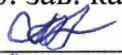


Учреждение образования
«Брестский государственный технический университет»
Факультет инженерных систем и экологии
Кафедра инженерной экологии и химии

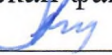
СОГЛАСОВАНО

И. о. зав. кафедрой


А.П.Головач
«29» 05 2024 г.

СОГЛАСОВАНО

Декан факультета


О.П.Мешик
«24» 05 2024 г.

**ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС
ПО УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЕ
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

для специальности (направления специальности):
6-05-0521-02 Природоохранная деятельность;

Составитель: Антонюк Е.К., старший преподаватель

Рассмотрено и утверждено на заседании Научно-методического совета
университета 29.06.2024г., протокол № 5.

рег. N УМК 23/24 - 22

УДК 543(075.8)

Автор-составитель:

Антонюк Е.К., старший преподаватель кафедры инженерной экологии и химии

Рецензенты:

Ступень Н.С., кандидат технических наук, доцент,
доцент кафедры зоологии, генетики и химии *БрГУ имени А.С. Пушкина*;
Мощук А.В., кандидат исторических наук, доцент, ректор *ГУО*
«Брестский областной институт развития образования»

Антонюк, Е. К. Аналитическая химия : электронный учебно-методический комплекс / Е.К. Антонюк. – Брест: издательство БрГТУ, 2024. – 64 с.

Настоящее издание адресовано студентам факультета инженерных систем и экологии, обучающимся по специальности 6-05-0521-02 «Природоохранная деятельность». Цель данного издания – обеспечение качественного методического сопровождения процесса обучения; организация эффективной самостоятельной работы студентов. Материал представлен на требуемом методическом уровне и адаптирован к современным образовательным технологиям.

Теоретический раздел ЭУМК представлен конспектом лекций, рекомендованным для изучения дисциплины при организации самостоятельной работы студентов. Практический раздел содержит тематические планы, учебные материалы для аудиторной и самостоятельной работы студентов. Раздел контроля знаний содержит материалы для итоговой аттестации, примерный перечень вопросов, выносимых на зачет. Вспомогательный раздел включает учебную программу по дисциплине основную и дополнительную литературу и другую справочную информацию. Использование разработанного ЭУМК предполагает работу студентов с конспектом лекций при подготовке к выполнению и защите лабораторных работ, к выполнению практических заданий, к сдаче экзамена. Организация изучения дисциплины на основе ЭУМК предполагает продуктивную учебную деятельность, позволяющую сформировать профессиональные компетенции будущих специалистов. ЭУМК способствует успешному усвоению студентами учебного материала, дает возможность планировать и осуществлять самостоятельную работу студентов, обеспечивает рациональное распределение учебного времени по темам учебной дисциплины и совершенствование методики проведения занятий.

ЭУМК позволит эффективно организовать аудиторную и самостоятельную работу студентов при их подготовке к итоговой аттестации и к дальнейшей профессионально-ориентированной деятельности.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я7

Учреждение образования

© «Брестский государственный технический университет», 2024

ПЕРЕЧЕНЬ МАТЕРИАЛОВ В КОМПЛЕКСЕ

Электронный учебно-методический комплекс по учебной дисциплине «Аналитическая химия» содержит:

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Конспект лекций по курсу «Аналитическая химия» для студентов специальности «Природоохранная деятельность»

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1. Тематический план лабораторных занятий для студентов специальности 6-05-0521-02 «Природоохранная деятельность».

2.2. Техника лабораторных работ.

2.3. Учебные материалы для аудиторной и самостоятельной работы студентов.

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Материалы для итоговой аттестации. Примерный перечень вопросов, выносимых на экзамен.

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Учебная программа учреждения высшего образования по учебной дисциплине «Аналитическая химия» для специальности 6-05-0521-02 «Природоохранная деятельность».

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Актуальность изучения дисциплины:

Дисциплина «Аналитическая химия» является одним из базовых курсов для изучения специальности «Природоохранная деятельность».

Цель и задачи дисциплины:

Целью изучения дисциплины при подготовке инженеров по специальности 6-05-0521-02 «Природоохранная деятельность» является формирование у них системы химических знаний и опыта их применения, а также развитие химического мышления, для того чтобы будущие специалисты могли решать возникающие химические задачи в своей профессиональной деятельности.

Химии принадлежит важная роль в формировании академических и профессиональных компетенций будущего инженера, специализирующегося в области охраны окружающей среды. Она является основой для изучения общеинженерных и специальных дисциплин, таких как *обращение с отходами, оценка воздействия на окружающую среду, оценка жизненного цикла продукции и более чистое производство и экологический менеджмент*. Кроме того, химия тесно связана с другими дисциплинами естественнонаучного цикла, прежде всего с *физикой, общим землеведением, метеорологией и климатологией*.

Целью лабораторных занятий является закрепление и углубление лекционного материала, теоретическое и экспериментальное изучение общих основ аналитической химии, качественного и количественного анализа, а также приобретение навыков самостоятельной исследовательской работы и обработки результатов эксперимента.

Задачами обучения являются:

- освоение теоретических знаний на основе важнейших законов современной химии для объяснения природных явлений и понимания сущности технологических процессов, связанных с утилизацией и переработкой отходов производства и потребления, очисткой сточных вод и газообразных выбросов, а также методов химического анализа объектов окружающей среды;

- формирование у студентов научного мировоззрения, понимания значения методов химической науки, направленных на познание окружающего мира;

- формирование у студентов рациональных приёмов мышления, умения анализировать и систематизировать данные, получаемые в ходе химического эксперимента или решения задач;

- развитие навыков самостоятельной работы, нацеленных на приобретение новых знаний, необходимых для будущей профессиональной деятельности.

На основе полученных знаний студент должен:

знать:

- общие теоретические основы аналитической химии;
- основы качественного химического анализа катионов и анионов;
- физические и физико-химические методы в качественном анализе;
- основы гравиметрического, химических титриметрических методов анализа;
- способы статистической обработки результатов количественного анализа;

уметь:

- выбирать оптимальный метод химического анализа при решении конкретной задачи;
- представлять и интерпретировать полученные результаты;

- составлять уравнения химических реакций, определять возможность и оптимальные условия для протекания химических процессов;
- приготавливать водные растворы веществ различной концентрации, а также производить необходимые для этого расчёты;
- использовать знания о химических процессах и свойствах веществ с целью наиболее оптимальной организации и экологической безопасности технологических процессов.

владеть:

- методами теоретического и экспериментального исследования в химии в практической деятельности и решении экологических проблем.

Электронный учебно-методический комплекс (ЭУМК) по дисциплине «Аналитическая химия» представляет собой комплекс систематизированных учебных и методических материалов. ЭУМК разработан с учётом основных положений концепции системы непрерывного образования Республики Беларусь. Он **предназначен** для подготовки студентов специальности 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность.

ЭУМК разработан в соответствии со следующими нормативными документами:

– Положением об учебно-методическом комплексе на уровне высшего образования, утвержденным постановлением Министерства образования Республики Беларусь №427 от 08.11.2022 г.

– Положением об учебно-методическом комплексе по учебной дисциплине учреждения образования «Брестский государственный технический университет» от 31.01.2019.

– Учебной программой по дисциплине «Аналитическая химия» для специальности:

6-05-0521-02 «Природоохранная деятельность»; регистрационный номер №УД-21-1-029/уч.; утвержденной 28.06.2021.

Цели ЭУМК:

– обеспечение качественного методического сопровождения процесса обучения;

– организация эффективной самостоятельной работы студентов.

Содержание и объем ЭУМК полностью соответствуют образовательному стандарту высшего образования 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность, а также учебно-программной документации образовательных программ высшего образования. Материал представлен на требуемом методическом уровне и адаптирован к современным образовательным технологиям.

Структура электронного учебно-методического комплекса по дисциплине «Аналитическая химия»

Теоретический раздел ЭУМК представлен конспектом лекций, рекомендованным для изучения дисциплины при организации самостоятельной работы студентов.

Практический раздел ЭУМК содержит тематические планы, учебные материалы для аудиторной и самостоятельной работы студентов.

Раздел контроля знаний ЭУМК содержит материалы для итоговой аттестации, примерный перечень вопросов, выносимых на экзамен.

Вспомогательный раздел включает учебную программу по дисциплине основную и дополнительную литературу и другую справочную информацию.

Рекомендации по организации работы с ЭУМК

Использование разработанного ЭУМК предполагает работу студентов с конспектом лекций при подготовке к выполнению и защите лабораторных работ, к сдаче экзамена по одноименной дисциплине.

ЭУМК направлен на повышение эффективности учебного процесса и организацию целостности системы учебно-предметной деятельности по дисциплине «Аналитическая химия», что является одним из важнейших направлений стратегических инноваций образования. В этом контексте организация изучения дисциплины на основе ЭУМК предполагает продуктивную учебную деятельность, позволяющую сформировать профессиональные компетенции будущих специалистов, обеспечить развитие познавательных и созидательных способностей личности. ЭУМК способствует успешному усвоению студентами учебного материала, дает возможность планировать и осуществлять самостоятельную работу студентов, обеспечивает рациональное распределение учебного времени по темам учебной дисциплины и совершенствование методики проведения занятий.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

Конспект лекций по курсу «Аналитическая химия» для студентов специальности «Природоохранная деятельность»

Тема № 1. Значение и основные этапы развития аналитической химии	8
Тема № 2. Введение в аналитическую химию	11
Тема № 3. Введение в количественный анализ	17
Тема № 4. Гравиметрический анализ.....	20
Тема № 5. Химические титриметрические методы анализа.....	23
Тема № 6. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	26
Тема № 7. Окислительно-восстановительное титрование.....	29
Тема № 8. Комплексиметрическое титрование.....	34
Тема № 9. Осадительное титрование.....	38
Тема № 10. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа ...	39

Тема 1. Значение и основные этапы развития аналитической химии

1.1. Предмет аналитической химии

Аналитическая химия – наука о методах определения химического состава вещества и его структуры. Однако это определение не представляется исчерпывающим. Предметом аналитической химии являются разработка методов анализа и их практическое выполнение, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов. Сюда относится изучение форм существования элементов и их соединений в различных средах и агрегатных состояниях, определение состава и устойчивости координационных соединений, оптических, электрохимических и других характеристик вещества, исследование скоростей химических реакций, определение метрологических характеристик методов и т. д. Существенная роль отводится поискам принципиально новых методов анализа и использованию в аналитических целях современных достижений науки и техники.

Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы естествознания, такие, как периодический закон Д. И. Менделеева, законы сохранения массы вещества и энергии, постоянства состава вещества, действующих масс и др. Аналитическая химия тесно связана с физикой, неорганической, органической, физической и коллоидной химией, электрохимией, химической термодинамикой, теорией растворов, метрологией, теорией информации и многими другими науками. Например, спектральные методы анализа успешно развиваются на основе физических теорий, в электроаналитических методах используются представления теоретической электрохимии и термодинамики растворов. Невозможно представить современную аналитическую химию без учения о координационных соединениях, о квантово-химических методах и теории строения вещества, о кинетике реакций и т. д. Использование достижений этих наук обогащает аналитическую химию, расширяет ее возможности, позволяя решать новые задачи. Вместе с тем аналитическая химия оказывает существенное влияние на развитие этих наук и целых отраслей производства, давая им более совершенные методы анализа и открывая новые перспективы развития. Существенные успехи, достигнутые, например, в физике и химии твердого тела, металловедении, исследовании катализаторов во многих других областях, связаны с прогрессом методов локального анализа, позволивших выявить распределение примесей в анализируемом образце по поверхности и по глубине. Получение чистых и сверхчистых веществ, составляющих основу многих отраслей новой техники, было бы невозможно без разработки соответствующих аналитических методов контроля. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, а также с отраслями промышленности является, таким образом, одной из существенных особенностей этой науки. Нельзя не отметить также, что в аналитической химии анализ и синтез тесно связаны между собой. Понятие собственно анализа ассоциируется обычно с разделением вещества на составные части, но химический анализ часто основывается на синтезе соединений, имеющих характерную окраску, малую растворимость, специфическую форму кристаллов и т. д. О единстве анализа и синтеза говорит также и то, что результаты синтеза обычно контролируются анализом.

1.2. Значение аналитической химии

Аналитическая химия имеет важное научное и практическое значение. Почти все основные химические законы были открыты с помощью методов этой науки. Состав различных материалов, изделий, руд, минералов, лунного грунта, далеких планет и других небесных тел установлен методами аналитической химии. Открытие целого ряда элементов периодической системы (аргона, германия и др.) оказалось возможным благодаря применению точных методов аналитической химии. Ни одно современное химическое исследование, будь это синтез новых веществ, разработка новой технологической схемы, интенсификация производства, повышение качества продукции и т. д., не может обойтись без применения методов аналитической химии. Существенное значение для многих технологических процессов имеет контроль производства, осуществляемый методами аналитической химии.

Заметно возросла роль аналитической химии в связи с тем, что больше внимания стало уделяться состоянию и контролю за загрязнением окружающей среды, контролю за технологическими выбросами, сточными водами и т. д.

1.3. Основные этапы развития аналитической химии

Многие практические приемы аналитической химии и аналитические методики были известны в глубокой древности. Это прежде всего пробирное искусство, или пробирный анализ, который выполнялся «сухим» путем, т.е. без растворения пробы и использования растворов. Методами пробирного анализа контролировали чистоту благородных металлов и устанавливали их содержание в рудах, сплавах и т. д. Техника выполнения пробирного анализа воспроизводила в лабораторных условиях производственный процесс получения драгоценных металлов. Эти методы анализа применялись в Древнем Египте и Греции, были они известны и в Киевской Руси. Практическое значение реакций в растворе было в то время невелико.

Развитие промышленности и различных производств к середине XVII в. потребовало новых методов анализа и исследования, поскольку пробирный анализ уже не мог удовлетворить потребностей химического и многих других производств. К этому времени к середине XVII в. относят обычно зарождение аналитической химии и формирование самой химии как науки. Определение состава руд, минералов и других веществ вызывало очень большой интерес, и химический анализ становится в это время основным методом исследования в химической науке. Р. Бойль (1627-1691) разработал общие понятия о химическом анализе. Он заложил основы современного качественного анализа «мокрым» путем, т. е. проведением реакций в растворе, привнес в систему известные в то время качественные реакции и предложил несколько новых (на аммиак, хлор и др.), применил лакмус для обнаружения кислот и щелочей и сделал другие важные открытия.

М.В. Ломоносов (1711-1765) впервые стал систематически применять весы при изучении химических реакций. В 1756 г. он экспериментально установил один из основных законов природы – закон сохранения массы вещества, составивший основу количественного анализа и имеющий огромное значение для всей науки. М.В. Ломоносов разработал многие приемы химического анализа и исследования, не потерявшие значения до наших дней (фильтрование под вакуумом, операции гравиметрического анализа и т.д.). К заслугам М. В. Ломоносова в области аналитической химии относится создание основ газового анализа, применение микроскопа для проведения качественного анализа по форме кристаллов, что в дальнейшем привело к развитию микрокристаллоскопического анализа, конструирование рефрактометра и других приборов. Результаты собственных

исследований и опыт химика-исследователя, аналитика и технолога М.В. Ломоносов обобщил в книге «Первые основания металлургии или рудных дел» (1763), оказавшей огромное влияние на развитие аналитической химии и смежных областей, а также металлургии и рудного дела.

