагирующего вещества, ммоль/л.

В полярографии различают качественный и количественный анализы. Потенциал электрода при силе тока, равной половине предельного, называется потенциалом полуволны и обозначается $E_{1/2}$. Потенциал полуволны, в отличие от потенциала выделения, не зависит от концентрации анализируемого иона, а определяется только его природой, и зависит от концентрации и природы фонового электролита. Поэтому потенциал полуволны служит качественной характеристикой восстанавливающегося или окисляющегося вещества, что используется при полярографическом анализе смеси веществ. При

качественном анализе раствора неизвестного состава экспериментально находят соответствующее значение потенциала полуволны. Сопоставляя эту величину с табличной, определяют природу анализируемого иона или вещества.

Количественный полярографический анализ основан на уравнении Ильковича. Линейная зависимость силы предельного тока (высота волны) от концентрации сохраняется в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-2} М. При меньших концентрациях наблюдаемые отклонения связаны с ошибками измерения предельного тока. Чтобы получить правильное значение предельного диффузионного тока необходимо исключить величину остаточного тока. Поправку на остаточный ток учитывает принятый способ графического определения высоты волны.

В ячейке для полярографии присутствуют поляризуемый и неполяризуемый электроды, площадь первого должна быть значительно меньше площади второго - в таком случае идущая на нём электродная реакция не вызывает заметных химических изменений в растворе или изменения разности потенциалов. В качестве поляризуемого электрода могут быть использованы ртутно-капающий электрод, стационарный ртутный электрод, твёрдые электроды из графита, благородных металлов (рис. 13).

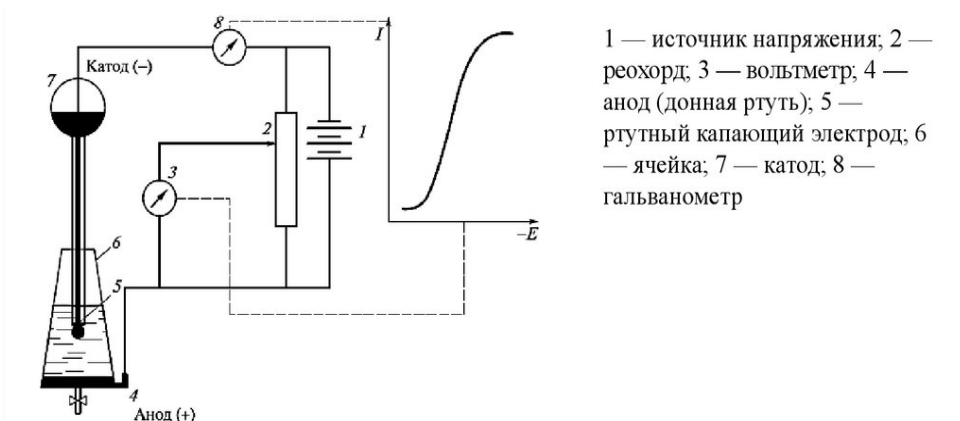


Рис. 13. Схема установки в полярографии

Полярографический метод анализа обладает большой чувствительностью и дает возможность определять вещества при очень незначительной (до 0,0001%) концентрации их в растворе. Для выполнения анализа достаточно 3-5

мл раствора; количество раствора можно уменьшить до 0,1-0,5 мл. Проведение анализа на авторегистрирующих полярографах занимает около 10 мин.

Полярография широко используется в металлургии, геологии, органической химии, медицине, электрохимии для определения ряда ионов (кадмий, цинк, свинец и др.); для изучения механизма электродных и фотохимических реакций, протекающих в фотоэлектрохимических ячейках.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физические методы основаны на измерении эффекта, вызванного взаимодействием с веществом излучения - потока квантов или частиц. Излучение играет примерно ту же роль, что играет реактив в химических методах анализа. Измеряемый физический эффект представляет собой сигнал. В результате измерений величины сигнала и их статистической обработки получают аналитический сигнал. Он связан с концентрацией или массой определяемых компонентов. В физических методах анализа химические реакции не используются. Эти методы требуют, как правило, сложного аппаратного оформления.

Таблица 3

Физические методы анализа

Эффект	Метод анализа
Первичное излучение, поглощаемое образцом	Спектроскопические методы анализа - атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная, атомно - флуоресцентная спектрометрия, ультрафиолетовая спектроскопия, рентгеновская спектроскопия, рентгено-флуоресцентный метод, рентгеноспектральный микроанализ, масс-спектрометрия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс, электронная спектрометрия массспектрометрия
Первичное излучение, рассеиваемое образцом	Ядерно-физический и радиохимический методы - радиоактивационный анализ, ядерная гамма-резонансная, или мёссбауэровская спектроскопия, метод изотопного разбавления
Вторичное излучение, испускаемое образцом	Рентгеновская дифрактометрия

Исходя из характера используемого излучения, физические методы анализа можно разделить на три группы (Табл. 3).

