# Модуль 2 «Аналитическая химия и физ.-хим. методы анализа»

* 1. **Предмет и задачи аналитической химии. Качественный и количественный анализ. Метрологические принципы и основы инструментальных измерений, используемых в области технологии химических процессов и производств.**

**Аналитической химией называют науку о методах определения состава и структуры химических систем, представляющих собой индивидуальное соединение, смесь ве­ществ, какой-либо материал**. Состав веществ и материалов имеет качественную и количественную характеристики. **Качественный** **состав** указывает на наличие в веществе определенных элементов; функциональных групп и других частей молекул, а также индиви­дуальных химических соединений в смеси. **Количественный** **состав** описывает количество отдельных частей в веществе или отдельных веществ в каком-либо материале. **Структурой** называют порядок расположения атомов и их химической связи в молекуле вещества; химическая система учитывает наличие химической связи между молекулами или ионами веществ.

Например, вода состоит из водорода и кислорода (качественный состав) в количествах 11,1 и 88,9% соответственно (количественный состав), молекулы воды имеют строение О, Н (структура) и связаны между собой в кластерные группы водородной связью (системная характеристика).

Определение качественного и количественного химического состава веществ, их структуры и системных взаимосвязей проводят методами химического анализа. Для проведения химического анализа необхо­димо, чтобы вещество или его составные части обладали химическими или физическими свойствами, называемыми аналитическими свойствами, позволяющими обнаружить, измерить количество и устано­вить структуру и системные взаимоотношения веществ.

Аналитическими свойствами веществ могут быть цвет, запах или способность образовывать цветные соединения, осадки, газы при взаимодействии с определенными химическими реагентами. Напри­мер, аммиак обнаруживают по его специфическому запаху, карбо­наты - по выделению СО2 при взаимодействии с серной кислотой. Химические реакции, при проведении которых возникает аналитический эффект, называют аналитическими химическими реакциями. Реактивы, применяемые для проведения аналитических реакций, называют аналитическими реагентами.

Большинство определенных веществ находится в материалах ­искусственных или естественных смесях нескольких соединений. Поэтому часто возникает необходимость предварительного разде­ления смесей на индивидуальные вещества.

В задачи аналитической химии как науки входит:

1. Изыскание и исследование аналитических свойств и аналитических реакций веществ.

2. Изучение взаимосвязи между строения веществ и их аналитическими свойствами.

3. Изучение и разработка методов разделения веществ.

4. Создание на основе аналитических свойств и аналитических веществ методов химического анализа.

**Химический анализ** является методом химической науки и позво­ляет изучать строение, свойства и способы получения веществ. Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач разделяют на качественный, количественный, структурный и системный

**Качественный анализ** предназначен для качествен­ного обнаружения веществ, элементов (ионов), функциональных групп, а также включает задачи идентификации веществ - уста­новление аналогии с определенным эталоном (стандартом). Для идентификации используют комплекс методов, выясняя сходство состава, строения, физических свойств вещества и эталона.

**Количественным анализом** устанавливают коли­чество элементов (ионов), функциональных групп в веществе или веществ в материалах. Кроме того, с его помощью определяют примеси, ведут постадийный контроль технологических процессов. Количественный анализ проводят для оценки качества веществ и материалов, так как оно зависит от их состава. Например, лекар­ственный препарат аскорбиновая кислота должен содержать не менее 99% основного вещества, иначе он непригоден к применению из-за низкого качества (превышена допустимая норма разложения препарата).

**Структурный анализ** предназначен для исследования структур веществ. Так, одним из последних достижений структур­ного анализа в биохимии является открытие спиральной структуры молекул белка.

**Системный анализ** используется при изучении слож­ных химических систем и включает исследование взаимодействий молекул и атомов различных веществ. Например, структура льда была установлена специальными физическими методами анализа ­инфракрасной и ядерной магнитно-резонансной спектроскопией.

По сложности анализируемого объекта различают: **элементный анализ** - обнаружение и определение элементов; **функциональный­** - функциональных различных групп; **молекулярный** – отдельных химических соединений.

Вещества анализируют с помощью различных методов. Приме­няют **химические, инструментальные и биологические методы анализа**. Химические методы - основаны на использовании хими­ческих реакций, эффект анализа наблюдается визуально. В инстру­ментальных методах применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменения свойств. Инструментальные методы делят на две группы: физические и фи­зико-химические. Физическими методами измеряют физические свойства веществ - вращение плоскости поляризации, преломле­ние светового луча в растворе, оптические спектры веществ и др.