Применение точных методов химического анализа позволило определить состав многих природных веществ и продуктов технологической переработки, установить ряд основных законов химии. Д. Л. Лавуазье (1713-1794) определил состав воздуха, воды и других веществ и разработал кислородную теорию горения. Опираясь на аналитические данные, Д. Дальтон (1766-1844) развил атомистическую теорию вещества и установил законы постоянства состава и кратных отношений. Ж.Л. Гей-Люссак (1778-1850) и Л. Авогадро (1776-1856) сформулировали газовые законы. Аналитическая химия, обогащаясь новыми методами, продолжала развиваться и совершенствоваться. Ж.Л. Гей-Люссак разработал титриметрический метод анализа. Эти методы вместе с гравиметрическим составили основу классической аналитической химии и сохранили свое значение до настоящего времени.

Крупным вкладом В. М. Севергина в развитие аналитической химии явился выпуск им нескольких руководств по химическому анализу, в особенности фундаментального труда «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801). В конце XVIII и в XIX вв. трудами многих ученых – Т.У. Бергмана (1735-1784), Л.Ж. Тенара (1777-1857), К. К. Клауса (1796-1864) и др. был создан систематический качественный анализ. В соответствии с разработанной схемой из анализируемого раствора действием групповых реактивов осаждали определенные группы элементов, а затем внутри этих групп проводили открытие отдельных элементов. Эту работу завершил К.Р. Фрезениус (1818-1897), который написал учебники по качественному и количественному анализу и основал первый журнал по аналитической химии.

В это же время И.Я. Берцелиусом (1779-1848) и Ю. Либихом (1803-1873) были усовершенствованы и развиты методы анализа органических соединений на содержание основных элементов. Заметно прогрессирует титриметрический анализ – появляются методы иодометрии, перманганатометрии и др. Важное открытие делают в 1859-1860 гг. Р.В. Бунзен (1811-1899) и Г.Р. Кирхгоф (1824-1887). Они предлагают спектральный анализ, который становится одним из основных методов аналитической химии, непрерывно развивающимся до настоящего времени.

Огромное влияние на развитие химии и других наук оказало открытие в 1869 г. Д. И. Менделеевым (1834-1907) периодического закона, а «Основы химии» Д.И. Менделеева стали основой и при изучении аналитической химии. Большое значение имело также создание А. М. Бутлеровым теории строения органических соединений. Значительное влияние на формирование аналитической химии и ее преподавание оказала вышедшая в 1871 г. «Аналитическая химия» А.А. Меншуткина (1812-1907), выдержавшая 16 изданий и переведенная на немецкий и английский языки. В 1868 г. по инициативе Д.И. Менделеева и Н.А. Меншуткина при Петербургском университете было учреждено Русское 10 химическое общество, которое с 1869 г. стало издавать свой журнал. Создание научного химического общества и выпуск журнала благотворно сказались на развитии химии и аналитической химии, в частности.

С 20-х годов XX в. начинают интенсивно развиваться количественный эмиссионный спектральный анализ, абсорбционная спектроскопия. Конструируются

приборы с фотоэлектрической регистрацией интенсивности света. В 1925 г. Я. Гейровский (1890-1967) разработал полярографический анализ, за который в 1959 г. ему была присуждена Нобелевская премия. В эти же годы развиваются и совершенствуются хроматографические, радиохимические и многие другие методы анализа. С 1950 г. бурно развивается предложенный Э. Уолшем метод атомно-абсорбционной спектроскопии. Развитие промышленности и науки потребовало от аналитической химии новых совершенных методов анализа. Наибольшее практическое значение приобрели экстракционные, хроматографические, оптические и электрохимические методы. Интенсивно развиваются в последнее время атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгено-флуоресцентные и резонансные методы, кинетические методы анализа и некоторые другие. Современная аналитическая химия приобретает новые черты: она становится более экспрессной, точной, автоматизированной, способной проводить анализ без разрушения и на расстоянии. Математизация и компьютеризация значительно расширили возможности известных методов и позволили создать принципиально новые.

Тема 2. Введение в аналитическую химию

2.1. Методы аналитического анализа

В аналитической химии используются методы разделения и методы определения. Основной задачей методов разделения является главным образом отделение мешающих компонентов или выделение нужного компонента в виде, пригодном для определения. Однако часто определение интересующего компонента производится непосредственно в пробе без предварительного разделения. В некоторых случаях методы разделения и определения настолько тесно связаны между собой, что составляют единое целое.

Классификация методов определения.

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

Таблица 1

Классификация методов анализа по объектам определения

Вид анализа	Объект определения	Объект анализа
Изотопный	Изотопы	Атомная энергетика, экология, медицина, археология
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	Совокупность молекул с	Химическая технология,

(структурногрупповой)	близкими свойствами (спирты, моносахариды), функциональные группы	пищевая промышленность, медицина
Фазовый	Отдельные фазы (графит в стали)	Металлургия, геология, стройматериалы

По массе или объему анализируемого вещества методы анализа подразделяются на пять видов (табл. 2), по природе объекта методы анализа: 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.

Таблица 2

Классификация методов анализа по массе или объему вещества

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	1-10	10-100
Полумикроанализ	0,05-0,5	1-10
Микроанализ	10^{-3} - 10^{-6}	$0,1$ - 10^{-4}
Ультрамикроанализ	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}
Субмикроанализ	10^{-9} - 10^{-12}	10^{-6} - 10^{-10}

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.

2.2. Химические методы анализа. Качественный анализ.

Химические методы анализа 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*, вещества, вызвавшие эти изменения – *химические реагенты*.

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.

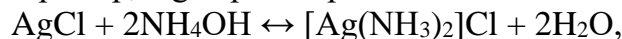
Качественный анализ заключается в обнаружении отдельных элементов или ионов, входящих в состав анализируемого вещества, с помощью аналитических

реакций. 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.

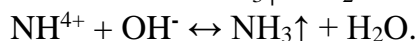
Аналитические реакции должны соответствовать определенным требованиям:

1. *Среда раствора.* Например, AgCl растворяется в NH₃:



поэтому он может быть получен преимущественно в кислой среде.

2. *Температура.* Например, NH₄⁺ 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, Cu²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ 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 NH₃ при действии сильных оснований (KOH или NaOH) на вещество, содержащее ион NH₄⁺. Ни один катион не мешает обнаружению иона NH₄⁺, потому что только он реагирует со щелочами с выделением NH₃. Реакции в растворах бывают преимущественно между ионами, поэтому аналитические реакции позволяют обнаружить не вещество, а ионы.

Реагенты бывают:

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

2) Групповыми. 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 рН;
- 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) Селективными. Селективными реагентами являются такие реактивы, которые взаимодействуют с небольшим числом ионов. Селективность реагента можно повысить одним из приемов:

- выбрав оптимальное значение рН;
- переведя продукт реакции в другую фазу;
- маскируя мешающий компонент, переведя его в форму, не мешающую основной аналитической реакции.

4) Специфическими. 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.

Есть два вида качественного анализа:

1. 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.

2. 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).

2.3. Аналитические классификации катионов и анионов по группам

При использовании систематического метода анализа катионы и анионы делят на группы.

В зависимости от того, какой групповой реагент используют для разделения групп ионов, в аналитической химии различают следующие основные схемы классификации катионов:

1. *Сероводородная (сульфидная)*, основанная на образовании сульфидов. В сероводородном методе катионы объединены в пять аналитических групп (табл. 3). 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.

Таблица 3

Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Сульфиды растворимы в воде		Сульфиды нерастворимы 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
K^+, Na^+, NH_4^+ и др.	$Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$ и др.	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}$ и др.	$Cu^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}$ и др.	Ag^+, Hg_2^{2+} и др.
Группового реагента нет	Групповой реагент $(NH_4)_2CO_3$	Групповой реагент $(NH_4)_2S$	Групповой реагент H_2S в присутствии HCl	Групповой реагент HCl

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.

2. *Кислотно-основная*, основанная на взаимодействии катионов с некоторыми кислотами и основаниями. По этой классификации катионы делятся на шесть групп (табл. 4).

Таблица 4

Кислотно-щелочная классификация катионов

Номер и 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)	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	Разбавление HCl. В осадок выпадают хлориды, нерастворимы в воде
III (сульфатная группа)	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	Разбавленная H_2SO_4 . Выпадают в осадок сульфаты, нерастворимые в воде и кислотах
IV (амфолитная группа)	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	Избыток NaOH или KOH
V (гидроксидная группа)	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	Избыток NH_4OH . В осадок выпадают гидроксиды, $\text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Bi}(\text{OH})_3$ – нерастворимы в растворах щелочей NH_4OH
VI (аммиакатная группа)	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Избыток NH_4OH

Кислотно-щелочной анализ смеси катионов не требует применения токсичного сероводорода. В основе использование кислотно-основных свойств неорганических соединений.

Недостаток заключается в том, что определяется меньшее число ионов.

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

4. *Сульфидно-щелочная*, основным реагентом в которой является сульфид аммония $(\text{NH})_2\text{S}$. Эта классификация основана по существу для замены сероводорода другими соединениями. Катионы делятся на пять групп.

Общепринятой классификации **анионов** не существует. 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. 5).

Таблица 5

Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реагент	Наблюдения
I	$\text{SO}_4^{2-}, \text{SO}_3^{2-}, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{B}_4\text{O}_7^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$	BaCl_2 (нейтральная или слабощелочная среда)	Осадок
II	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{BrO}_3^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-, \text{S}^{2-}$	AgNO_3 (азотнокислый раствор)	Осадок
III	$\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$	нет	Нет осадка с BaCl_2 и AgNO_3

BaCl_2 с анионами I группы образует малорастворимые соединения – $\text{BaSO}_3, \text{BaCO}_3, \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2, \text{BaSO}_4$. 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.

Тема 3. Введение в количественный анализ

Задача количественного анализа в общих чертах состоит в получении необходимых количественных данных об отдельных составных частях системы, т. е. в количественном определении в анализируемом образце содержания основного компонента, составных частей или примесей. Рекомендованная формулировка (предложена в Журнале аналитической химии еще в 1975 г.): количественный анализ вещества — экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.

3.1. Классификация методов количественного анализа

Обычно методы количественного анализа классифицируют следующим образом: химические, физико-химические, физические, биологические.

Химические методы анализа включают гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы.

Гравиметрические методы основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде (т. е. в устойчивой форме данного химического элемента) или в виде соединения с точно известным составом. Гравиметрические методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, однако довольно трудоемки и продолжительны.

Титриметрические методы основаны на измерении объема или массы реагента (титранта), затраченных на реакцию с определяемым веществом (анализ, основанный на титровании). Методы обладают простотой, высокой точностью и воспроизводимостью, однако в большинстве случаев требуют применения индикаторов для определения конца титрования.

Физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа включают оптические, хроматографические, электрохимические и некоторые другие (например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, пикнометрические, ультразвуковые и т. д.). К достоинствам инструментальных методов анализа относятся:

- низкие предел обнаружения ($1 - 10^{-9}$ мкг) и предельная концентрация (до $\sim 10^{-15}$ г/мл) определяемого вещества;
- селективность (можно определять составные компоненты смеси без их разделения и выделения);
- быстрота проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации;
- объективность результатов.

К недостаткам следует отнести сравнительно большую ошибку определения, а также сложность применяемой аппаратуры и ее высокую стоимость.

Биологические методы анализа обычно не рассматриваются в курсе аналитической химии (они изучаются в курсах фармакологии, биохимии, биологии).

3.2. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе

Химические аналитические реакции, применяемые в количественном химическом анализе, должны отвечать определенным требованиям, важнейшими из которых являются следующие:

а) Реакции должны протекать быстро, до конца, по возможности, — при комнатной температуре.

б) Исходные вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрически) и без побочных процессов.

в) Примеси не должны мешать проведению количественного анализа.

Эти общие требования конкретизируются, дополняются и уточняются при использовании различных методов и методик химического количественного анализа.

При проведении количественного анализа обычно измеряют или определяют расчетным путем на основании проведенных измерений различные физические величины: массу вещества, концентрацию раствора, объем жидкости, интенсивность окраски вещества, оптическую плотность среды, окислительно-восстановительные потенциалы, показатели преломления света и другие аналитические сигналы. Все без исключения физические величины измеряются с некоторой ошибкой (погрешностью). Невозможно измерить какую-либо физическую величину точно (да и сам термин «точно» неясен и должен быть конкретно определен). Поэтому при проведении количественного анализа и соответствующих расчетов необходимо в количественной форме (численно) учесть ошибки определения. Источники ошибок могут быть самыми разнообразными. Если при проведении количественного анализа допущены существенные отступления от методики или явные ее нарушения, то анализ необходимо повторить заново, отбросив явно неправильные результаты.

Повторить некорректно проведенный анализ — это непереносимое правило.

3.3. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа

Для выявления ошибок и их численной оценки (особенно при разработке новых аналитических методик) количественный анализ повторяют несколько раз, т. е. проводят параллельные определения. Под параллельными определениями понимают получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы практически в одинаковых условиях.

Пусть μ — истинное значение определяемой величины; $x_1, x_2, \dots, x_i \dots \dots, x_n$ — измеренные (единичные) значения определяемой величины — результаты *единичных определений*; n — общее число единичных определений.

Под единичным определением понимают однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа. Результат единичного определения — это значение содержания определяемого компонента, найденное при единичном определении.

Иногда (часто) вместо истинного значения определяемой величины μ используют *действительное значение содержания a* (или просто *действительное*

значение a), под которым подразумевают экспериментально полученное или расчетное значение определяемого содержания, настолько близкое к истинному, что для данной цели может быть использовано вместо него. Тогда величина

$$x_{\text{ср.}} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n) / n = (\sum x_i) / n$$

есть среднее арифметическое (среднее) из результатов единичных определений. Считается, что $x_{\text{ср.}}$ – наиболее вероятное значение определяемой величины, более вероятное, чем каждое отдельное значение x_i . Под правильностью результата анализа понимают качество анализа, отражающее близость к нулю разности между средним арифметическим и истинным μ (или действительным a) значением определяемой величины. Другими словами, правильность результата анализа отражает близость полученного среднего значения $x_{\text{ср.}}$ к истинному (или действительному) значению определяемой величины.

Воспроизводимость результата анализа характеризует степень близости результатов единичных определений x_i друг к другу. Правильность и воспроизводимость результата анализа зависят от различного типа ошибок.

3.4. Классификация ошибок количественного анализа

Ошибки количественного анализа условно подразделяют на *систематические, случайные и грубые*.

А. Систематическая ошибка

Различают: *систематическую ошибку и процентную систематическую ошибку*.

Систематическая ошибка результата анализа Δ_0 – это статистически значимая разность между средним $x_{\text{ср.}}$ и действительным a (или истинным μ) значениями содержания определяемого компонента:

$$\Delta_0 = x_{\text{ср.}} - a \quad \text{или} \quad \Delta_0 = x_{\text{ср.}} - \mu.$$

Систематическая ошибка результата анализа может быть больше нуля, меньше нуля или равна нулю.

Процентная систематическая ошибка (относительная величина систематической ошибки) – это систематическая ошибка, выраженная в процентах от действительного значения a (или истинного значения μ) определяемой величины:

$$\delta = (x_{\text{ср.}} - a) 100\% / a \quad \text{или} \quad \delta = (x_{\text{ср.}} - \mu) 100\% / \mu.$$

Для относительной величины систематической ошибки вместо символа δ используют также обозначение $\Delta_0, \%$.