Перечисленные методы используются как в качественном, так и в количественном анализе. Достоинства методов: простота пробоподготовки и качественного анализа проб; большая универсальность по сравнению с химическими и физико-химическими методами; возможность анализа многокомпонентных смесей, широкий динамический диапазон (т. е. возможность определения основных, примесных и следовых составляющих). Часто низкие пределы обнаружения как по концентрации (до 10^{-8} %), так и по массе (10^{-10} - 10^{-20} г) позволяют расходовать предельно малые количества пробы, а иногда проводить неразрушающий анализ. Многие физические методы анализа позволяют выполнять как валовый, так и локальный и послойный анализ с пространственным разрешением вплоть до моноатомного уровня. Физические методы анализа удобны для автоматизации.

3.1. Хроматография

Хроматография (от греч. χρώμα — цвет) — метод разделения и анализа смесей веществ, а также изучения физико-химических свойств веществ. Метод основан на распределении веществ между двумя фазами — неподвижной (твердая фаза или жидкость, связанная на инертном носителе) и подвижной (газовая или жидкая фаза, элюент) (Табл.4).

С середины XX века и до наших дней хроматография интенсивно развивалась и стала одним из наиболее широко применяемых аналитических методов. Универсальность метода – разделения практически всех веществ в макро- и микроколичествах. В хроматографических методах анализа определению концентрации компонентов в смеси предшествует их разделение.

Классификация видов хроматографии

По агрегатному состоянию фаз	Газовая Газо-жидкостная Газо-твёрдофазная Жидкостно-жидкостная Жидкостно-твёрдофазная Жидкостно-гелевая Сверхкритическая флюидная
По механизму взаимодействия	Распределительная Ионообменная Адсорбционная Эксклюзионная Гель-хроматография Осадочная Адсорбционно-комплексообразовательная
По цели проведения	Аналитическая Препаративная Промышленная
Отдельные виды хроматографии	Высокоэффективная жидкостная Тонкослойная Газовая хроматография с программированием температуры, Газовая хроматография с программированием расхода газ-носителя, Газовая хроматография с программированием давления газ-носителя Хромабарография Хроматофокусирование

3.1.1. Газовая хроматография

Газовая хроматография — разновидность хроматографии, метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), протекающий через неподвижную фазу с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не реагирует с неподвижной фазой и разделяемыми веществами.

Различают газо-твёрдофазную и газо-жидкостную хроматографию. В первом случае неподвижной фазой является твёрдый носитель (силикагель, уголь, оксид алюминия), во втором — жидкость, нанесённая на поверхность инертного носителя. Разделение основано на различиях в летучести и растворимости (или адсорбируемости) компонентов разделяемой смеси.

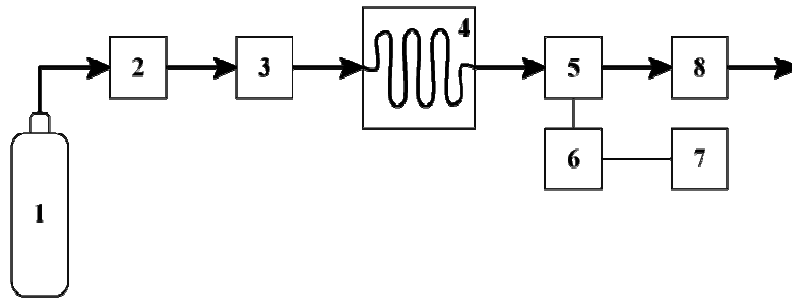


Рис. 14. Схема установки в газовой хроматографии

1 -источник газа-носителя (подвижной фазы); 2 -регулятор расхода газа носителя; 3 -устройство ввода пробы; 4 -хроматографическая колонка в термостате; 5 –детектор; 6 - электронный усилитель; 7 -регистрирующий прибор (самописец, компьютер); 8 - расходомер

Проба вводится в испаритель при помощи микрошприца путём прокалывания эластичной прокладки (рис. 14). Испаритель обычно нагрет до температуры, превышающей температуру самой колонки на 50°С. Объём вводимой пробы — несколько микролитров. Под колонкой подразумевается сосуд, длина которого больше диаметра. Для газовой хроматографии обычно используют U-образные или спиральные колонки. Внутренний диаметр колонок — 2-15 мм, а длина — 1-20 м. Материалом для изготовления колонок служит стекло, нержавеющей сталь, медь, иногда фторопласт.

Детекторы предназначены для непрерывного измерения концентрации веществ на выходе из хроматографической колонки. Принцип действия детектора должен быть основан на измерении такого свойства аналитического компонента, которым не обладает подвижная фаза. В газовой хроматографии используют следующие виды детекторов: пламенно-ионизационный, термоионный, пламенно-фотометрический, фотоионизационный, детектор по теплопроводности (катарометр), детектор электронного захвата, масс-спектрометр, ИК-фурье спектрометр.