При использовании физических методов химическая реакция не проводится. В физико-химических методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящие в ходе химической реакции. Чаще всего физико-химические методы анализа применяют для фиксирования окончания аналитической химической реакции, кото­рое определяют по изменениям оптических, электрохимических или других свойств среды. Биологические методы применяют в анализе биологически-активных веществ. Например, антибиотики анализи­руют по их способности останавливать рост микроорганизмов; сер­дечные гликозиды - останавливать изолированное сердце лягуш­ки. Существует классификация методов анализа по величине на­вески анализируемого вещества. Например, грамм-методом анали­зируют навески более 1 г и объемы растворов более 10 см3. От величины анализируемой пробы зависит техника выполнения анализа.

По типу химических реакций, используемых в анализе, различают кислотно-основные, комплексообразовательные, окислительно-восстановительные и осадительные методы анализа.

**ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ.**

Химическими реактивами называют вещества, которые исполь­зуют для проведения химических реакций и применяют для анализа и синтеза веществ. Они должны отвечать ряду требований. Главными из них являются чистота, чувствительность и специфичность.

Химические реактивы классифицируют по степени чистоты на технические (т.), чистые (ч.) - до 2,0% примесей, чистые для ана­лиза (ч. д. а.) - до 1 % примесей, химически чистые (х. ч.) – менее 1 % примесей, высоко-эталонно-чистые (в. э. ч.) и особо чистые (ос. ч.). Последние две группы реактивов характеризуются высокой чисто­той - 0,01-0,00001 % примесей. Количество примесей в хими­ческих реактивах регламентируется специальной технической до­кументацией - государственными стандартами (ГОСТ), техничес­кими условиями (ТУ) или статьями Государственной Фармакопеи СССР (ГФ). Обычно в практике химического анализа используют реактивы, отвечающие квалификации ч. д. а. и х. ч.

По области применения реактивы разделяют на индикаторы (инд), красители для микроскопии (кдм), для хроматографии (дхр), для фотографии (фото), фармакопейные (фарм), для криоскопии (кр), для люминофоров (лмф) и специальные (спец.). Отдельно выделяют группу реактивов, применяемых в биохимии, называют их биохи­мические препараты. В зависимости от применения к реактивам предъявляются различные требования по чистоте и характеру при­месей.

Реактивы поступают в химические лаборатории в стеклянных или полиэтиленовых банках и склянках. На этикетке реактива обычно указывают его химическое название, формулу, возможные примеси и допустимое их количество в реактиве. Маркировка реактивов включает как степень чистоты, так и количество, и харак­тер примесей. Например, «Кремний ос. ч. 12-5» означает кремний особо чистый с 12 примесями, содержание которых не должно превышать 1.10-5 %. Характер примесей необходимо учитывать при проведении анализа, так как отдельные из них могут повлиять на его результаты. Большинство реактивов названо по химической номенклатуре, но некоторые из них называют по имени авторов ­реактив Чугуева, Несслера и т. д. В лаборатории обычно исполь­зуют растворы химических реактивов определенной концентрации, чаще всего 1-2 н. В качестве растворителя применяют дистилли­рованную воду. Если вещество нерастворимо в воде, его растворяют в этиловом спирте, ацетоне или другом органическом растворителе.

Помимо растворов применяют реактивные бумаги, представля­ющие собой полоски фильтровальной бумаги, смоченные раствором реактива и высушенные. Из реактивных бумаг чаще всего ис­пользуют индикаторные бумаги, которыми определяют рН среды и обнаруживают некоторые вещества.

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОИСТВА BEЩECTB**

**И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

Химический анализ проводят, наблюдая и измеряя аналитиче­ские свойства веществ, отвечающие ряду условий. Аналитическое свойство должно быть характерным - присущим только данному веществу или группе близких веществ. Так, плотность растворов веществ нехарактерна, потому что можно получить растворы практически любых веществ, имеющие одинаковую плотность. Например, плот­ность р =, 1,140 г/см3 имеют 24%-ный раствор НNО3, 20%-ный раствор Н2S04 , 28,2%-ный раствор НСl, 15%-ный раствор КОН и т. д. Нехарактерные свойства - плотность, вязкость, поверхностное натяжение - могут быть использованы только для целей идентификации и приближенного анализа, когда есть уве­ренность, что в растворе присутствует только один растворенный компонент или анализируется чистое вещество.