Систематическая ошибка характеризует правильность результатов анализа; поэтому правильность анализа можно определить так же, как качество анализа, отражающее близость к нулю систематической ошибки. Систематические ошибки обусловлены либо постоянно действующими причинами (и поэтому повторяются при многократном проведении анализа), либо изменяются по постоянно действующему закону.

Источники систематических ошибок. Невозможно с исчерпывающей полнотой перечислить все источники систематических ошибок. Основные источники систематических ошибок следующие.

Методические – обусловлены особенностями методики анализа. Например, аналитическая реакция прошла не до конца; имеются потери осадка вследствие его частичной растворимости в растворе или при его промывании; наблюдается соосаждение примесей с осадком, вследствие чего масса осадка возрастает, и т. д.

Инструментальные – обусловлены несовершенством используемых приборов и оборудования. Так, например, систематическая ошибка взвешивания на лабораторных аналитических весах составляет $\pm 0,0002$ г. Систематическая ошибка в титриметрических методах анализа вносится вследствие неточности калибровки бюреток, пипеток, мерных колб, мерных цилиндров, мензурок и т. д.

Индивидуальные – обусловлены субъективными качествами аналитика. Так, например, дальтонизм может влиять на определение конечной точки титрования при визуальной фиксации изменения окраски индикатора.

Правильность результатов анализа определяется наличием или отсутствием систематических ошибок.

Существуют следующие способы выявления систематических ошибок.

а) Использование стандартных образцов. Общий состав стандартного образца должен быть близким к составу анализируемой пробы, а содержание определяемого компонента в стандартном образце должно быть точно известно. Анализ стандартного образца – наиболее надежный способ выявления наличия или отсутствия систематической ошибки и оценки правильности результата анализа.

б) Анализ исследуемого объекта другими методами. Исследуемый объект анализируют методом или методами, которые не дают систематической ошибки (метрологически аттестованы), и сравнивают результаты анализа с данными, полученными при анализе того же объекта с использованием оцениваемой методики. Сравнение позволяет охарактеризовать правильность оцениваемой методики (или метода) анализа.

в) Метод добавок или метод удвоения — используют при отсутствии стандартных образцов и метрологически аттестованной методики (или метода) анализа. Анализируют образец, используя оцениваемую методику. Затем удваивают массу анализируемой пробы или увеличивают (уменьшают) массу в иное число раз, снова находят содержание определяемого компонента в уже новой пробе и сравнивают результаты анализов.

Б. Случайные ошибки

Случайные ошибки показывают отличие результатов параллельных определений друг от друга и характеризуют воспроизводимость анализа. Причины случайных ошибок однозначно указать невозможно. При многократном повторении анализа они или не воспроизводятся, или имеют разные численные значения и даже разные знаки. Случайные ошибки можно оценить методами математической статистики, если выявлены и устранены систематические ошибки (или систематические ошибки меньше случайных).

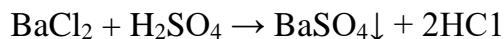
В. Грубые ошибки, обусловленные несоблюдением методики анализа, очевидны. Они устраняются при повторном проведении анализа с соблюдением всех требуемых условий, предусмотренных методикой анализа.

Тема 4. Гравиметрический анализ

4.1. Общее понятие о гравиметрическом анализе

Гравиметрический (весовой) анализ, или гравиметрия, — это один из методов количественного анализа, основанный на определении массы искомого компонента анализируемого образца путем измерения — точного взвешивания — массы устойчивого конечного вещества известного состава, в которое полностью переведен

данный определяемый компонент. Так, при гравиметрическом определении серной кислоты в водном растворе к этому раствору прибавляют водный раствор соли бария (например, хлорида бария BaCl_2). Выпадает малорастворимый в воде белый осадок сульфата бария:



Осаждение проводят в таких условиях, в которых практически весь сульфат-ион переходит в осадок BaSO_4 с наибольшей полнотой — количественно, с минимальными потерями (например, вследствие незначительной, но все же имеющейся растворимости сульфата бария в водном растворе). Осадок сульфата бария отделяют от маточного раствора, промывают для удаления растворимых примесей, высушивают, прокаливают для удаления сорбированных летучих примесей и взвешивают в виде чистого безводного сульфата бария на аналитических весах. Зная массу полученного сульфата бария, рассчитывают массу серной кислоты в исходном анализируемом растворе.

Разработаны многочисленные способы и методики гравиметрического определения химических элементов и их соединений.

4.2. Классификация методов гравиметрического анализа

Согласно распространенной классификации гравиметрических методов, по способу отделения определяемого компонента различают: *методы осаждения, отгонки, выделения, термогравиметрические методы (термогравиметрия)*. Последнюю группу методов иногда относят к инструментальным.

Методы осаждения. Сущность их состоит в следующем. Определяемый компонент раствора вступает в химическую реакцию с прибавляемым реагентом — осадителем, образуя малорастворимый продукт — осадок, который отделяют, промывают, высушивают (при необходимости прокаливают) и взвешивают на аналитических весах. Примером может служить определение сульфат-ионов или катионов бария в форме сульфата бария BaSO_4 .

Методы отгонки. Определяемый компонент выделяют из анализируемой пробы в виде газообразного вещества и измеряют либо массу отогнанного вещества (прямой метод), либо массу остатка (косвенный метод). Так, при определении содержания CO_2 в карбонате кальция CaCO_3 методом отгонки анализируемый образец (навеску) карбоната кальция растворяют в кислоте:



Выделяющийся диоксид углерода количественно поглощают и измеряют его массу по увеличению общей массы поглотителя.

Прямой метод отгонки применяют для определения содержания воды в анализируемых образцах.

Косвенные методы отгонки широко применяют для определения содержания летучих веществ (включая слабосвязанную воду).

Конкретные условия (температура, продолжительность высушивания и т. д.) определяются природой анализируемого объекта и указываются в методике анализа.

Методы выделения. Определяемый компонент выделяют (обычно из раствора), например, при электролизе на одном из электродов (электрогравиметрический метод). Затем электрод с выделившимся веществом промывают, высушивают и взвешивают. По увеличению массы электрода с веществом находят массу выделившегося на электроде вещества. Так анализируют

сплавы золота и меди: сплав переводят в раствор и после отделения золота определяют оставшуюся в растворе медь(II) электрогравиметрически.

Термогравиметрические методы. Эти методы основаны на измерении массы анализируемого вещества при его непрерывном нагревании в заданном температурном интервале (чаще всего от комнатной температуры до заданной). Измерения обычно проводят на специальных приборах — дериватографах, снабженных специальными термовесами непрерывного взвешивания, электропечью для нагревания образца, термопарами для измерения температуры, эталоном для сравнения и самописцем, который непрерывно записывает изменение массы нагреваемого вещества.

4.3. Метод осаждения

Метод осаждения — один из самых распространенных и основательно разработанных в гравиметрическом анализе.

Основные этапы гравиметрического определения

К основным этапам гравиметрического анализа в методе осаждения в общем случае относятся следующие:

- расчет массы навески анализируемой пробы и объема (или массы) осадителя;
- взвешивание (взятие) навески анализируемого образца;
- растворение навески анализируемого образца;
- осаждение, т. е. получение осаждаемой формы определяемого компонента;
- фильтрование (отделение осадка от маточного раствора);
- промывание осадка;
- высушивание и (при необходимости) прокаливание осадка до постоянной массы, т. е. получение гравиметрической формы; взвешивание гравиметрической формы;
- расчет результатов анализа, их статистическая обработка и представление.

Масса навески, предназначенной для анализа и, следовательно, для взвешивания на аналитических весах, берется не произвольно. Если масса навески взята слишком малой, то относительные потери при последующих операциях могут привести к заметной относительной ошибке анализа. Если, напротив, навеска взята слишком большой, то при получении осаждаемой формы образуется значительная масса осадка, что затрудняет его фильтрование и промывание, способствует соосаждению из раствора значительных количеств примесей, увеличивает продолжительность анализов и расход реактивов. Поэтому требуется оценить оптимальную массу навески. Расчет объема раствора осадителя проводят, исходя из требуемого количества осадителя и его концентрации.

Взвешивание исходной навески анализируемого вещества проводят на аналитических весах с погрешностью взвешивания, чаще всего равной $\pm 0,0002$ г. Обычно навеску помещают в чистый сухой стеклянный бюкс, предварительно взвешенный на тех же аналитических весах. Иногда навеску вначале взвешивают на технических или аптечных весах и уже после этого — на аналитических весах. По разности масс бюкса с навеской и пустого бюкса вычисляют массу навески.

Навеску растворяют в подходящем растворителе в условиях, предусмотренных методикой анализа. Наиболее часто в качестве растворителя применяют дистиллированную воду или водные растворы кислот. Если в качестве растворителя используют дистиллированную воду, то в оптимальном варианте берут 100 – 150 мл воды.

Получение осаждаемой формы – одна из важнейших операций в методе осаждения. Основные цели при получении осаждаемой формы состоят в том, чтобы свести к минимуму потери за счет растворения осадка в маточном растворе; чтобы осадок не содержал примесей других веществ (вследствие их адсорбции на осадке, окклюзии, соосаждения); чтобы частицы осадка были бы достаточно крупными, не проходили через поры фильтра и не забивали их.

Требования к осаждаемой форме:

- 1) Определяемый компонент должен переходить в осадок количественно. Растворимость осадка должна быть незначительной: масса растворившегося осадка не должна превышать ошибку взвешивания на аналитических весах, т. е. 0,0002 г. Поэтому, при прочих равных условиях, в качестве осаждаемой формы следует выбирать наименее растворимую.
- 2) Осадок не должен растворяться в избытке осадителя с образованием растворимых комплексных соединений.
- 3) Осадок не должен содержать посторонние примеси.
- 4) Осадок должен быть устойчивым к внешним воздействиям — не окисляться, не восстанавливаться и др.
- 5) Осаждаемая форма должна при высушивании или прокаливании нацело превращаться в гравиметрическую форму без потерь определяемого компонента.
- б) Структура осадка должна обеспечивать оптимальное проведение фильтрования и промывания осадка от примесей. Наиболее удобны, как уже отмечалось, крупнокристаллические осадки, так как они не забивают поры фильтра, имеют малую поверхность (т. е. мало адсорбируют посторонние частицы из раствора), легко промываются.

Отделение осадка от маточного раствора фильтрованием проводят после его созревания (кристаллические осадки) или сразу после осаждения (аморфные осадки). Фильтрование проводят с использованием стеклянных или беззольных бумажных (чаще всего) фильтров.

Осадок (осаждаемая форма) после его перенесения на фильтр и промывания высушивают вместе с фильтром в сушильном шкафу при температуре около 100°C. Сухой фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный тигель (чаще всего фарфоровый) и озоляют в пламени газовой горелки, следя за тем, чтобы фильтр тлел, но не воспламенялся (во избежание потерь осадка при сгорании фильтра). По окончании обеззоливания тигель с осадком обычно прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при температуре, зависящей от природы осадка.

После измерения массы гравиметрической формы (ГФ) рассчитывают содержание определяемого компонента в анализируемом образце, зная состав гравиметрической формы.

Тема 5. Химические титриметрические методы анализа

5.1. Титриметрический (объемный) анализ. Основные понятия

Титриметрический, или объемный, анализ — метод количественного анализа, основанный на измерении объема (или массы) реагента Т, затраченного на реакцию с определяемым веществом Х. Другими словами, титриметрический анализ — это анализ, основанный на титровании.

Титрование — процесс определения вещества X постепенным прибавлением небольших количеств вещества T, при котором каким-нибудь способом обеспечивают обнаружение точки (момента), когда все вещество X прореагировало. Титрование позволяет найти количество вещества X по известному количеству вещества T, прибавленного до этой точки (момента), с учетом того, что соотношение, в котором реагируют X и T, известно из стехиометрии или как-то иначе.

Титрант — раствор, содержащий активный реагент T, с помощью которого проводят титрование. Обычно титрование проводят, прибавляя титрант из калиброванной бюретки в колбу для титрования с анализируемым раствором. В эту колбу перед титрованием вносят аликвотную долю анализируемого раствора.

Аликвотная доля (аликвота) — это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой и ее объем обычно обозначается символом V_n .

Точка эквивалентности (ТЭ) — такая точка (момент) титрования, в которой количество прибавленного титранта T эквивалентно количеству титруемого вещества X. Синонимы ТЭ: стехиометрическая точка, теоретическая конечная точка.

Конечная точка титрования (КТТ) — точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, его окраска) оказывает заметное (резкое) изменение. КТТ соответствует более или менее ТЭ, но чаще всего не совпадает с ней.

Индикатор — вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи ее. В идеальном случае индикатор присутствует в достаточно малой концентрации, чтобы в интервале его перехода не затрачивалось существенное количество титранта T. Резкое видимое изменение индикатора (например, его окраски) соответствует КТТ.

Интервал перехода индикатора — область концентрации ионов водорода, металла или других ионов, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски, флуоресценции или другого свойства визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора. Эту область обычно выражают в виде отрицательного логарифма концентрации (например, $pH = -\lg c(H_3O^+)$). Для окислительно-восстановительного индикатора интервал перехода представляет собой соответствующую область окислительно-восстановительного потенциала.

Степень оттитрованности f — отношение объема $V(T)$ добавленного титранта к объему $V(ТЭ)$ титранта, соответствующему ТЭ: $f = V(T)/V(ТЭ)$. Другими словами, степень оттитрованности раствора — это отношение количества оттитрованного вещества к его исходному количеству в анализируемом растворе.

Уровень титрования — это порядок (10^{-x}) концентрации используемого раствора титранта, например, 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} и т. д.

Кривая титрования — графическое изображение зависимости изменения концентрации $c(X)$ определяемого вещества X или некоторого связанного с ним свойства системы (раствора) от объема $V(T)$ прибавленного титранта T.

5.2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим основным требованиям.

1) Реакция должна протекать по строго определенному стехиометрическому уравнению. Побочные реакции должны быть исключены.

2) Реакция должна протекать количественно, т. е. практически до конца. Равновесие в системе должно быть полностью смещено в сторону продуктов реакции. Степень превращения исходных веществ в продукты реакции в ТЭ должна быть не менее 99,90 — 99,99%. Константа равновесия должна быть достаточно большой.

3) Реакция должна протекать быстро, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось практически мгновенно. Иногда для ускорения достижения равновесия растворы нагревают или же вводят в них катализаторы.

4) Реакция должна позволять точно и удобно определять КТТ вблизи ТЭ.

5.3. Классификация методов титриметрического анализа

Наиболее распространенная классификация титриметрических методов основана на различных типах используемых реакций.

1) Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации) — титрование, основанное на реакции переноса протонов от одной реагирующей частицы к другой в растворе. Различают *ацидиметрию* и *алкалиметрию*. **Ацидиметрия** (ацидиметрическое титрование) — определение веществ титрованием стандартным раствором кислоты. **Алкалиметрия** (алкалиметрическое титрование) — определение веществ титрованием стандартным раствором сильного основания.

2) Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия) — титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) к акцептору (окислителю).

3) Осадительное титрование — такое титрование, когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом выделяется из раствора в виде осадка.