Этот метод можно использовать для анализа газообразных, жидких и твёрдых веществ с молекулярной массой меньше 400, которые должны удовлетворять определённым требованиям, главные из которых — летучесть, термостабильность, инертность, лёгкость получения. Этим требованиям в

полной мере удовлетворяют, как правило, органические вещества, поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод анализа органических соединений.

3.1.2. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография (ИХ) является более частным вариантом ионной хроматографии. Этот вариант хроматографии позволяет разделять ионы и полярные молекулы, на основании зарядов разделяемых молекул. ИХ позволяет разделить молекулы, основываясь на ионных взаимодействиях. Неподвижная фаза имеет заряженные функциональные группы, которые взаимодействуют с анализируемыми ионизированными молекулами противоположного заряда. Ионный обмен – это обратимый процесс эквивалентного (стехиометрического) обмена ионами между раствором электролита и твердым телом, которое является ионитом. Ионный обмен связан с адсорбцией ионов из раствора электролита на твердой поверхности, и десорбцией ионов из твердой поверхности в раствор. Адсорбцией называют концентрирование (сгущение) газообразных или растворенных веществ на поверхности раздела фаз. Адсорбирующееся вещество является адсорбатом, адсорбирующее вещество – адсорбентом. Данный вид хроматографии позволяет разделить практически любые заряженные молекулы, в том числе: крупные — белки, малые — молекулы нуклеотидов и аминокислот. Часто ионообменную хроматографию используют как первый этап очистки белков. Ионообменная хроматография классифицируется по двум видам.

Катионная ионообменная хроматография задерживает положительно заряженные катионы, так как неподвижная фаза имеет отрицательно заряженные функциональные группы, например, фосфат (PO_4^{3-}).

Анионная ионообменная хроматография задерживает отрицательно заряженные анионы, так как неподвижная фаза имеет положительно заряженные функциональные группы, например, $^+\text{N}(\text{R})_4$.

Различают природные и синтетические иониты. К природным относятся почва, алюмосиликаты (глина, гидрослюда, цеолиты), а к синтетическим – ионообменные смолы, сульфированные угли (сульфоуголь), ионообменные целлюлозы. Хроматографические методы анализа устанавливают качественный и количественный состав вещества. При качественных испытаниях пробу идентифицируют по ее хроматограмме, сравнивая полученные параметры с эталонными значениями, хранящимися в библиотеке данных. Количественный метод анализа строится на измерении пиков, формирующихся в зависимости от концентрации примесей. Методы постоянно дорабатываются и совершенствуются, что позволяет получать более точные данные при анализе сложных смесей и нивелировать шумы на хроматограммах. Универсальность, экспрессность, чувствительность метода обуславливают частое использование хроматографии в аналитических целях.

3.2. Термические методы

Термические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с тепловой энергией - это физико-химические превращения в условиях программированного изменения температуры. Каждый вид соединения имеет индивидуальный термический спектр, набор, конфигурацию, температурные интервалы дифференциальных термоаналитических (ДТА) и термогравиметрических (ДТГ) эффектов. Интенсивности эффектов ДТА и ДТГ пропорциональны концентрации вещества в смеси (табл. 5).

Термические методы – это исследования фазовых превращений и взаимодействий в реакциях дегидратации, диссоциации, соединения, окисления-восстановления; в процессах плавления, кипения, возгонки, испарения, кристаллизации (рис. 15).

Классификация термических методов анализа

Метод	Регистрируемый параметр	Измерительный прибор
Термогравиметрия	Изменение массы	Термовесы
Термический анализ	Изменение количества теплоты	Аппаратура ДТА, сканирующий калориметр (ДСК)
Термометрическое титрование	Изменение температуры	Адиабатический калориметр
Энтальпиметрия	Изменение количества теплоты	Адиабатический калориметр
Дилатометрия (структурные изменения)	Изменение температуры	Дилатометры
Катарометрия (теплопроводность)	Изменение температуры	Катарометры

Применение термических методов достаточно широко. Диагностика и количественный фазовый анализ всех видов порохов, взрывчатых веществ; всех соединений классов неорганических и органических веществ. Сравнительная оценка физико-химических, структурных и технологических параметров, температур превращений, величины изменения массы, адсорбционной способности, термоустойчивости. Определение структурно-кристаллохимических характеристик основных минеральных фаз. Прогнозирование моделирование технологических процессов, связанных с термической обработкой разнокачественного сырья. Определение совместимости реагентов. Предварительная оценка химической стойкости.