**Характерны** такие свойства, как цвет, угол вращения плоскости поляризации, запах, растворимость, способность к поглощению электромагнитных излучений и полей, радиоактивность.

Характерность свойств связана с отличием свойств вещества от свойств среды, в ко­торой производится наблюдение. Например, вещества, имеющие цвет, запах, радиоактивность, обладают таким различительным признаком по сравнению с водой, которая бесцветна, не имеет запаха, не радиоактивна. Плотность, диэлектрическая проницаемость веществ, наоборот, не имеют существенного отличия от таких свойств воды. Использование характерных различительных свойств целе­сообразно при проведении анализа и позволяет повысить его точ­ность, чувствительность и специфичность.

Аналитическое свойство должно иметь определенную интенсивность. Под интенсивностью понимают количественную характери­стику свойства, отнесенную к единице концентрации вещества. Например, разница температур кипения 10%- и 25%-ного рас­творов KCl, соответственно равных 101,1 и 103,3 0С, незначительна (2,2%), хотя ей соответствует большая разница в концентрациях KCl. В то же время разница в плотностях этих же растворов значи­тельно больше (р 10%-ного = 1,063; р 25 %-ного = 1,169; ∆р=0,106 или 9,9%). Плотность как аналитическое свойство, следовательно, более интенсивна. Высокую интенсивность имеют цвет, радиоактив­ность, запах. Чем более интенсивно свойство, тем чувствительнее метод анализа, основанный на его использовании. Например, ис­пользуя цветность веществ, можно определить до 1.10 -6 г вещества, а измеряя угол преломления, невозможно с необходимой точностью проанализировать растворы с концентрацией ниже 1 %.

Большое значение имеет устойчивость аналитического свойства к посторонним воздействиям. Применение устойчивых свойств повышает точность анализа.

Аналитическими физическими свойствами обладают многие веще­ства. **Если вещество не имеет достаточно характерных и интенсив­ных физических аналитических свойств, проводят аналитическую реакцию, используя его химические аналитические свойства.**

Аналитическое значение имеют кислотно-основные, окислительно­восстановительные, соединительные и комплексообразовательные свойства веществ, которые определяют их способность вступать в химические реакции и позволяют либо получить продукт реакции, обладающий аналитическим свойством, либо измерить аналитиче­ские параметры реакции.

Аналитическими параметрами реакций, кото­рые можно измерять и фиксировать, например, являются рН, электродный потенциал, концентрация компонентов реакции, по­явление и растворение осадков, образование цветных продуктов.

При проведении реакций либо измеряют значение параметра, либо с помощью индикаторов (веществ или инструментов) фиксируют опре­деленные изменения параметра реакции. Например, кислотно-основ­ные реакции широко применяются в анализе потому, что химические индикаторы и аналитические приборы - потенциометры позволяют надежно фиксировать значения рН и его изменения, проходящие в ходе реакций.

Для обнаружения веществ наиболее часто используют такие аналитические свойства веществ, как запах, цвет, наличие полос поглощения в УФ- и ИК-спектрах или линий в эмиссионном спектре, окрашивание пламени, характерную форму и цвет кристаллов.

Если вещество или его составная часть не обладают характерными и интенсивными свойствами, с ним проводят аналитическую реакцию и получают продукт, обладающий ими. Аналитические реакции обнаружения должны быть в достаточной степени **избирательными** (**специфичными**) - проходить только с об­наруживаемым веществом и приводить к образованию достаточно характерных продуктов. Если на вещество нет такой избирательной реакции, подбирают **групповые** реакции, проходящие с несколькими веществами. Используют 2-3 такие реакции, стремясь к тому, чтобы посторонние вещества отличались при этом по своим свойствам; от определяемого. Применяют также различные способы выделения ве­щества из смеси или удаление (**маскирование**) посторонних компонен­тов. Обнаружение веществ для повышения надежности осущест­вляют несколькими реакциями. Например, обнаружение К+ проводят пробой окрашивания пламени (фиолетовая окраска), реакцией с NaHC4H406 (белый осадок), реакцией с Nа3[Со(NО2)6) (желтый осадок). Цвет пламени рассматривают через синее стекло для устра­нения мешающего влияния Na+ (желтая окраска пламени), а меша­ющие соли аммония удаляют нагреванием и прокаливанием пробы.