4) Комплексиметрическое титрование — титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабодиссоциирующий растворимый комплекс. Разновидностью комплексиметрического титрования является комплексонометрическое титрование (комтексонометрия) — такое титрование, когда титруемое вещество при взаимодействии с титрантом — раствором комплексонов — образует комплексоны металлов.

5.4. Виды титрования, применяемые в титриметрическом анализе

В титриметрическом анализе применяют *прямое* титрование, *обратное* титрование и *косвенное* титрование, или титрование по заместителю (заместительное титрование).

Прямое титрование — это такое титрование, когда определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором титранта или наоборот.

Обратное титрование (титрование по остатку) — титрование непрореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору в виде стандартного раствора.

Косвенное титрование (заместительное титрование) — титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно, а определяется косвенно в результате использования стехиометрически протекающей реакции с образованием другого вещества, реагирующего с титрантом.

5.5. Методы установления конечной точки титрования

Существуют две группы методов фиксирования КТТ: визуальные и инструментальные.

Визуальные методы. За ходом реакции следят визуально, наблюдая изменение окраски (или другого свойства) специально внесенного индикатора при нейтрализации, окислении-восстановлении, осаждении или комплексообразовании. КТТ устанавливают по резкому изменению видимого свойства системы в присутствии индикатора или без него: появление, изменение, исчезновение окраски, образование или растворение осадка.

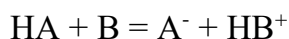
В *индикаторных визуальных* методах в титруемый раствор вносят индикатор. В зависимости от специфики титруемого раствора и титранта применяют различные индикаторы: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осадительные, металлохромные, адсорбционные, металлофлуоресцентные, флуоресцентные, хемилюминесцентные, экранирующие, экстракционные. Важнейшие из этих индикаторов рассмотрены далее при характеристике различных видов и способов титрования. В *безиндикаторных визуальных* методах используют окраску титранта или титруемого вещества. КТТ определяют по появлению окраски титранта или по исчезновению окраски титруемого вещества.

Инструментальные методы. КТТ устанавливают по изменению физико-химических свойств раствора — флуоресценции, оптической плотности, потенциала, удельной электропроводности, силы тока, радиоактивности и др. Изменение физико-химических свойств фиксируют на различных приборах.

Тема 6. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

6.1. Сущность метода

Кислотно-основное титрование — это метод определения кислот, оснований, солей, основанный на реакции взаимодействия между протолитами — кислотой HA и основанием B:



В водных растворах — это реакция нейтрализации: $H_3O^+ + OH^- = 2H_2O$ поэтому метод кислотно-основного титрования также называют методом нейтрализации.

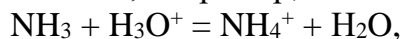
Титрантами метода являются растворы сильных кислот и оснований: HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Эти вещества не соответствуют требованиям, предъявляемым к стандартным веществам, поэтому концентрацию титрантов устанавливают стандартизацией их растворов. В качестве первичных стандартов чаще всего используют буру Na₂B₄O₇ · 10H₂O, безводный карбонат натрия Na₂CO₃, дигидрат щавелевой кислоты H₂C₂O₄ · 2H₂O и некоторые другие.

Типы кислотно-основного титрования.

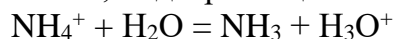
Ацидиметрическое титрование (ацидиметрия) — метод определения сильных и слабых оснований, солей слабых кислот, основных солей и других соединений, обладающих основными свойствами, путем титрования стандартным раствором сильной кислоты.

При титровании сильных оснований протекает реакция: $OH^- + H_3O^+ = 2H_2O$. Среда в ТЭ — нейтральная.

При титровании слабых оснований, например, аммиака

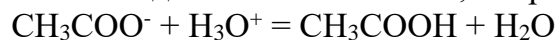


образуются катионы слабого основания, подвергающиеся гидролизу:



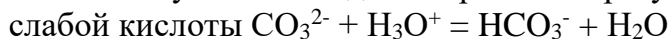
поэтому среда в ТЭ — слабокислая, pH < 7.

При титровании солей слабых одноосновных кислот, например, ацетатов



в ТЭ в растворе присутствует слабая кислота, вследствие диссоциации которой раствор имеет слабокислую реакцию, $\text{pH} < 7$.

При титровании солей слабых двухосновных кислот, например, карбонатов после присоединения к аниону кислоты одного протона образуется кислый анион



подвергающийся гидролизу: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ вследствие чего реакция среды в первой ТЭ — слабощелочная, $\text{pH} > 7$.

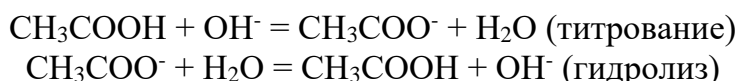
При продолжении титрования кислого аниона слабой двухосновной кислоты во второй ТЭ присутствует эта слабая кислота: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ вследствие частичной диссоциации которой среда во второй ТЭ — слабокислая, $\text{pH} < 7$.

Таким образом, при ацидиметрическом титровании среда в ТЭ может быть нейтральной, слабощелочной или слабокислой в зависимости от природы титруемого вещества.

Алкалиметрическое титрование (алкалиметрия) — метод определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований путем титрования стандартным раствором сильного основания.

При титровании сильных кислот реакция среды в ТЭ — нейтральная.

При титровании слабых одноосновных кислот реакция среды в ТЭ слабощелочная вследствие гидролиза образующихся анионов слабой кислоты, например:



При титровании многоосновных кислот реакция среды в разных ТЭ неодинакова.

При титровании кислых солей образуются средние анионы соответствующей кислоты, свойства которых и определяют значение pH среды в ТЭ.

6.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования

Кислотно-основной индикатор сам является кислотой или основанием и при кислотно-основном титровании изменяет свою окраску в ТЭ или вблизи ее.

При визуальном индикаторном методе фиксации КТТ в кислотно-основном титровании прибавление титранта к титруемому раствору прекращают, когда резко меняется окраска раствора вследствие изменения цвета индикатора, введенного в титруемый раствор.

Требования, предъявляемые к кислотно-основным индикаторам.

Индикаторы кислотно-основного титрования должны отвечать, по крайней мере, следующим основным требованиям:

- 1) Окраска индикатора должна быть интенсивной и различаться в кислой и щелочной среде.
- 2) Изменение окраски должно быть быстрым, четким и обратимым.
- 3) Окраска индикатора должна меняться в узком интервале изменения pH раствора.
- 4) Индикатор должен быть чувствительным и менять свою окраску в присутствии минимального избытка кислоты или щелочи.
- 5) Индикатор должен быть стабильным, не разлагаться в водном растворе и на воздухе.

Интервал перехода кислотно-основного индикатора — это область концентрации ионов водорода, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски визуального индикатора, вызванное изменением соотношения двух соответствующих форм индикатора.

Классификация кислотно-основных индикаторов. Кислотно-основные индикаторы, как правило, — обратимые индикаторы, способные обратимо изменять окраску в зависимости от рН раствора. Предложено более 200 органических соединений в качестве кислотно-основных индикаторов. Их классифицируют различным образом.

Классификация по строению индикаторов.

Индикаторы группы азосоединений (азоиндикаторы). Это довольно многочисленная группа кислотно-основных индикаторов, являющихся производными пара-аминобензола и пара-диметиламиноазобензола, которые сами по себе практически не растворяются в воде. При введении сульфогрупп или карбоксильных групп в молекулы этих соединений получают растворимые в воде азокрасители, обычно имеющие (с различными оттенками) красную окраску в кислой среде и желтую — в щелочной.

К индикаторам этой группы, помимо метилового оранжевого относятся ализариновый желтый, метиловый желтый, метиловый красный, тропеолины и др.

Трифенилметановые индикаторы. Индикаторы этой группы также часто применяются в кислотно-основном титровании. Все они формально могут рассматриваться как производные трифенилметана, имеющие различные заместители в ароматических ядрах. Из индикаторов этой группы распространены фенолфталеины, сульфолфталеины, анилинсульфолфталеины, бензеины, собственно трифенилметановые красители. Иногда фенолфталеины, сульфолфталеины выделяют в отдельную от трифенилметановых красителей группу, учитывая специфику их строения, поскольку их получают из фталевого ангидрида. Однако они являются производными трифенилметана, содержащими карбоксильную группу и фенольные оксигруппы (возможны и другие заместители).

Нитроиндикаторы представляют собой ароматические нитропроизводные, например, паранитрофенол. К этой группе индикаторов относятся также мета- и ортонитрофенолы, динитрофенолы и некоторые другие.

Индикаторы других структурных типов. Эта группа включает все остальные индикаторы различного строения, не относящиеся к вышеописанным, например, лакмус, оксиновый синий, нейтральный красный, индофенолы, производные фенилгидразина, экстракты растений и др.

Из индикаторов данной группы наиболее распространенным является, лакмус. Обычно он применяется в виде лакмусовой бумаги (бумага, пропитанная лакмусом), которая окрашивается в кислой среде в красный цвет, а в щелочной — в синий. Лакмус представляет собой органическое вещество синего цвета, которое получают из лишайников в виде синего порошка (или шариков, кубиков). Частично растворим в воде и в этаноле. Главный компонент лакмуса, обладающий индикаторными свойствами, — азолитимин, его содержание в лакмусе составляет 4 – 5%. Интервал перехода лакмуса как кислотно-основного индикатора лежит в пределах рН от 4,5 до 8,3, при этом окраска изменяется из красной на синюю.

Классификация по способу применения.

Внутренние индикаторы добавляются непосредственно в титруемый раствор. Подавляющее число кислотно-основных индикаторов — внутренние. *Внешние индикаторы* находятся вне титруемого раствора.

Классификация по составу индикаторов.

Индикаторы бывают индивидуальные и смешанные.

Индивидуальные индикаторы состоят из одного соединения. *Смешанные индикаторы* представляют собой смесь двух индикаторов или индикатора и красителя. Смешанные индикаторы обладают более резким изменением окраски, чем составляющие их индивидуальные индикаторы.

Классификация индикаторов по цветности.

Индикаторы бывают одноцветные и двухцветные.

Одноцветный индикатор — это такой индикатор, который окрашен только по одной стороне своего интервала перехода и бесцветен с другой или же имеет большую или меньшую интенсивность одной и той же окраски на одной из сторон своего интервала перехода. Одноцветные индикаторы встречаются сравнительно редко. К одноцветным индикаторам относятся фенолфталеин.

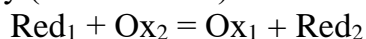
Двухцветный индикатор — это индикатор, который имеет две разные окраски — по одной по каждой стороне своего интервала перехода. Большинство кислотно-основных индикаторов — двухцветные.

Растворы индикаторов. Для целей кислотно-основного титрования обычно применяют сильно разбавленные водные, спиртовые, водно-спиртовые растворы индикаторов с концентрацией от сотых до десятых долей процента. Используют и другие растворители. Индикаторы и растворы индикаторов хранят в темном месте. Срок годности при хранении растворов индикаторов — различный для разных индикаторов и обычно указывается либо в прописи для приготовления раствора индикатора, если его готовят в лабораторных условиях, либо в маркировке на упаковке индикатора, если его готовят в производственных условиях.

Тема 7. Окислительно-восстановительное титрование

7.1. Сущность метода

Методы окислительно-восстановительного титрования, или редокс-методы, основаны на использовании реакций с переносом электронов — окислительно-восстановительных (ОВ) реакций. Другими словами, окислительно-восстановительное титрование, или редоксметрия, — это титрование, сопровождаемое переходом одного или большего числа электронов от иона-донора или молекулы (восстановителя) Red_1 , к акцептору (окислителю) Ox_2 :



Восстановленная форма одного вещества Red_1 , отдавая электроны, переходит в окисленную форму Ox_1 того же вещества. Обе эти формы образуют одну редокс-пару Ox_1/Red_1 . Окисленная форма Ox_2 второго вещества, участвующего в ОВ реакции, принимая электроны, переходит в восстановленную форму Red_2 того же вещества. Обе эти формы также образуют редокс-пару Ox_2/Red_2 . В любой окислительно-восстановительной реакции участвуют, по крайней мере, две редокс-пары. Чем выше ОВ потенциал редокс-пары Ox_2/Red_2 , окисленная форма которой играет роль окислителя в данной реакции, тем большее число восстановителей Red_1 можно оттитровать и определить с помощью данного окислителя Ox_2 . Поэтому в

редоксметрии в качестве титрантов чаще всего применяют окислители, стандартные ОВ потенциалы редокс-пар которых имеют как можно более высокие значения.

7.2. Классификация редокс-методов

Классификация по характеру титранта.

В этом случае методы ОВ титрования подразделяют на две группы: *оксидиметрия* – методы определения восстановителей с применением титранта-окислителя; *редуктометрия* – методы определения окислителей с применением титранта-восстановителя.

Классификация по природе реагента, взаимодействующего с определяемым веществом.

Ниже после названия соответствующего метода в скобках указано основное действующее вещество этого метода: броматометрия (бромат калия KBrO_3), бромометрия (бром Br_2), дихроматометрия (дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), иодатометрия (иодат калия KIO_3), иодиметрия (иод I_2), иодометрия (иодид калия KI , тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), нитритометрия (нитрит натрия NaNO_2), перманганатометрия (перманганат калия KMnO_4), хлориодиметрия (хлорид иода ICl), цериметрия (сульфат церия(IV)). Реже применяются некоторые другие методы ОВ титрования, такие, как: аскорбинометрия (аскорбиновая кислота), титанометрия (соли титана(III)), ванадатометрия (ванадат аммония NH_4VO_3) и т.д.

7.3. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования

Реакции, применяемые в методах ОВ титрования, должны отвечать ряду требований, важнейшими из которых являются следующие:

- Реакции должны протекать практически до конца;
- Реакция должна протекать достаточно быстро, чтобы равновесие, при котором реальные ОВ потенциалы обеих редокс-пар равны, устанавливалось практически мгновенно;
- Реакция должна протекать стехиометрически, побочные процессы должны быть исключены;
- Конечная точка титрования должна определяться точно и однозначно либо с индикаторами, либо без индикаторов.

7.4. Виды окислительно-восстановительного титрования

В ОВ титровании, как и в кислотно-основном титровании, применяют *прямое, обратное и заместительное титрование*. Наиболее точные результаты получают, при прочих равных условиях, при прямом титровании

Прямое ОВ титрование проводят тогда, когда ОВ реакция удовлетворяет требованиям, перечисленным выше.

Обратное ОВ титрование проводят тогда, когда применение прямого титрования нецелесообразно по тем или иным причинам.

Заместительное ОВ титрование применяют для определения веществ как вступающих, так и не вступающих в ОВ реакции.

7.5. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования

Классификация индикаторов ОВ титрования.

В титриметрических редокс-методах определяют КТТ индикаторным методом. При этом роль индикатора может играть либо сам реагент, участвующий в ОВ

реакции, либо специально вводимый индикатор. В соответствии с этим индикаторы, применяемые в редоксметрии, можно классифицировать следующим образом.

Индикатор – реагент, участвующий в ОВ реакции. Примером может служить раствор титранта — перманганата калия KMnO_4 в перманганатометрии. Раствор перманганата калия обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской, поэтому первая же капля избыточного титранта после ТЭ окрашивает титруемый раствор в розово-малиновый цвет. Титрование оканчивают при появлении устойчивой розово-малиновой окраски раствора.