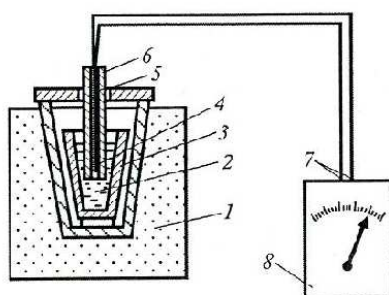


Схема установки для термического анализа:
 1 – печь; 2 – жидкий металл;
 3 – тигель; 4 – горячий спай термопары;
 5 – термопара; 6 – колпачок;
 7 – холодный спай термопары;
 8 – гальванометр

Рис. 15. Схема установки для термического анализа

Термический анализ полимеров и композиционных материалов достаточно эффективный метод анализа. Термопластические полимеры применяются в упаковочных, строительных материалах, хозяйственных

товарах. Для исследования таких материалов на стабилизаторы и цветные добавки; вещества, которые оптимизируют процессы прессования или выдавливания, используется метод дифференциально - сканирующей калориметрии (ДСК). Термогравиметрический анализ (ТГА) исследует влияние наполнителей на свойства полимерной смолы. ТГА может также дать информацию о температурной устойчивости полимера и оценить эффективность добавок (например, огнезащитных).

Композиционные материалы, такие как углеродные волокна или стеклянные эпоксидные композиты, часто исследуются дифференциально – механическим анализом (ДМА). Метод позволяет измерить жесткость материалов, определить модуль деформации и демпфирования. ДСК используется для определения отверждающих свойств смол для композиционных материалов и может также подтвердить, может ли смола затвердеть и сколько теплоты выделится в процессе затвердевания. Применение анализа, прогнозирующего кинетику, может помочь настроить производственные процессы. Другим примером может служить применение ТГА для измерения содержания волокон в композитах путём нагрева пробы до ухода из неё смолы и определения потери массы.

3.3. Спектроскопия

Спектроскопия - разделы физики и аналитической химии, посвящённые изучению спектров взаимодействия излучения (в том числе, электромагнитного излучения, акустических волн и др.) с веществом. Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром.

В физике спектроскопические методы используются для изучения всевозможных свойств этих взаимодействий. В аналитической химии эти методы применяют для обнаружения и определения веществ при помощи измерения их характеристических спектров.

Прямая задача спектроскопии - это предсказание вида спектра вещества, исходя из знаний о его строении, составе. Обратная задача спектроскопии — определение характеристик вещества, не являющихся непосредственно наблюдаемыми величинами по свойствам его спектров, которые наблюдаются непосредственно и напрямую зависят как от определяемых характеристик, так и от внешних факторов.

Спектральный анализ - совокупность методов качественного и количественного определения состава объекта, основанный на изучении спектров взаимодействия материи с излучением, включая спектры электромагнитного излучения, акустических волн, распределения по массам и энергиям элементарных частиц и др.

Классификация спектральных методов.

По природе излучения

Электромагнитная спектроскопия включает взаимодействия с электромагнитным излучением или просто светом.

Электронная спектроскопия включает взаимодействия с пучками электронов. Например, электронный пучок возбуждает Ожэ-эффект.

Механическая спектроскопия включает взаимодействия с макроскопическими колебаниями и фотонами. Например, акустическая спектроскопия, изучающая звуковые волны.

Масс-спектроскопия включает взаимодействия заряженных частиц с магнитным полем. В результате исследования получают масс-спектр.

По процессу измерения

Спектроскопия поглощения использует спектр электромагнитного излучения, которое поглощается веществом.

Эмиссионная спектроскопия использует спектр электромагнитного излучения, которое вещество выделяет.

Спектроскопия рассеяния измеряет количество света, которое вещество рассеивает на определенные углы рассеяния и углы поляризации, на определенных длинах волн. Одним из самых полезных приложений спектроскопии рассеяния света является спектроскопия вынужденного комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия). На рисунке представлена общая схема установки, используемая в спектроскопии.