Индикатор – вещество, вступающее в специфическое взаимодействие с окислителем или восстановителем (участвующими в ОВ реакции) с образованием окрашенных соединений. Примером может служить свежеприготовленный раствор крахмала, который в присутствии иода окрашивается в синий цвет.

Индикатор — вещество, которое при определенном потенциале раствора окисляется или восстанавливается с изменением окраски. Такие индикаторы называют редокс-индикаторами, или окислительно-восстановительными индикаторами. Другими словами, редокс-индикаторы — это индикаторы, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в ТЭ или вблизи ее. Окислительно-восстановительные индикаторы бывают *обратимыми и необратимыми*.

Обратимые индикаторы меняют окраску обратимо при потенциале раствора в ТЭ или вблизи ее и при этом не разрушаются.

Необратимые индикаторы изменяют окраску при достижении определенного значения потенциала в ТЭ или вблизи ее и при этом необратимо разрушаются.

7.6. Перманганатометрическое титрование

Перманганатометрическое титрование, или перманганатометрия, — метод количественного определения веществ (восстановителей, реже — окислителей и соединений, не обладающих окислительно-восстановительными свойствами) с применением титранта — раствора перманганата калия KMnO_4 .

Сущность метода. Перманганат калия — сильный окислитель, обладающий интенсивной фиолетово-малиновой окраской. В зависимости от кислотности титруемого раствора окислительные свойства перманганат-иона проявляются по-разному. В *сильнокислой* среде ($\text{pH} \ll 7$) перманганат-ион восстанавливается до катионов марганца(II) Mn^{2+} , которые обладают очень слабой розовой окраской (практически бесцветны):



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$ имеет довольно высокое значение и при комнатной температуре равен 1,51 В. Поэтому кислым раствором перманганата калия можно оттитровать целый ряд восстановителей, причем большинство таких ОВ реакций протекает с высокой скоростью.

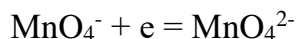
В *нейтральной* среде перманганат-ион восстанавливается до диоксида марганца MnO_2 :



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2$ сравнительно невелик и при комнатной температуре равен $E^\circ = 0,60$ В, поэтому в нейтральной среде эффективность перманганата калия как окислителя значительно ниже, чем в сильнокислых растворах. Кроме того, образующийся в результате ОВ реакции бурый осадок диоксида марганца затрудняет фиксацию КТТ, обладает развитой

поверхностью и может адсорбировать определяемое вещество, что увеличивает ошибку анализа.

В сильнощелочных средах перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона MnO_4^{2-} :



Образующийся манганат-ион обладает зеленой окраской умеренной интенсивности, окрашивает раствор в зеленый цвет, что затрудняет обнаружение изменения окраски раствора и фиксацию КТТ.

Манганат-ион вступает в реакцию с водой:



с образованием бурого осадка диоксида марганца и перманганат-иона, что искажает результаты анализа.

Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_4^{2-}$ невелик и при комнатной температуре равен $E^\circ = 0,56 \text{ В}$, т.е. в щелочных средах перманганат калия как окислитель менее эффективен, чем в кислых растворах. Кроме того, щелочные растворы способны поглощать диоксид углерода из воздуха с образованием гидрокарбонатных соединений, что также затрудняет проведение количественного анализа.

Условия проведения перманганатометрического титрования. При проведении перманганатометрического титрования необходимо соблюдать следующие основные условия.

1) Влияние рН среды. Перманганатометрическое титрование проводят в сильно кислой среде при концентрации ионов водорода $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 - 2 \text{ моль/л}$. Кислая среда создается введением серной кислоты.

2) Влияние температуры. Чаще всего перманганатометрическое определение проводят при комнатной температуре. Исключением является реакция перманганат-иона с щавелевой кислотой и оксалатами, которую проводят при нагревании титруемого раствора.

3) Фиксация конечной точки титрования. При перманганатометрическом титровании обычно не применяют посторонний индикатор, так как сам титрант — раствор перманганата калия — обладает интенсивной малиново-фиолетовой окраской. Прибавление одной избыточной капли титранта в ТЭ приводит к окрашиванию титруемого раствора в розовый цвет.

4) Ход титрования. Обычно в перманганатометрии к раствору определяемого вещества медленно, по каплям прибавляют раствор титранта, для того чтобы в растворе не было локального избытка окислителя — перманганат-иона и не протекали бы побочные процессы. Для титрования применяют бюретки со стеклянными кранами; использование резиновых трубок исключается, так как резина взаимодействует с перманганатом калия.

Титрант метода. Титрантом метода, как уже говорилось выше, является водный раствор перманганата калия, чаще всего — с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/л}$. Сам кристаллический перманганат калия обычно содержит примеси диоксида марганца. Водные растворы перманганата калия неустойчивы из-за склонности перманганат-ионов окислять воду по схеме



Хотя константа равновесия этой реакции довольно велика, однако в обычных условиях процесс протекает медленно, поэтому свежеприготовленный раствор перманганата калия можно использовать некоторое время в качестве титранта.

Применение перманганатометрии. Перманганатометрическое титрование применяют преимущественно для определения веществ, играющих по отношению к перманганат-иону роль восстановителей, таких, как H_2O_2 , MgO_2 , NaNO_2 , металлическое железо и некоторые другие металлы, карбоновые кислоты, соединения с гидразогруппами $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}-\text{R}$, для определения общей окисляемости воды и почвы (т.е. для определения суммы восстановителей, присутствующих в этих объектах).

Общая оценка перманганатометрического титрования. Перманганатометрия — один из самых распространенных методов ОВ титрования. Метод обладает рядом достоинств: титрование проводится без постороннего индикатора, в широком диапазоне изменения рН раствора; высокое значение стандартного ОВ потенциала редокс-пары MnO_4^- , $\text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$ позволяет определять большое число веществ; перманганат калия доступен и сравнительно недорог. К недостаткам перманганатометрии относятся: невозможность приготовления стандартного раствора титранта по точной навеске, его нестабильность при хранении, необходимость строгого соблюдения условий проведения титрования, регламентируемых соответствующей аналитической методикой.

7.7. Дихроматометрическое титрование

Дихроматометрическое титрование, или дихроматометрия — метод определения веществ, основанный на реакции их окисления дихромат-ионами.

Сущность метода. В основе метода лежит полуреакция:



Стандартный ОВ потенциал редокс-пары $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$ равен при комнатной температуре $E^\circ = 1,36 \text{ В}$, т.е. имеет довольно высокое значение, поэтому дихромат-ионы способны окислять в кислой среде целый ряд веществ-восстановителей.

Титрант метода. Титрантом метода является водный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, чаще всего с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л. Титрант готовят по точной навеске дихромата калия высокой степени чистоты, предварительно дважды перекристаллизованного из воды и затем высушенного при $\sim 150\text{—}200 \text{ }^\circ\text{C}$. При хранении в закрытой емкости в темном месте раствор дихромата калия стабилен и не изменяет свой титр в течение длительного времени.

Определение конечной точки титрования. Водные растворы дихромата калия имеют оранжевую окраску, однако ее интенсивность недостаточна для надежного определения изменения цвета титруемого раствора в ТЭ. К тому же в ТЭ присутствуют катионы Cr^{3+} , образовавшиеся при восстановлении дихромат-иона и обладающие зеленой окраской, что также затрудняет определение изменения цвета титруемого раствора в ТЭ. Поэтому дихроматометрическое титрование обычно проводят в присутствии редокс-индикаторов — дифениламина, дифениламинсульфоновой кислоты, N-фенилантралиновой кислоты.

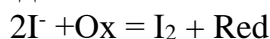
Применение дихроматометрии. Прямым дихроматометрическим титрованием можно определять ряд восстановителей, таких, как железо(II) (включая определение ферроцианидов, содержащих ферроцианид-ион $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$), сульфиты, иодиды, арсениты, аскорбиновую кислоту, метанол, суммы окисляющихся веществ в воде и почве и т.д. Методом обратного титрования определяют некоторые окислители и некоторые восстановители, которые медленно реагируют с раствором дихромата калия.

Общая оценка метода. Дихроматометрия в сравнении с перманганатометрией обладает как некоторыми преимуществами, так и недостатками. К преимуществам можно отнести то, что стандартный раствор титранта готовится по точной навеске и не требует последующей стандартизации; титрант стабилен даже при длительном хранении; титрование можно проводить в солянокислой среде. Недостатки: несколько меньший по сравнению с перманганат-ионом стандартный ОВ потенциал редокс-пары и в связи с этим более ограниченная возможность определения восстановителей; менее удобная фиксация КТТ, необходимость использования редокс-индикаторов.

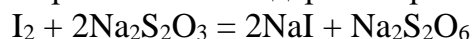
7.8. Иодометрия

Иодометрия (иодометрическое титрование) — метод определения окислителей косвенным титрованием заместителя — иода — стандартным раствором тиосульфата натрия.

Сущность метода. В основе метода лежит реакция взаимодействия иодид-ионов с окислителем Ox с образованием иода и восстановителя Red:



Иодид-ион — довольно эффективный восстановитель. Однако растворы иодида калия непосредственно не применяются в качестве титранта, так как они неустойчивы и окисляются кислородом воздуха. На практике к анализируемому раствору определяемого окислителя прибавляют избыток иодида калия. Иод, выделяющийся в качестве заместителя в количестве, эквивалентном количеству вступившего в реакцию окислителя Ox , оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия:



Количество израсходованного титранта — раствора тиосульфата натрия — эквивалентно количеству образовавшегося иода и, следовательно, количеству определяемого окислителя Ox , провзаимодействовавшего с иодид-ионами.

Титрант метода. Титрантом метода является стандартный раствор тиосульфата натрия, чаще всего с молярной концентрацией 0,1; 0,02; 0,01 моль/л. Стандартные растворы тиосульфата натрия нельзя готовить по точной навеске, так как кристаллический пентагидрат $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ при хранении частично обезвоживается. Поэтому вначале готовят раствор с приблизительной концентрацией тиосульфата натрия, а затем его стандартизуют. Стандартизованный раствор тиосульфата натрия хранят в сосудах из темного стекла с притертыми пробками в темном месте.

Индикатор метода. В качестве индикатора в иодометрии обычно используют свежеприготовленный 1%-ный раствор крахмала, который прибавляют в титруемый раствор тогда, когда основная часть иода уже оттитрована раствором тиосульфата натрия и титруемый раствор приобрел зеленовато-желтую окраску. После введения крахмала раствор становится синим; продолжают его титрование до перехода синей окраски в светло-зеленую.

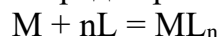
Применение иодометрии. Метод применяют для определения таких окислителей, как пероксид водорода H_2O_2 , пероксиды натрия Na_2O_2 , магния MgO_2 , бария BaO_2 , медь(II), дихромат калия, перманганат калия, арсенат натрия, иод и т.д.

Тема 8. Комплексиметрическое титрование

8.1. Сущность метода

Комплексиметрия, или комплексиметрическое титрование (иногда говорят: комплексометрия, или комплексометрическое титрование) — метод титриметрического анализа, основанный на использовании реакций комплексообразования между определяемым компонентом анализируемого раствора и титрантом. Другими словами, комплексиметрия (комплексометрия) — титрование вещества раствором такого соединения, которое образует с титруемым веществом слабо диссоциирующий (т.е. устойчивый) растворимый комплекс.

Метод чаще всего применяется для определения катионов металлов-комплексообразователей. Реакцию комплексообразования, лежащую в основе метода, можно представить в виде (без указания зарядов реагентов):



где M — катион металла-комплексообразователя — обычно (но не всегда) определяемый компонент X анализируемого раствора; L — лиганд, находящийся в растворе титранта T; ML_n — продукт реакции, представляющий собой комплекс. Окончание титрования фиксируют либо визуально с помощью индикаторов, либо потенциометрически.

8.2. Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрии

Реакции, используемые в комплексиметрии, должны отвечать, по крайней мере, следующим основным требованиям.

- 1) Стехиометричность. В реакции должен образовываться один продукт точно определенного состава. Побочные реакции должны отсутствовать.
- 2) Полнота протекания реакции. Реакция, лежащая в основе титрования, должна протекать практически до конца, т.е. не менее чем на 99,99%.
- 3) Реакция комплексообразования должна протекать быстро; равновесие должно устанавливаться практически мгновенно.
- 4) Реакция должна обеспечивать отчетливую фиксацию КТТ.

8.3. Классификация методов комплексиметрии

Методы комплексиметрии обычно классифицируют, в зависимости от природы реагента или образующихся комплексов. Так, например, выделяют следующие методы.

а) *Меркуриметрия*, или меркуриметрическое титрование — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих комплексов ртути(II), формально содержащих катион Hg^{2+} .

б) *Цианометрия*, или цианометрическое титрование, — метод, основанный на использовании реакций образования растворимых, устойчивых, слабо диссоциирующих цианидных комплексов металлов, содержащих в качестве лигандов цианогруппы CN^- , например, серебра, цинка, ртути, кобальта, никеля.

в) *Фторометрия*, или фторометрическое титрование, — метод, основанный на реакциях образования фторидных соединений металлов, например, алюминия, циркония(IV), тория(IV).

г) *Комплексонометрия*, или комплексонометрическое титрование, — метод, основанный на использовании реакций образования комплексонов — комплексных соединений катионов металлов с комплексонами. Иногда комплексонометрию называют хелатометрией (хелатометрическим титрованием), определяя ее как такое титрование, при котором образуется растворимый хелат. Однако понятие хелатометрия — более широкое, чем понятие комплексонометрия. Так, в

хелатометрии используются реакции образования дитизонатов металлов, а дитизон не относится к комплексонам. Из всех методов комплексиметрического титрования наибольшее распространение получила комплексонометрия.

8.4. Комплексонометрия

Комплексоны. При комплексонометрическом титровании в результате реакции между катионом металла и комплексоном образуется комплексонат металла. Комплексоны — это чаще всего многоосновные аминополикарбоновые кислоты и их соли, анионы которых, выступая в роли полидентатных хелатообразующих лигандов, способны образовывать со многими катионами металлов устойчивые растворимые комплексы — комплексонаты.

В большинстве аналитически важных случаев комплексонаты металлов содержат один сложный циклообразующий лиганд, приходящийся на один катион металла-комплексобразователя, или, как говорят, комплекс имеет состав 1:1. Известно большое число комплексонов, например, комплексоны I – IV, перечисленные ниже.

Комплексон I, или нитрилотриуксусная кислота $N(CH_2COOH)_3$.

Комплексон II, или этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК) имеющая бетаиновое строение (два протона связаны с атомами азота):



Эту четырехосновную кислоту, как уже отмечалось выше, часто сокращенно обозначают символом H_4Y .

Комплексон III, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ — динатриевая соль ЭДТУК; этот комплексон часто называют также ЭДТА (этилендиаминтетраацетат), трилон Б, хелатон III и т.д. Комплексоны металлов, образованные катионами металлов с ЭДТА, называют также «эдетатами», в отличие от комплексов с другими комплексонами.

Комплексон IV — диаминциклогексантетрауксусная кислота $C_6H_{10}(N(CH_2COOH)_2)_2$,

В титриметрическом анализе наиболее широко применяется комплексон III, остальные комплексоны, а их известно несколько десятков, применяются в титриметрии реже.