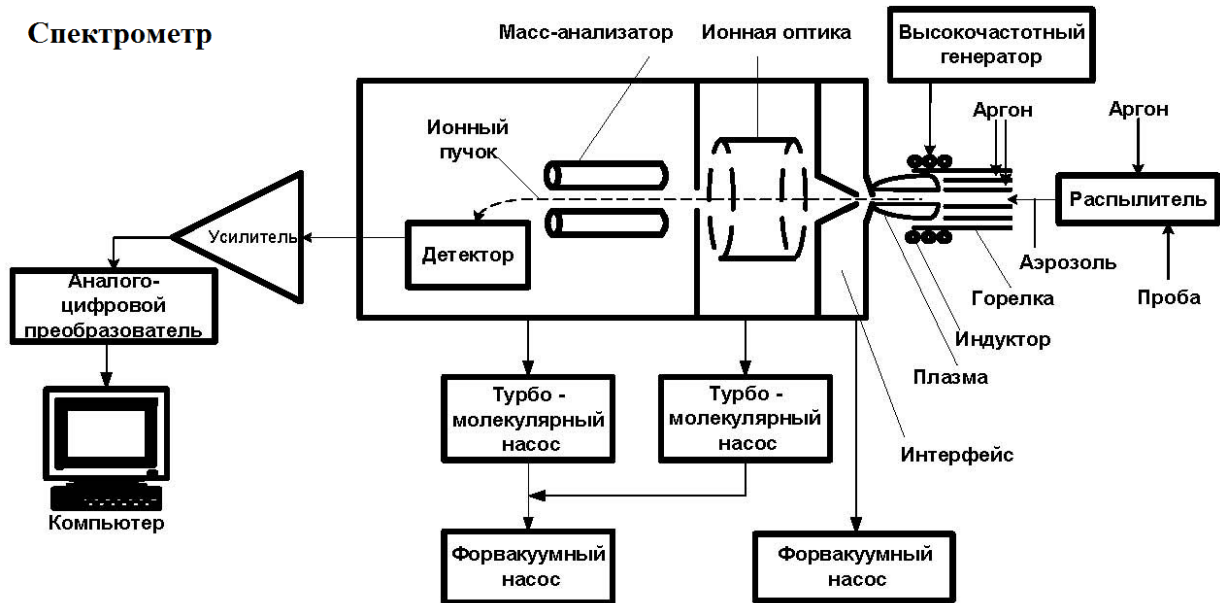


Рис. 16. Схема установки в спектроскопии

Отдельные виды спектроскопии

Атомно-эмиссионный анализ (АЭС) - способ определения элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света. В качестве источников света для атомно-эмиссионного анализа используют пламя горелки или различные виды плазмы, включая плазму электрической искры или дуги и др. АЭС — самый распространённый экспрессный высокочувствительный метод идентификации и количественного определения элементов примесей в газообразных, жидких и твердых веществах, в том числе и в высокочистых. Он широко применяется в различных областях науки и техники для контроля промышленного производства (производство стройматериалов), поисках и

переработке полезных ископаемых, анализе металлических и других строительных конструкций (табл.8, Приложение).

Важным достоинством АЭС по сравнению с другими оптическими спектральными, а также многими химическими и физико-химическими методами анализа, являются возможности бесконтактного, экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью при использовании малой массы пробы без проведения химических взаимодействий.

Процесс атомно-эмиссионного спектрального анализа состоит из следующих основных звеньев: пробоподготовка (подготовка образца), испарение анализируемой пробы (если она негазообразная), диссоциация — атомизация её молекул, возбуждение излучения атомов и ионов элементов пробы, разложение возбужденного излучения в спектр, регистрация спектра, идентификация спектральных линий — с целью установления элементного состава пробы (качественный анализ), измерение интенсивности аналитических линий элементов пробы, подлежащих количественному определению, нахождение количественного содержания элементов с помощью установленных предварительно градуировочных зависимостей.

Рентгеновская спектроскопия

Вещество облучается рентгеновскими лучами достаточной энергии (частоты), электрон с нижних оболочек атома может поглотить это излучение и перейти на верхние оболочки (возбуждение атома) или даже покинуть атом, превращаясь в свободный электрон (ионизация атома). "Дырка" на нижней оболочке со временем будет заполнена электроном с более высокой оболочки, при этом выделится энергия, равная разности энергий состояния электрона верхней и нижней оболочки. Рентгеновские спектры используются в химии и науках о материалах для определения химического состава вещества и получения информации о химических связях.

ЯМР спектроскопия

Метод ядерного магнитного резонанса основан на взаимодействии внешнего магнитного поля с ядрами с ненулевым спином. Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле показывают различные сигналы ЯМР. Отличие такого сигнала ЯМР от сигнала стандартного вещества позволяет определить так называемый химический сдвиг, который обусловлен химическим строением изучаемого вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения. Явление магнитного резонанса было открыто в 1945—1946 гг. двумя независимыми группами ученых Ф. Блох и Э. Пёрселл.

Явление ядерного магнитного резонанса можно применять не только в физике и химии, но и в медицине. На этом эффекте основан метод неразрушающей и высокоточной диагностики организма человека, ныне хорошо известный и широко применяемый метод магнитно-резонансной томографии.

Мёссбауэровская спектроскопия

Гамма-резонансная спектроскопия основана на явлении излучения и резонансного поглощения гамма-квантов атомными ядрами в твердых телах без потери части энергии на отдачу ядра. При этом внутренняя энергия решетки твердого тела не изменяется (не происходит возбуждения фотонов). Это явление названо эффектом Мёссбауэра. Эффект Мёссбауэра позволяет наблюдать ядерное резонансное поглощение (рассеяние) со спектральными линиями естественной ширины, обычно лежащей в интервале от 10^{-9} до 10^{-5} эВ. Метод ядерного гамма-резонанса используется в физическом материаловедении, химии и биологии (например, при анализе свойств Fe-содержащих групп в белках).

3.4. Активационный анализ

Активационный анализ - метод определения качественного и количественного состава вещества, основанный на активации атомных ядер и измерении их радиоактивного излучения. Впервые применен венгерскими химиками Д. Хевеши и Г. Леви в 1936 г. При проведении анализа исследуемый материал в течение некоторого времени облучают (активируют) ядерными частицами: нейтроны, протоны, дейтроны, α -частицы или жесткими γ -лучами. Затем, с помощью специальной аппаратуры определяют вид и активность каждого из образующихся радиоактивных изотопов. Каждый радиоактивный изотоп обладает своими, свойственными только ему одному, характеристиками: периодом полураспада $T_{1/2}$ и энергией излучения $E_{\text{изл}}$, которые никогда не совпадают с аналогичными характеристиками других изотопов. Эти характеристики собраны в таблицы. Поэтому, если определить вид излучения и измерить $E_{\text{изл}}$ и (или) $T_{1/2}$ изотопов, присутствующих в активированном образце, то по таблицам можно провести их идентификацию; установить порядковый номер и массовое число.

Ядерные реакции, которые при выбранном способе активирования приводят к образованию тех или иных радиоактивных изотопов, обычно хорошо известны. Они позволяют с помощью исходных изотопов обнаружить в активированном образце состав исследуемого материала.

Для проведения количественного активационного анализа используют то обстоятельство, что активность радиоактивного изотопа после облучения образца пропорциональна числу ядер исходного изотопа, участвовавшего в ядерной реакции. Для определения качественного и количественного состава можно применять инструментальный или радиохимический методы.

Инструментальный метод заключается в исследовании излучения образовавшихся радиоактивных изотопов с помощью радиотехнической аппаратуры, обычно с использованием сцинтилляционных датчиков. Он проводится без разрушения образца, отличается экспрессностью, малой

трудоёмкостью и экономичностью, но чувствительность его часто ниже, чем радиохимического метода.

Радиохимический анализ состоит в химическом разделении активированных элементов и определении активности каждого из них. Он пригоден для одновременного определения большого числа различных элементов, но требует больших затрат времени на выполнение химических операций. Ядра многих изотопов легче всего активируются нейтронами, источники которых достаточно разнообразны и доступны, а активационный анализ на нейтронах обладает высокой чувствительностью (рис. 17).

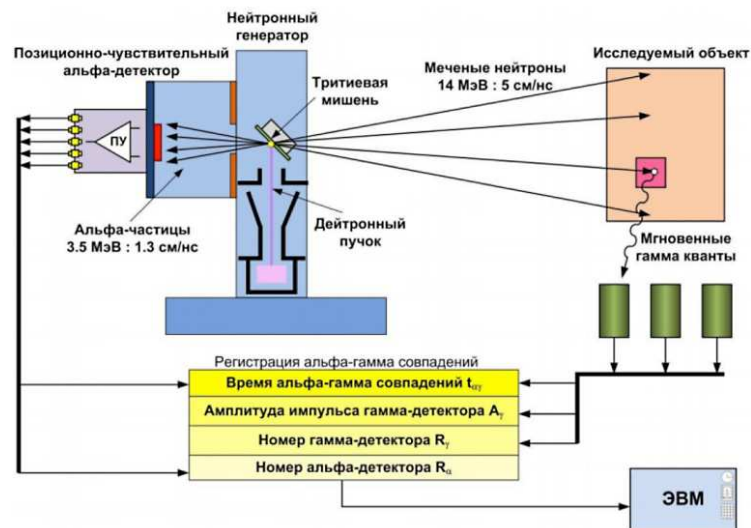


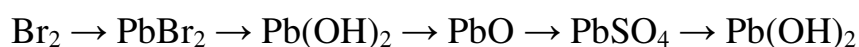
Рис. 17 Схема установки в активационном анализе

Этот анализ получил наибольшее распространение по сравнению с анализом на других ядерных частицах или γ -лучах. Различия эффективных сечений отдельных изотопов в ядерных реакциях с нейтронами достигают сотен тысяч раз и более, поэтому нейтронный активационный анализ обладает высокой специфичностью. С помощью этого анализа определяют следовые количества примесей в материалах, используемых в реакторо- и ракетостроении. Например, определяют содержание до $10^{-4}\%$ гафния в цирконии. В полупроводниковой технике чувствительность метода на мышьяк, присутствие которого в германиевых транзисторах должно быть строго ограничено, достигает 10^{-10} - 10^{-11} г.

Преимущества метода - неразрушающий анализ твёрдых тел, жидкостей, суспензий, растворов и газов при отсутствии подготовки или минимальной подготовке. Существует два недостатка использования: техника остаётся радиоактивной в течение многих лет после первоначального анализа, это требует обработки и утилизации радиоактивного материала; сокращается ряд подходящих для активации ядерных реакторов, что связано со снижением популярности этого метода и с возрастающей ценой на реакторы.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Принципы химических методов количественного анализа.
2. Гравиметрия. Суть метода. Достоинства и недостатки.
3. Дайте определения: осаждаемая форма вещества, весовая форма вещества, гравиметрический фактор.
4. Рассчитать процентное содержание серебра, если из навески анализируемого сплава 0,2466 г после соответствующей обработки получили осадок хлорида серебра 0,2675 г.
5. Составьте уравнения реакций по схеме:



Назовите продукты реакций. Определите тип реакций. Вычислите гравиметрический фактор при определении катиона свинца.