Титранты метода. В качестве титрантов метода применяют стандартные водные растворы ЭДТА, обычно с молярной концентрацией 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01 моль/л, а также стандартные растворы сульфата магния или цинка.

Индикаторы комплексонометрии. Типы индикаторов. Для визуальной фиксации КТТ применяют два типа индикаторов.

К *первому типу* индикаторов относятся бесцветные органические вещества, образующие с катионами определяемых металлов окрашенные комплексы. К числу таких индикаторов относятся салициловая, сульфосалициловая кислоты, тайрон, гидроксамовые кислоты, тиокарбамид и некоторые другие. Индикаторы этого типа применяют в комплексонометрии сравнительно редко.

Ко *второму типу* индикаторов, наиболее часто применяемых в комплексонометрии, относятся металлохромные индикаторы (иногда их называют металлоиндикаторами), представляющие собой органические красители, имеющие собственные хромофорные группы, способные обратимо изменять окраску при образовании комплексов с катионами металлов. Металлохромные индикаторы — это слабые протолиты, обратимо образующие с катионами определяемых металлов

интенсивно окрашенные комплексы, причем цвет комплексов отличается от цвета свободного индикатора.

Требования, предъявляемые к металлохромным индикаторам.

1) Металлохромные индикаторы должны образовывать достаточно прочные, окрашенные, растворимые комплексы с определяемыми катионами металлов, с тем чтобы окраска раствора была устойчивой и отчетливой.

2) Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть менее устойчивыми, чем комплексы тех же катионов с комплексом.

3) Изменение окраски раствора в ТЭ должно быть контрастным.

4) Комплексы определяемых катионов с индикатором должны быть кинетически лабильными, т.е. должны быстро разрушаться под действием прибавляемого титранта.

Виды комплексонометрического титрования. Как и в других титриметрических методах, в комплексонометрии применяют прямое, обратное и заместительное (косвенное) титрование. Наиболее точные результаты получают при прямом титровании.

Прямое титрование. При прямом титровании анализируемого раствора, содержащего определяемый катион металла, стандартным раствором комплексона в типичном эксперименте к аликвотной части раствора, взятой для титрования, прибавляют буферную смесь (часто — аммиачный буфер) для достижения требуемого значения рН раствора, индикатор и титруют стандартным раствором комплексона до изменения окраски титруемого раствора.

Обратное титрование. Этот способ применяют тогда, когда проведение прямого титрования затруднено из-за медленного протекания реакции образования комплексоната или невозможности подбора соответствующего индикатора. Для проведения обратного титрования в типичном эксперименте к анализируемому раствору, содержащему определяемый катион, прибавляют избыточное, по сравнению со стехиометрическим, количество стандартного раствора ЭДТА. После окончания реакции образования комплексоната определяемого катиона избыток не вступившего в реакцию ЭДТА оттитровывают стандартным раствором соли магния, цинка, свинца или других катионов в присутствии индикатора.

Заместительное титрование. В случае определения катионов металлов этот способ иногда называют вытеснительным титрованием. К раствору, содержащему определяемые катионы металла, способные образовывать прочные комплексонаты, прибавляют избыток раствора, содержащего менее прочный комплексонат другого металла, например, магния или цинка. Менее прочный комплексонат разрушается с выделением катионов (магния или цинка), которые затем оттитровывают стандартным раствором ЭДТА.

Применение комплексонометрии. Комплексонометрическое титрование применяется главным образом для определения катионов многих металлов, образующих устойчивые комплексонаты. В частности, прямым комплексонометрическим титрованием определяют содержание в лекарственных препаратах магния, кальция, цинка, свинца, висмута, а методом обратного титрования — алюминий. Комплексонометрически контролируют жесткость воды. Общую жесткость воды (т. е. суммарное содержание в ней катионов магния и кальция, обычно — в мгэкв/л) определяют прямым титрованием стандартным раствором ЭДТА в присутствии индикатора кислотного хромового темно-синего. Комплексонометрия применяется для определения редкоземельных элементов в

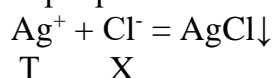
различных объектах, в анализе сплавов металлов, руд и минералов, комплексных соединений металлов и т. д. Метод позволяет отдельно определять катионы металлов при их совместном присутствии при варьировании кислотности раствора, использовании маскирующих реагентов, с использованием различных индикаторов. Как уже отмечалось, комплексонометрически можно определять не только катионы металлов, но и анионы (фосфаты, сульфаты, оксалаты, хроматы и др.), используя заместительное и обратное титрование в сочетании с методом осаждения.

Тема 9. Осадительное титрование

9.1. Сущность метода

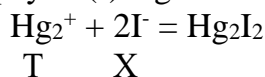
Осадительное титрование — метод титриметрического анализа, основанный на применении титрантов, образующих с определяемым веществом малорастворимые соединения.

Так, при титровании анализируемого раствора хлорида натрия (определяемое вещество X) стандартным раствором нитрата серебра (титрант T) образуется малорастворимый осадок хлорида серебра:



Титрование ведут до прекращения выпадения осадка AgCl, в этот момент количество титранта T, израсходованного на титрование, эквивалентно количеству определяемого вещества X.

При титровании раствора, содержащего иодид-ионы (определяемое вещество X), стандартным раствором нитрата ртути(I) Hg₂(NO₃)₂ (титрант T) выпадает малорастворимый осадок иодида ртути (I) HgI₂:



Титрование прекращают при окончании образования осадка иодида ртути (I). В осадительном титровании КТТ обычно фиксируют с помощью индикаторов, хотя иногда применяют и безиндикаторный способ.

9.2. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования

Реакции, применяемые в осадительном титровании, должны отвечать ряду требований, важнейшими из которых являются следующие.

1) Определяемое вещество должно хорошо растворяться в воде с образованием бесцветного раствора и содержать хотя бы один ион, вступающий в реакции осаждения с титрантом.

2) Реакция осаждения должна протекать строго стехиометрически. Побочные реакции и процессы соосаждения титранта или определяемого вещества с образующимся осадком исключаются.

3) Реакция должна протекать практически до конца.

4) Осадок должен выпадать быстро, при комнатной температуре, без образования пересыщенных растворов.

9.3. Классификация методов осадительного титрования

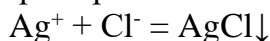
Методы осадительного титрования обычно классифицируют по природе активного реагента, взаимодействующего с определяемыми веществами, следующим образом (в скобках указан реагент, используемый в качестве основного в данном

методе): аргентометрия (AgNO_3), тиоцианатометрия (KNCS или NH_4NCS), меркурометрия ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$), гексацианоферратометрия ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), сульфатометрия (H_2SO_4), бариметрия (BaCl_2). Известны и другие, менее распространенные, методы осадительного титрования, например, висмутометрия. В качестве титрантов осадительного титрования применяют обычно стандартные растворы активных реагентов соответствующих методов.

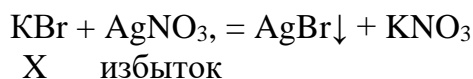
9.4. Способы (виды) проведения осадительного титрования

Как и в других методах титриметрического анализа, в осадительном титровании применяют прямое и обратное титрование.

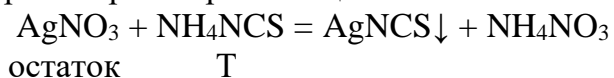
Прямым аргентометрическим титрованием определяют, в частности, галогенид-ионы, титруя анализируемый раствор, содержащий эти ионы, стандартным раствором титранта-осадителя, например:



Способом обратного осадительного титрования можно определять бромид-ионы в бромиде калия. Для этого к анализируемому раствору, содержащему бромид-ионы, прибавляют точно известное количество стандартного раствора AgNO_3 , в избытке по сравнению со стехиометрическим количеством. Бромид-ионы осаждаются практически полностью:



Остаток избыточного нитрата серебра, не вступившего в реакцию с бромид-ионами, оттитровывают стандартным раствором тиоцианата аммония:



9.5. Индикаторы метода осадительного титрования

В методе осадительного титрования для фиксации ТЭ используют индикаторы следующих типов: осадительные, металлохромные, адсорбционные.

Осадительные индикаторы — такие индикаторы, которые выделяются из раствора в виде осадка в хорошо заметной форме в ТЭ или вблизи ее.

Металлохромные индикаторы в осадительном титровании — индикаторы, образующие с титрантом окрашенные комплексы вблизи ТЭ.

Адсорбционные индикаторы — такие индикаторы, адсорбция или десорбция которых осадком при осадительном титровании сопровождается изменением окраски в ТЭ или вблизи ее. Индикаторы этого типа — органические вещества, которые адсорбируются осадком в ТЭ и окрашивают его, а до ТЭ — не адсорбируются. Они являются слабыми протолитами кислотного или основного характера.

Тема 10. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа

Общая характеристика инструментальных (физических и физико-химических) методов анализа

Физические и физико-химические методы анализа основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Поскольку физические свойства веществ измеряются с помощью различных приборов — «инструментов», то эти методы анализа называют также инструментальными методами.

Классификация физических и физико-химических методов анализа.

Классификация основана на учете измеряемых физических и физико-химических свойств вещества или изучаемой системы.

Оптические методы основаны на измерении оптических свойств веществ.

Хроматографические методы основаны на использовании способности различных веществ к избирательной сорбции.

Электрохимические методы основаны на измерении электрохимических свойств систем.

Радиометрические методы основаны на измерении радиоактивных свойств веществ.

Термические методы основаны на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.

Масс-спектрометрические методы основаны на изучении ионизированных фрагментов («осколков») веществ.

Применяются также и другие методы анализа (ультразвуковые, магнитохимические, пикнометрические и др.).

Общие достоинства и недостатки физических и физико-химических методов анализа.

К достоинствам физических и физико-химических методов анализа можно отнести следующие:

а) Низкий предел обнаружения ($1 - 10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация (до $\sim 10^{-12}$ г/мл) определяемого вещества.

б) Высокая чувствительность, формально определяемая величиной тангенса угла наклона соответствующей градуировочной кривой, отражающей графически зависимость измеряемого физического параметра (обычно откладывается по оси ординат) от концентрации или количества определяемого вещества (обычно откладывается по оси абсцисс).

в) Высокая селективность (избирательность) методов. Часто можно определять составные компоненты непосредственно в анализируемых смесях, без их разделения и без выделения отдельных компонентов.

г) Малая продолжительность проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации.

К недостаткам физических и физико-химических методов анализа можно отнести следующие:

а) Иногда (но не всегда!) воспроизводимость результатов оказывается хуже, чем при использовании классических химических методов количественного анализа – таких, как гравиметрия и титриметрия.

б) Погрешности определений с использованием физических и физико-химических методов анализа часто составляют около $\pm 5\%$ (а в ряде случаев – до $\pm 20\%$), в то время как в классическом химическом анализе (гравиметрия, титриметрия) они обычно не превышают $\pm (0,1 - 0,5) \%$.

в) Сложность применяемой аппаратуры, ее высокая стоимость.

2. ПРАКТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

2.1. Тематический план лабораторных занятий	42
2.2. Техника лабораторных работ.....	43
2.3. Тематический план практических практических занятий.....	45
2.3. Учебные материалы для аудиторной и самостоятельной работы студентов	46

**2.1. Тематический план лабораторных занятий
для студентов специальности
6-05-0521-02 Природоохранная деятельность**

№	Тема работы (4 часа)
1	Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности при работе в химической лаборатории; оформлению отчетов по лабораторным работам. Качественный анализ катионов I-III аналитической группы.
2	Качественный анализ катионов IV-VI аналитической группы.
3	Качественный анализ анионов.
4	Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование.
5	Титриметрические методы анализа. Иодометрия.
6	Титриметрические методы анализа. Комплексонометрия.
7	Титриметрические методы анализа. Перманганатометрия.
8	Инструментальные методы анализа. Потенциометрия.

2.2. Техника лабораторных работ

1. Работа с мерной посудой

При проведении лабораторных работ используется химическая посуда, изготовленная из специальных сортов стекла. Данная посуда выдерживает воздействие химических реагентов, колебания температуры. Чтобы правильно измерить требуемый объем реагентов, необходимо уметь правильно обращаться с мерной посудой.

Мерные цилиндры. Служат для отмеривания с небольшой точностью объемов жидкости. Они представляют собой толстостенные градуированные стеклянные цилиндры с широкой подставкой для их устойчивости (рисунок 1, а). Мерные цилиндры бывают различной емкости – от 10 мл до 2 л. Объем при градуировке цилиндров, как правило, указывается в миллилитрах.



а – общий вид; б – измерение уровня жидкости по нижнему краю мениска (для жидкостей, смачивающих стекло)

Рисунок 1 – Мерный цилиндр

Правила работы. Необходимо наполнить цилиндр жидкостью до объема немного меньше требуемого. Затем, добавляя жидкость по каплям, довести объем до необходимого уровня.

В случае прозрачной жидкости уровень следует отмеривать по *нижнему* краю мениска, глядя на цилиндр сбоку на уровне мениска (рисунок 1, б).

2. Техника безопасности

При выполнении лабораторных работ студент должен уметь правильно обращаться со стеклянной химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с токсичными и едкими веществами, знать меры первой доврачебной помощи.

1. Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все-таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

☑ *Первая помощь.* При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

2. Токсические свойства соединений, используемых в лабораторных работах и меры неотложной помощи при поражении ими.

Соляная кислота (HCl). Представляет опасность (вызывает сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь.

Серная кислота (H₂SO₄). Представляет опасность (вызывает сильные химические ожоги) как при внешнем воздействии, так и при попадании вовнутрь.

☑ *Первая помощь.* При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором пищевой соды. В случае поражения глаз – обильно промыть водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь – обильное питье, вызвать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Гидроксид натрия (NaOH). При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза щелочи и ее растворов возникают сильные химические ожоги.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов щелочи необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить примочку 2%-го раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза – немедленно интенсивно промыть водой в течение длительного времени.

Хроматы и дихроматы. Хромат калия (K₂CrO₄). **Дихромат калия** (K₂Cr₂O₇). При попадании концентрированных растворов на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза вызывают химические ожоги. Помимо этого, соединения хрома (VI) обладают канцерогенным действием, поражают центральную нервную систему, оказывают повреждающее действие на репродуктивные органы.

☑ *Первая помощь.* При попадании на кожу растворов необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды в течение 10-15 мин. Затем на обожженное место положить повязку с нейтральной мазью. При попадании растворов в глаза – немедленно интенсивно промыть водой в течение длительного времени, закапать 30 % раствор альбумида.

Соединения свинца. Ацетат свинца (Pb(CH₃COO)₂). **Нитрат свинца** (Pb(NO₃)₂). Соединения свинца поражают репродуктивные органы, органы кроветворения, замещают кальций в костных тканях, угнетают центральную нервную систему. Их главная опасность состоит в том, что они способны накапливаться в организме, т.е. обладают кумулятивным эффектом.

☑ *Первая помощь.* При попадании вовнутрь организма необходимо немедленно принять вовнутрь 10 % водный раствор сульфата магния.

**2.3. Тематический план практических занятий
для студентов специальности
6-05-0521-02 Природоохранная деятельность**

№	Тема практического занятия
1	Типы химических реакций и процессов в аналитической химии.
2	Гравиметрический метод анализа.
3	Титриметрические методы анализа.
4	Электрохимические методы анализа.
5	Спектроскопические методы анализа.
6	Пробоотбор и пробоподготовка.

2.4. Учебные материалы для аудиторной и самостоятельной работы студентов

Темы для самостоятельного изучения

Тема 10. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа

Оптические методы анализа

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Классификация оптических методов анализа

Оптические методы анализа классифицируют различным образом, а именно.

- а) По изучаемым объектам: атомный и молекулярный спектральный анализ.
- б) По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Различают следующие методы:

Атомно-абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.

Эмиссионный спектральный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего — атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.

Пламенная фотометрия. Основана на использовании газового пламени в качестве источника энергетического возбуждения излучения.

Молекулярный абсорбционный анализ. В основе метода лежит измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества. Наиболее распространен.

Люминесцентный анализ. В основе метода лежит измерение интенсивности излучения люминесценции, т.е. испускания излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения.

Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света (раман-эффекта). Основан на измерении интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.

Нефелометрический анализ. Основан на измерении рассеивания света частицами света дисперсной системы (среды).

Турбидиметрический анализ. Основан на измерении ослабления интенсивности излучения при его прохождении через дисперсную среду.

Рефрактометрический анализ. Основан на измерении показателей светопреломления веществ.

Интерферометрический анализ. Основан на изучении явления интерференции света.

Поляриметрический анализ. Основан на измерении величины оптического вращения — угла вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

в) По области используемого электромагнитного спектра. Различают следующие методы:

Спектроскопия (спектрофотометрия) в УВИ области спектра.

Инфракрасная спектроскопия.

г) По природе энергетических переходов. Различают следующие спектры:

Электронные спектры (в основном в УВИ области) — возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, кристаллов).

Колебательные спектры. Охватывают ИК область и спектры комбинационного рассеяния света. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз).

Вращательные спектры. Охватывают дальнюю ИК и микроволновую область электромагнитного излучения. Возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов, радикалов.

Ионообменная хроматография

Основателем ионообменной хроматографии считается У. Самуэльсон, который, начиная с 1939 г., опубликовал серию работ по разделению катионов, анионов методами ионообменной хроматографии. Термодинамическая теория метода развита Б.П. Никольским. Г. Штаудингер показал возможность сополимеризации стирола и дивинилбензола, что открыло пути получения ионообменников на основе полимерных цепей, сшитых поперечными связями, с введением в них ионогенных групп.

Сущность метода. Метод ионообменной хроматографии основан на использовании явления ионного обмена между неподвижной твердой фазой — ионообменником (сорбентом) и подвижной жидкой фазой — раствором, содержащим ионы, обмениваемые с ионами сорбента. Ионный обмен — это гетерогенный процесс, при котором сорбент и находящийся с ним в контакте раствор обратимо и стехиометрически обменивается одноименно (одного и того же знака) заряженными ионами. В качестве сорбентов используют ионообменники — иониты, представляющие собой обычно нерастворимые в воде твердые фазы. Иониты состоят из матрицы, в которой распределены ионогенные группы, включающие фиксированные, прочно связанные в матрице, ионы, и менее прочно связанные противоионы (т.е. ионы противоположного знака), способные к отщеплению от ионита и к переходу в раствор. Эти противоионы могут обмениваться с одноименными (катионы — с катионами, анионы — с анионами) ионами раствора. Иониты, обменивающиеся катионами раствора, называются катионитами (катионообменниками), а иониты, обменивающиеся анионами раствора, — анионитами (анионообменниками). Известны также амфотерные иониты (амфолиты), способные обмениваться с раствором как катионами, так и анионами. Разделение

ионов осуществляется за счет различной способности разделяемых ионов к ионному обмену с ионитом.

Применение ионообменной хроматографии. Ионообменная хроматография используется для разделения электролитов, их очистки от примесей, извлечения и концентрирования, количественного определения, получения кислот, оснований, солей, для выделения редкоземельных металлов, для очистки сахара, при анализе многих лекарственных препаратов.

Газовая хроматография

А.Дж. Мартин и Р.Л. Синг впервые в 1941 г. предсказали возможность осуществления газожидкостной хроматографии. В 1949 г. Н.М. Туркельтауб описал хроматографическое разделение газов. Основы метода газовой хроматографии были разработаны в 1952 г. А. Джеймсом и А.Дж. Мартином.

Сущность метода. Газовая хроматография — процесс разделения компонентов смеси, основанный на различии в равновесном распределении компонентов между двумя фазами — газом-носителем (подвижная фаза) и либо твердой фазой, либо жидкостью, нанесенной в виде тонкой пленки на поверхность твердого носителя или стенки хроматографической колонки (жидкая неподвижная, жидкая стационарная фаза). В первом случае метод называется газоадсорбционной хроматографией, во втором — газожидкостной (распределительной) хроматографией.

Электрохимические методы анализа

Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа

Электроаналитическая химия включает электрохимические методы анализа, основанные на электродных реакциях и на переносе электричества через растворы. Применение электрохимических методов в количественном анализе базируется на использовании зависимостей величин измеряемых параметров электрохимических процессов (разность электрических потенциалов, ток, количество электричества) от содержания определяемого вещества в анализируемом растворе, участвующего в данном электрохимическом процессе. Электрохимические процессы — такие процессы, которые сопровождаются одновременным протеканием химических реакций и изменением электрических свойств системы, которую в подобных случаях можно назвать электрохимической системой. В аналитической практике электрохимическая система обычно содержит электрохимическую ячейку, включающую сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

Классификация электрохимических методов анализа.

Электрохимические методы анализа классифицируют по-разному. *Классификация, основанная на учете природы источника электрической энергии в системе.* Различают две группы методов.

а) Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала. Источником электрической энергии служит сама электрохимическая система, представляющая собой гальванический элемент (гальваническую цепь). К таким методам относятся потенциометрические методы. Электродвижущая сила — ЭДС — и электродные потенциалы в такой системе зависят от содержания определяемого вещества в растворе.

б) Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала. К таким методам относятся:

кондуктометрический анализ — основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации;

вольтамперометрический анализ — основан на измерении тока как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора;

кулонометрический анализ — основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации;

электрогравиметрический анализ — основан на измерении массы продукта электрохимической реакции.

Классификация по способу применения электрохимических методов. Различают прямые и косвенные методы.

а) Прямые методы. Измеряют электрохимический параметр как известную функцию концентрации раствора и по показанию соответствующего измерительного прибора находят содержание определяемого вещества в растворе.

б) Косвенные методы — это методы титрования, в которых окончание титрования фиксируют на основании измерения электрических параметров системы. В соответствии с данной классификацией различают, например, прямую кондуктометрию и кондуктометрическое титрование, прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование и т.д.

Потенциометрический анализ (потенциометрия) Принцип метода.

Потенциометрический анализ (потенциометрия) основан на измерении ЭДС и электродных потенциалов как функции концентрации анализируемого раствора. При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода: индикаторный электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого (потенциалоопределяющего) вещества в анализируемом растворе, и электрод сравнения, потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным. В потенциометрии используют электроды следующих типов: электроды первого, второго рода, окислительно-восстановительные, мембранные электроды.

Электроды первого рода — это электроды, обратимые по катиону, общему с материалом электрода.

Электроды второго рода обратимы по аниону.

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного материала (платина, золото, вольфрам, титан, графит и др.), погруженного в раствор, содержащий окисленную Ox и восстановленную Red формы данного вещества.

Мембранные, или ион-селективные, электроды — электроды, обратимые по тем или иным ионам (катионам или анионам), сорбируемым твердой или жидкой мембраной. Реальный потенциал таких электродов зависит от активности тех ионов в растворе, которые сорбируются мембраной.

Потенциометрическое титрование. Потенциометрическое титрование — способ определения объема титранта, затраченного на титрование определяемого вещества в анализируемом растворе, путем измерения ЭДС (в процессе титрования) с помощью гальванической цепи, составленной из индикаторного электрода и

электрода сравнения. При потенциометрическом титровании анализируемый раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титруют подходящим титрантом, фиксируя конец титрования по резкому изменению ЭДС измеряемой цепи — потенциала индикаторного электрода, который зависит от концентрации соответствующих ионов и резко изменяется в точке эквивалентности. Измеряют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования в зависимости от объема, прибавленного титранта. По полученным данным строят кривую потенциометрического титрования и по этой кривой определяют объем израсходованного титранта в ТЭ. При потенциометрическом титровании не требуется использование индикаторов, изменяющих окраску вблизи ТЭ.

Электродную пару (электрод сравнения и индикаторный электрод) составляют так, чтобы потенциал индикаторного электрода зависел от концентрации ионов, участвующих или образующихся в реакции, протекающей при титровании. Потенциал электрода сравнения во время титрования должен оставаться постоянным. Оба электрода устанавливают непосредственно в электрохимической ячейке или же помещают в отдельные сосуды с токопроводящими растворами (индикаторный электрод — в анализируемый раствор), которые соединяют электролитическим мостиком, заполненным индифферентным электролитом. Титрант прибавляют равными порциями, каждый раз измеряя разность потенциалов. В конце титрования (вблизи ТЭ) титрант прибавляют по каплям, также измеряя разность потенциалов после прибавления очередной порции титранта. Разность потенциалов между электродами измеряют, используя высокоомные потенциометры.

Применение потенциометрического титрования. Метод универсальный, его можно применять для индикации конца титрования во всех типах титрования: кислотно-основном, окислительно-восстановительном, комплексметрическом, осадительном, при титровании в неводных средах. В качестве индикаторных используют стеклянный, ртутный, ионселективные, платиновый, серебряный электроды, а в качестве электродов сравнения — каломельный, хлорсеребряный, стеклянный. Метод обладает высокой точностью, большой чувствительностью: позволяет проводить титрование в мутных, окрашенных, неводных средах, отдельно определять компоненты смеси в одном анализируемом растворе, например, отдельно определять хлорид- и иодид-ионы при аргентометрическом титровании.

3. РАЗДЕЛ КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

Материалы для итоговой аттестации.

Примерный перечень вопросов, выносимых на экзамен

1. Виды анализа, проводимого в аналитической химии, признак, лежащий в основе каждого вида анализа;
2. Аналитические признаки и аналитические реакции (примеры);
3. Типы аналитических реакций и реагентов;
4. Чувствительность аналитических реакций и ее характеристики: предельное разбавление, предельная концентрация;
5. Чувствительность аналитических реакций и ее характеристики: минимальный объем предельно разбавленного раствора, предел обнаружения;
6. Подготовка образца к анализу. Проба, виды проб, отбор проб;
7. Качественный химический анализ: основная задача, дробный и систематический анализ;
8. Аналитическая классификация катионов. Групповые реагенты;
9. Качественные реакции на катионы различных аналитических групп (молекулярное, полное ионное и краткое ионное уравнения);
10. Схема систематического хода анализа (раствор с осадком и без осадка);
11. Аналитическая классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра;
12. Аналитическая классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах;
13. Ход качественного химического анализа;
14. Количественный химический анализ: основная задача, методы анализа их характеристика. Важнейшие требования к реакциям в количественном анализе;
15. Статистическая обработка результатов количественного анализа (измеряемые величины, виды ошибок и способы их устранения);
16. Гравиметрический анализ. Сущность метода (пример);
17. Методы гравиметрического анализа: осаждение, выделение, отгонка;
18. Титриметрический анализ. Сущность метода. Основные понятия: титрант, аликвота, точка эквивалентности, конечная точка титрования;

19. Титриметрический анализ. Сущность метода. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе;
20. Классификация методов титриметрического анализа;
21. Виды титрования. Методы установки КТТ;
22. Кислотно-основное титрование. Сущность метода. Титранты. Типы кислотно-основного титрования;
23. Индикаторы кислотно-основного титрования. Требования. Классификация кислотно-основных индикаторов;
24. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия). Сущность метода. Классификация редокс-методов;
25. Условия проведения редоксметрии. Виды окислительно-восстановительного титрования. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования;
26. Перманганатометрия. Общая характеристика метода и его оценка;
27. Иодометрия. Общая характеристика метода;
28. Комплексометрическое титрование. Сущность метода. Требования к реакциям, классификация методов;
29. Комплексонометрия. Комплексоны, строение их молекул. Титрант метода;
30. Индикаторы комплексонометрии. Требования к металлохромным индикаторам;
31. Виды комплексометрического титрования;
32. Общая характеристика физико-химических методов;
33. Фотометрический метод анализа;
34. Электрохимические методы анализа;
35. Хроматография

4. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Учебная программа для специальности:

6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

Учебная программа по химии составлена в соответствии с требованиями второго поколения образовательных стандартов Республики Беларусь и типовых учебных планов для студентов, обучающихся по специальностям, связанным с водным хозяйством, в Учреждении образования «Брестский государственный технический университет».

Химия является фундаментальной естественнонаучной дисциплиной, развитие которой в значительной степени определяет материальные достижения современной цивилизации. Химия изучает основные закономерности протекания химических процессов, их направление и скорость; строение, свойства и методы синтеза различных веществ. Поэтому понимание сущности процессов, протекающих с участием различных соединений в окружающей среде невозможно без глубоких химических знаний.

Химии принадлежит важная роль в формировании академических и профессиональных компетенций будущего инженера, специализирующегося в области охраны окружающей среды. Она является основой для изучения общеинженерных и специальных дисциплин, таких как *обращение с отходами, оценка воздействия на окружающую среду, оценка жизненного цикла продукции и более чистое производство и экологический менеджмент*. Кроме того, химия тесно связана с другими дисциплинами естественнонаучного цикла, прежде всего с *физикой, общим землеведением и метеорологией и климатологией*.

Целью изучения химии студентами специальности «Природоохранная деятельность», является формирование у них системы химических знаний и опыта их применения, а также развитие химического мышления, для того чтобы будущие специалисты могли решать возникающие химические задачи в своей профессиональной деятельности.

Задачами обучения химии в вузе являются:

- освоение химических знаний на основе важнейших законов современной химии для объяснения природных явлений и понимания сущности технологических процессов, связанных с утилизацией и переработкой отходов производства и потребления, очисткой сточных вод и газообразных выбросов, а также методов химического анализа объектов окружающей среды;
- формирование у студентов научного мировоззрения, понимания значения методов химической науки, направленных на познание окружающего мира;
- формирование у студентов рациональных приёмов мышления, умения анализировать и систематизировать данные, получаемые в ходе химического эксперимента или решения задач;

- развитие навыков самостоятельной работы, нацеленных на приобретение новых знаний, необходимых для будущей профессиональной деятельности.

Изучение химии в вузе реализуется в системе *непрерывного химического образования* и должно базироваться на знаниях, умениях и навыках, полученных ранее в средних общеобразовательных учреждениях.

По окончании изучения дисциплины студенты должны *знать*:

- основные закономерности протекания химических процессов, включая представления об энергетике и скорости химических реакций;
- современные представления о строении вещества;
- закономерности, возникающие на основании периодичности изменения свойств химических элементов;
- химические свойства важнейших классов неорганических и органических соединений и методы их получения.

уметь:

- составлять уравнения химических реакций, определять выход продуктов и на основании термодинамических расчётов определять возможность и оптимальные условия для протекания химических процессов;
- анализировать условия смещения химического равновесия, а также рассчитывать количественные характеристики для равновесных процессов;
- приготавливать водные растворы веществ различной концентрации, а также производить необходимые для этого расчёты;
- использовать знания о химических процессах и свойствах веществ с целью наиболее оптимальной организации и экологической безопасности технологических процессов.