6. Сформулируйте сущность объемного анализа. Дайте определение понятий: титрант, рабочий раствор, индикатор, точка эквивалентности, точка конца титрования.
7. Какова сущность метода кислотно-основного титрования? Как обнаружить конечную точку титрования в кислотно-основном титровании?
8. Каким критериям должны отвечать титранты в комплексометрии? Приведите примеры.
9. Сущность окислительно-восстановительного титрования.
10. Навеску соды, содержащую примесь гидрокарбоната натрия, растворили в воде в мерной колбе на 200 мл. На титрование 20 мл полученного раствора пошло 1,0 мл 0,1Н раствора HCl(индикатор фенолфталеин) и ещё 1,5 мл того же раствора кислоты (индикатор метилоранж). Напишите уравнения реакций, протекающих при титровании, выведите формулы для расчётов концентраций соды и гидрокарбоната натрия в пробе в %.
11. Принципы физико-химических методов количественного анализа.
12. Приведите классификацию спектральных методов анализа в зависимости от длины волны (или частоты) излучения, используемого в этих методах.

13. Какие приборы используют в фотометрическом анализе? Чем фотоколориметры отличаются от спектрофотометров?
14. Рассчитайте молярную концентрацию раствора, если при $\lambda = 720$ нм и $\ell = 5$ см светопоглощение $A = 0,2$, а молярный коэффициент поглощения растворенного вещества при этой длине волны $\epsilon = 2 \cdot 10^4$ л/моль·см
15. Сущность потенциометрического метода анализа. Достоинства и недостатки.
16. Сравните методы «кондуктометрия» и «кулонометрия». Примеры применения этих методов.
17. Сущность полярографического метода анализа. Достоинства и недостатки.
18. Кондуктометрическое титрование 10 мл 0,01 М раствора BaCl_2 проводилось 0,01 М стандартным водным раствором H_2SO_4 . Рассчитайте удельную электропроводность раствора: а) перед началом титрования до добавления серной кислоты, б) в точке эквивалентности и в) после добавления к раствору BaCl_2 вдвое большего по сравнению со стехиометрическим количеством H_2SO_4 . Насколько целесообразно такое титрование?
19. Принципы физических методов количественного анализа.
20. Приведите сходство и различие химических, физико-химических, физических методов количественного анализа.
21. Сравните чувствительность, избирательность и относительную погрешность измерений для химических, физико-химических, физических методов количественного анализа.
22. Сущность хроматографического метода анализа. Достоинства и недостатки.
23. Сущность термического метода анализа. Достоинства и недостатки.
24. Какие свойства веществ используют в спектральных методах анализа?
25. Сущность активационного метода анализа. Достоинства и недостатки.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица 6

Классификация методов титриметрического анализа

Группы методов	Подгруппы методов	Отдельные методы	Титранты	Вещества, определяемые прямым титрованием
Кислотно-основное титрование	Ацидиметрия Алкалиметрия		HCl, H ₂ SO ₄ , NaOH	Основания Кислоты
Окислительно-восстановительное титрование, редоксо-метрия	Оксидиметрия Редуциметрия	Перманганатометрия Иодометрия Дихроматометрия Броматометрия Иодатометрия Цериметрия Ванадатометрия Титанометрия Хромометрия	KMnO ₄ , I ₂ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , KBrO ₃ , KIO ₃ , Ce(SO ₄) ₂ , NH ₄ VO ₃ , TiCl ₃ CrCl ₂	Восстановители Окислители
Комплексонометрическое титрование	Хелатометрия	Меркуриметрия Цианидометрия Комплексонометрия	Hg(NO ₃) ₂ KCN Комплексон III	Галогениды и псевдогалогениды Ионы никеля (II), кобальта (II), алюминия, циркония (IV) и тория (IV) Ионы металлов
Осадительное титрование		Аргентометрия Меркуриметрия	AgNO ₃ Hg ₂ (NO ₃) ₂	Галогениды и псевдогалогениды, хлориды

Характеристики ионоселективных электродов

Основная электродная функция	Тип мембраны	Компоненты электродной мембраны	Определяемый ион (А)	Диапазон измеряемых концентраций (моль/л)	Коэффициенты селективности $K(A/B^x)$	pH
pNO ₃	Жидкостная	Ni ²⁺ – фенантролинновый комплекс	NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	ClO ₄ ^{-b} ≈ b10 ³ ; ClO ₃ ⁻ ≈ b2; Γ ≈ 2; NO ₂ ⁻ ≈ 2·10 ⁻²	2–12
	Пленочная	Нитраттетрадециламмонийдибутилфталат		2 – 10 ⁻⁴	SO ₄ ²⁻ ≈ 6·10 ⁻⁴ F ⁻ ≈ 9·10 ⁻⁴	0–12
pCd	Твердая	CdS/Ag ₂ S	Cd ²⁺	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁷	Fe ²⁺ , Tl ⁺ ≈ 120 Pb ²⁺ ≈ 6 Ионы должны отсутствовать: Ag ⁺ , Hg ²⁺	1–14
pF	Твердая монокристаллическая	LaF ₃	F ⁻	1 – 10 ⁻⁵	OH ⁻ ≈ 0,1 Cl ⁻ , Br ⁻ , Γ, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ ≈ 10 ⁻³	4–8
pS	Твердая	Ag ₂ S поликристаллический (прессованный)	S ²⁻	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²³ в буферном растворе	Мешают лишь Hg ²⁺ после длительного контакта электрода с раствором Cu ²⁺ ≈ 10 ⁻³ ; Pb ²⁺ ≈ 10 ⁻⁶	3–14