владеть:

- методами теоретического и экспериментального исследования в химии в практической деятельности и решении экологических проблем.

Для достижения поставленных целей обучения, а также для усвоения студентами содержания программы применяются различные методы обучения. Важная роль принадлежит алгоритмизированным методам обучения, которые применяются, например, при решении химических задач. В лабораторном практикуме рекомендуется использовать маршрутный способ проведения занятий. В лекционном курсе могут быть использованы проблемные методы обучения. Контролем знаний студентов является экзамен.

2 ПРИМЕРНЫЙ ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН

№	Наименование разделов и тем	Число учебных аудиторных часов			Всего
		Лекции	Лабораторные занятия	Практические занятия	
1	2	3	4	5	7
1	Основы аналитической химии	6	-	-	6
2	Метрологические основы химического анализа	2	-	-	2
3	Типы химических реакций и процессов в аналитической химии	4	8	-	12
4	Методы выделения, разделения и концентрирования	2	-	-	2
5	Хроматографические методы анализа	2	-	-	2
6	Гравиметрический метод анализа	2	8	-	10
7	Титриметрические методы анализа	6	8	-	14
8	Электрохимические методы анализа	2	6	-	8
1	Спектроскопические методы анализа	2	4	-	6
9	Масс-спектрометрия	2	-	-	2
10	Пробоотбор и пробоподготовка	2	-	-	2
11	Химия и современное общество	2	-	-	2
Итого:		34	34	-	68

3 СОДЕРЖАНИЕ УЧЕБНОГО МАТЕРИАЛА

3.1 Основы аналитической химии.

Предмет аналитической химии, ее структура. Значение аналитической химии в науке, экономике и других сферах. Основные аналитические проблемы: снижение предела обнаружения; повышение точности и избирательности; обеспечение экспрессности; анализ без разрушения; локальный анализ; дистанционный анализ. Виды анализа: изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый.

Основные этапы развития аналитической химии. Современное состояние и тенденции развития аналитической химии: инструментализация, автоматизация, миниатюризация, создание сенсоров и тест-методов.

3.2 Метрологические основы химического анализа.

Основные стадии химического анализа. Выбор метода анализа и составление схем анализа. Абсолютные (безэталонные) и относительные методы анализа. Аналитический сигнал и помехи. Объем информации в аналитическом сигнале. Способы определения содержания по данным аналитических измерений.

Основные характеристики метода анализа: правильность и воспроизводимость, коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний.

Классификация погрешностей анализа. Систематические и случайные погрешности. Погрешности отдельных стадий химического анализа. Способы оценки правильности: использование стандартных образцов, метод добавок, метод варьирования навесок, сопоставление с другими методами. Стандартные образцы, их изготовление, аттестация и использование. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения случайных ошибок, Среднее, дисперсия, стандартное отклонение.

3.3 Типы химических реакций и процессов в аналитической химии.

Основные типы химических реакций в аналитической химии: кислотно-основные, комплексообразования, окисления-восстановления. Используемые процессы: осаждение-растворение, экстракция, сорбция. Константы равновесия реакций и процессов. Состояние веществ в идеальных и реальных системах. Ионы. Сольватация, ионизация, диссоциация.

Кислотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях. Равновесие в системе кислота – сопряженное основание и растворитель. Константа автопротолиза.

Кислотно-основное равновесие в многокомпонентных системах. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисления рН растворов незаряженных и заряженных кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований, смеси кислот и оснований.

Реакции комплексообразования. Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии.

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Факторы, влияющие на направление окислительно-восстановительных реакций.

Процессы осаждения и соосаждения. Равновесие в системе раствор - осадок. Осадки и их свойства. Схема образования осадка. Кристаллические и аморфные осадки.

3.4 Методы выделения, разделения и концентрирования.

Основные методы разделения и концентрирования, их роль в химическом анализе, выбор и оценка. Сочетание методов разделения и концентрирования с методами определения; гибридные методы. Разделение сопоставимых количеств элементов и отделение малых количеств от больших. Одноступенчатые и многоступенчатые процессы разделения. Константы распределения. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Фактор разделения. Коэффициент концентрирования.

Методы экстракции. Теоретические основы методов. Закон распределения. Классификация экстракционных процессов. Скорость экстракции. Типы экстракционных систем. Условия экстракции неорганических и органических соединений. Реэкстракция. Природа и характеристика экстрагентов.

Методы осаждения и соосаждения. Применение неорганических и органических реагентов для осаждения. Способы разделения путем установления различных значений pH, образования комплексных соединений и применения окислительно-восстановительных реакций. Групповые реагенты и предъявляемые к ним требования. Характеристики малорастворимых соединений, наиболее часто используемых в анализе. Концентрирование микроэлементов соосаждением на неорганических и органических носителях (коллекторах).

3.5 Хроматографические методы анализа

Определение хроматографии. Понятие о подвижной и неподвижной фазах. Классификация методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму разделения, по технике выполнения. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный). Основные параметры хроматограммы. Селективность и эффективность хроматографического разделения. Теория теоретических тарелок.

Газовая хроматография. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) и газо-жидкостная хроматография. Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения. Схема газового хроматографа. Колонки. Детекторы, их чувствительность и селективность. Области применения газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография. Виды жидкостной хроматографии. Преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Схема жидкостного хроматографа. Насосы, колонки. Основные типы детекторов, их чувствительность и селективность.

Адсорбционная жидкостная хроматография. Нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Полярные и неполярные неподвижные фазы и принципы их выбора. Модифицированные силикагели как сорбенты. Подвижные фазы и принципы их выбора. Области применения адсорбционной жидкостной хроматографии.

3.6 Гравиметрический метод анализа.

Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки метода. Прямые и косвенные методы определения. Важнейшие органические и неорганические осадители. Погрешности в гравиметрическом анализе. Общая схема

определений. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Изменения состава осадка при высушивании и прокаливании. Термогравиметрический анализ.

3.7 Титриметрические методы анализа.

Методы титриметрического анализа. Классификация. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое и обратное, косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Эквивалент. Молярная масса эквивалента. Первичные стандарты, требования к ним. Фиксаналы. Виды кривых титрования. Скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Автоматические титраторы.

Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние величины констант кислотности или основности, концентрации кислот или оснований, температуры на характер кривых титрования. Кислотно-основные индикаторы.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Способы определения конечной точки титрования; индикаторы. Погрешности титрования.

Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Построение кривых титрования. ЭДТА.

3.8 Электрохимические методы анализа

Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация). Поляризационные кривые и их использование в различных электрохимических методах.

Прямая потенциометрия. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы. Индикаторные электроды. Ионметрия. Классификация ионселективных электродов: электроды с гомогенными и гетерогенными кристаллическими мембранами, стеклянные электроды, ферментные и газочувствительные электроды. рН-метрия.

Вольтамперометрия. Индикаторные электроды и классификация вольтамперометрических методов. Преимущества и недостатки ртутного электрода. Применение твердых электродов. Получение и характеристика вольтамперной кривой. Полярография. Потенциал полуволны. Современные виды вольтамперометрии: прямая и инверсионная, переменноточковая; хроноамперометрия с линейной разверткой (осциллография).

3.9 Спектроскопические методы анализа

Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, частота, волновое число, длина волны; связь между ними; термины, символы, единицы измерения. Составляющие внутренней энергии частиц и соответствующие им диапазоны электромагнитного излучения. Основные типы взаимодействия вещества с излучением: эмиссия (тепловая, люминесценция), поглощение, рассеяние. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих

с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения.

Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов, характеристики состояний. Энергетические переходы, правила отбора.

Спектры молекул; их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Электронные, колебательные и вращательные спектры молекул.

Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента. Основные способы определения концентрации в спектроскопических методах.

Атомно-эмиссионный метод. Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра.

Атомно-абсорбционный метод. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Атомизаторы (пламенные и непламенные).

Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Принципиальная схема прибора. Классификация аппаратуры с точки зрения способа монохроматизации (фотометры, спектрофотометры). Основные причины отклонения от основного закона светопоглощения.

3.10 Масс-спектрометрия.

Идентификация и определение органических веществ; элементный и изотопный анализ. Хромато-масс-спектрометрия. Общие представления о резонансных (ЭПР-, ЯМР-, Мессбауэровская спектроскопия) и ядерных методах.

3.11 Пробоотбор и пробоподготовка.

Представительность пробы; проба и объект анализа; проба и метод анализа. Факторы, обуславливающие размер и способ отбора представительной пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Способы получения средней пробы твердых, жидких и газообразных веществ.

Способы устранения и учета загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.

3.12 Химия и современное общество.

Роль химии в современном обществе. Химия и энергетика. Химия и продовольствие. Химия и медицина. Современная химическая промышленность.

Роль химии в решении глобальных экологических проблем. Основные принципы «зелёной» химии.

4 УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КАРТА УЧЕБНОЙ ДИСЦИПЛИНЫ

Номер раздела, темы	Название раздела, темы	Количество аудиторных часов			Форма контроля знаний
		Лекции	Практические занятия	Лабораторные занятия	
4 семестр Аналитическая химия					
1.1.	Основы аналитической химии	6	–	–	Контр. раб.
1.2.	Метрологические основы химического анализа	2	–	–	Контр. раб.
1.3.	Типы химических реакций и процессов в аналитической химии	4	–	8	Защита л.р.
1.4.	Методы выделения, разделения и концентрирования	2	–	–	Контр. раб.
1.5.	Хроматографические методы анализа	2	–	–	Контр. раб.
1.6.	Гравиметрический метод анализа	2	–	8	Контр. раб.
1.7.	Титриметрические методы анализа	6	–	8	Защита л.р.
1.8.	Электрохимические методы анализа	2	–	6	Защита л.р.
1.9.	Спектроскопические методы анализа	2	–	4	Защита л.р.
1.10.	Масс-спектрометрия	2	–	–	Тест. зада ние
1.11.	Пробоотбор и пробоподготовка	2	–	–	
1.12.	Химия и современное общество	2	–	–	Реферат
	ИТОГО	34	-	34	Экзамен

5 ИНФОРМАЦИОННАЯ ЧАСТЬ

5.1 Примерный перечень тем лабораторных занятий

№	Тема лабораторного занятия
1	Изучение требований к подготовке и проведению лабораторных работ; к выполнению правил техники безопасности при работе в химической лаборатории; оформлению отчетов по лабораторным работам. Качественный анализ катионов I-III аналитической группы. 6 часов
2	Качественный анализ катионов IV-VI аналитической группы. 4 часа
3	Качественный анализ анионов. 4 часа
4	Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование. 4 часа
5	Титриметрические методы анализа. Иодометрия. 4 часа
6	Титриметрические методы анализа. Комплексонометрия. 4 часа
7	Титриметрические методы анализа. Перманганатометрия. 4 часа
8	Инструментальные методы анализа. Потенциометрия. 4 часа

5.2 Примерный перечень тем практических занятий

1. Типы химических реакций и процессов в аналитической химии.
2. Гравиметрический метод анализа.
3. Титриметрические методы анализа.
4. Электрохимические методы анализа.
5. Спектроскопические методы анализа.
6. Пробоотбор и пробоподготовка.

5.3 Перечень рекомендуемой литературы

5.3.1 Основная литература

1. Вершинин, В.И. Аналитическая химия : Учебник / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – СПб. : Лань, 2019. – 428 с.
2. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск : Новое знание, 2021. – 360 с.
3. Саенко, О.Е. Аналитическая химия : учебник / О.Е. Саенко. – РнД : Феникс, 2018. – 284 с.
4. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Хим. методы. : Учебное пособие / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть. – М. : Инфра-М, 2018. – 272 с.

5.3.2 Дополнительная литература

1. Егоров, В.В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия : Учебник / В.В. Егоров, Н.И. Воробьева. - СПб. : Лань, 2014. – 144 с.
2. Ищенко, А.А. Аналитическая химия : Учебник / А.А. Ищенко. – М. : Academia, 2017. – 448 с.
3. Мовчан, Н.И. Аналитическая химия : Учебник / Н.И. Мовчан, Т.С. Горбунова, Р.Г. Романова. – М. : Инфра-М, 2016. – 112 с.
4. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Т.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ : Учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. – М. : Высшая школа, 2010. – 615 с.
5. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Т.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : Учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. – М. : Высшая школа, 2010. – 559 с.

5.3.3 Литература для преподавателя по организации учебного процесса

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т.1 : Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. – М. : Academia, 2018. – 512 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Т.2 : Учебник / Под ред. Ищенко А.А.. – М. : Academia, 2018. – 512 с.

5.4 Материалы для итоговой аттестации. Примерный перечень вопросов, выносимых на экзамен

1. Виды анализа, проводимого в аналитической химии, признак, лежащий в основе каждого вида анализа;
2. Аналитические признаки и аналитические реакции (примеры);
3. Типы аналитических реакций и реагентов;
4. Чувствительность аналитических реакций и ее характеристики: предельное разбавление, предельная концентрация;
5. Чувствительность аналитических реакций и ее характеристики: минимальный объем предельно разбавленного раствора, предел обнаружения;

6. Подготовка образца к анализу. Проба, виды проб, отбор проб;
7. Качественный химический анализ: основная задача, дробный и систематический анализ;
8. Аналитическая классификация катионов. Групповые реагенты;
9. Качественные реакции на катионы различных аналитических групп (молекулярное, полное ионное и краткое ионное уравнения);
10. Схема систематического хода анализа (раствор с осадком и без осадка);
11. Аналитическая классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра;
12. Аналитическая классификация анионов, основанная на их окислительно-восстановительных свойствах;
13. Ход качественного химического анализа;
14. Количественный химический анализ: основная задача, методы анализа их характеристика. Важнейшие требования к реакциям в количественном анализе;
15. Статистическая обработка результатов количественного анализа (измеряемые величины, виды ошибок и способы их устранения);
16. Гравиметрический анализ. Сущность метода (пример);
17. Методы гравиметрического анализа: осаждение, выделение, отгонка;
18. Титриметрический анализ. Сущность метода. Основные понятия: титрант, аликвота, точка эквивалентности, конечная точка титрования;
19. Титриметрический анализ. Сущность метода. Требования к реакциям, применяемым в титриметрическом анализе;
20. Классификация методов титриметрического анализа;
21. Виды титрования. Методы установки КТТ;
22. Кислотно-основное титрование. Сущность метода. Титранты. Типы кислотно-основного титрования;
23. Индикаторы кислотно-основного титрования. Требования. Классификация кислотно-основных индикаторов;
24. Окислительно-восстановительное титрование (редоксметрия). Сущность метода. Классификация редокс-методов;
25. Условия проведения редоксметрии. Виды окислительно-восстановительного титрования. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования;

26. Перманганатометрия. Общая характеристика метода и его оценка;
27. Иодометрия. Общая характеристика метода;
28. Комплексиметрическое титрование. Сущность метода. Требования к реакциям, классификация методов;
29. Комплексонометрия. Комплексоны, строение их молекул. Титрант метода;
30. Индикаторы комплексонометрии. Требования к металлохромным индикаторам;
31. Виды комплексометрического титрования;
32. Общая характеристика физико-химических методов;
33. Фотометрический метод анализа;
34. Электрохимические методы анализа;
35. Хроматография