Характерные спектральные линии элементов

Элемент	Первый потенциал ионизации, эВ	Длина волны, нм	Характеристика линии
Na	5.14	616.1 - 615.5 568.8 - 567.6 515.5 514.9 498.4 497.9 589.6 589.0	Дублет оранжевых линий Дублет желтых линий Дублет ярких зеленых линий Дублет синих линий Дублет наиболее ярких желтых линий
K	4.34	693.9 691.1 583.2 581.1 580.2 578.3 536.0 534.3 532.4	Дублет темно-красных линий Дублет желтых линий Группа зеленых линий
Mg	7.6	552.9 518.4 517.3 516.7 470.3	Желтая Триплет ярких зеленых линий Синяя
Ca	6.11	671.8 585.8 558.9 422.7	Темно-красная Ярко желтая Ярко зеленая Ярко фиолетовая, наиболее чувствительная
Pb	7.41	600.2 589.6 560.9 537.2 424.2	Оранжевая Желто-зеленая Желто-зеленая Зеленая диффузная Фиолетовая диффузная
Hg	10.43	579.1 570.0 546.1 435.9	Желтая яркая Желтая Зеленая очень яркая Фиолетовая яркая

ЛИТЕРАТУРА

1. Харитонов, Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика) : Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учебное для вузов. В 2 томах. Том 2 / Ю. Я. Харитонов – Москва : Высш. шк., 2001. - 615с. : ил. – ISBN 5-06-003966-8. – Текст : непосредственный.
2. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии в двух книгах. учебное для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю. А. Золотова. — 3-е изд., перераб. и доп. — Москва: Высш. шк. , 2004. — 361 с. – ISBN 5-06-03560-0. – Текст: непосредственный.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы : учебное для вуза / В. И. Фадеева, Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова – Москва : Высш. шк., 2002.-412 с. : ил. ISBN 5-06-004929-1. – Текст : непосредственный.
4. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды. – Ленинград : Судостроение, 1979. – 648с. Текст : непосредственный.
5. Беспмятнов, Г. П.. Кротов, Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Г. П. Беспмятнов, Ю. А. Кротов, - Ленинград : Химия, 1985. – 528 с. Текст: непосредственный.
6. Чельшева, С. Ф. Методы химического анализа загрязнений природной среды: учебное пособие предназначено для студентов направлений «Защита окружающей среды» и «Экология и природопользование» / С. Ф. Чельшева; Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации, Н.Новгород : ННГАСУ, – 1999. – 112 с. -ISBN5-87941-110-9. – Текст : непосредственный.
7. Лебедева, М. И. Аналитическая химия: учебное пособие предназначено для студентов нехимических специальностей / М. И. Лебедева. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 160 с. : ил. – ISBN 978-5-8265-1. – Текст : непосредственный.

8. Булатов, М. И. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ : Учебник / М. И. Булатов, А. А. Ганеев [и др.] – Санкт-Петербург : Лань, 2019. - 584 с. – ISBN 976-5-8114-3217-2. – Текст : непосредственный.

9. Физические методы анализа. URL: <http://www.xumuk.ru>. – Текст : электронный.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Классификация методов химического анализа	4
1. Химические методы количественного анализа	5
1.1. Гравиметрия	5
1.2. Титрования	6
2. Физико-химические методы анализа	10
2.1. Оптические методы	10
2.2. Методы молекулярно-абсорбционного фотометрического анализа	13
2.3. Потенциометрия	19
2.4. Кондуктометрия	28
2.5. Кулонометрия	31
2.6. Вольтамперометрический анализ	32
3. Физические методы анализа	35
3.1. Хроматография	36
3.1.1. Газовая хроматография	37
3.1.2. Ионообменная хроматография	39
3.2. Термические методы	40
3.3. Спектроскопия	42
3.4. Активационный анализ	46
Вопросы и задания для самоконтроля	50
Приложения	52
Литература	54

Васина Янина Александровна
Смельцова Ирина Леонидовна

Теоретические основы аналитической химии

Учебное пособие

Редактор:
Н.В. Викулова

Подписано в печать Формат 60x90 1/16. Бумага газетная. Печать трафаретная.
Уч. изд. л. 3,3. Усл. печ. л. 3,6. Тираж 100 экз. Заказ №

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет»
603950, Нижний Новгород, ул. Ильинская, 65.
Полиграфический центр ННГАСУ, 603950, Н.Новгород, Ильинская, 65
<http://www.nngasu.ru>, srec@nngasu.ru