Важной характеристикой реакций обнаружения является **чувствительность**, которая зависит от интенсивности используемого анали­тического свойства. Наиболее высокой чувствительностью (до 1.10-6­-1.10-7 г/см3) обладают реакции, протекающие с образованием осад­ка и появлением цвета. Если реакция используется для разделения веществ, необходимо, чтобы она проходила стехиометрично – до конца. Например, нельзя отделить Са2+ от Na+, осаждая Гидроксид кальция Са(ОН)2 который сравнительно хорошо растворим в воде (1.10-1г/100 г Н2О). Применив для осаждения оксалаты можно получить малорастворимый (6.10-4 г/100 г Н2О) осадок СаС2О4 и осуществить эффективное разделение; Na+ при этом останется в раст­воре.

**Количественное определение** веществ проводят как по их физи­ческим аналитическим свойствам, так и, в случае отсутствия необ­ходимых свойств, с помощью аналитических реакций. Из аналити­ческих свойств пригодны пропорционально зависящие от концентра­ции вещества: интенсивность окраски, вращение плоскости поляри­зации, угол преломления, плотность растворов веществ. Регистрацию числового значения свойства при этом обычно проводят инстру­ментальным путем. Например, определение содержания хлорида калия в растворе можно провести на рефрактометре, измеряя угол преломления раствора. Ввиду малой интенсивности угла преломле­ния определение будет малочувствительным и, следовательно, неточным. Применив более интенсивное свойство (окраску пламени), определение КСI можно провести по содержанию К+, чувствитель­ность, при этом повышается на 2-3 порядка.

Наиболее высокой точностью обладают методы определения, основанные на применении аналитических реакций. Данная аналитическая реакция должна быть стехиометрической, избирательной, чувствительной, устойчи­вой к внешним воздействиям (температура, давление). Аналити­ческий эффект или аналитический параметр реакции должен до­статочно надежно и легко фиксироваться визуально или инструмен­тальным путем.

**Идентификацию веществ с известным образцом проводят**, уста­навливая различные присущие веществу аналитические константы ­плотность, температуру плавления, кипения, угол вращения плос­кости поляризации, частоты и интенсивность полос поглощения в УФ-, ИК-, ЯМР-, ЭПР- и ЯКР-спектрах и др. Только при совпадении нескольких констант вещества с известными можно говорить о его идентичности с образцом. Идентификацию вещества по константам обычно допол­няют проведением реакции обнаружения вещества или его состав­ных частей (реакций подлинности) и количественным определением.

Основным содержанием аналитической химии является иссле­дование физических и химических свойств веществ и определение их применимости для целей анализа. При этом важными становятся: повышение чувствительности, специфичности, полноты протекания химических реакций. Это достигается различными способами управления химическими реакциями.

**ОСНОВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ И ЗАКОНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

**ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА**

Основополагающим законом аналитической химии, как и всей химической науки, является периодический закон, открытый Д. И. Менделеевым в 1869 г. Согласно периодическому закону атомы и ионы элементов ха­рактеризуются рядом свойств, определяющих их химическое пове­дение, местоположение в аналитических классификациях и возмож­ности качественного и количественного анализа. Некоторые свойства атомов и ионов элементов, имеющие аналитическое значение:

**Заряд ядра** атома определяет местоположение элемента в периодической системе и обусловливает периодичность повторения подобной электронной структуры внешних электронных оболочек и, соответственно, химических свойств элементов. При увеличении заряда радиус атомов уменьшается по периоду вследствие увеличения сил электростатического притяжения оболочки из электронов к ядру атома.

**Заряд иона** зависит от количества электронов, отданных или принятых атомом элемента, и определяет состав соединений элемента, его кислотно-основные, окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства. Ионы металлов с малой заряд­ностью в растворах слабо притягивают анионы и находятся в виде катионов (0-3+, 1\1n2+), высокозарядные ионы *d-* и р-элементов вследствие сильного электростатического притяжения и наличия вакан­тных *d-* и р-орбиталей легко образуют координационную связь и входят в состав сложных анионов кислородных кислот (МпО4-, CгO42-). Повышение степени окисления увеличивает также акцептор­ные свойства элемента, что усиливает его окислительную способ­ность. С увеличением, заряда катиона (увеличение ковалентности связи с анионом) обычно уменьшается растворимость соединений одного и того же элемента.

Строение электронной оболочки и тип ионов существенно влияют на их свойства. Различают ионы: с заполненным 2-,8- или 18-электронным внешним слоем типа инертного газа (в ос­новном s-элементов, некоторых *р-* и d-элементов); с полной занято­стью d-орбиталей и электронным слоем 18 + 2 (ионы *р-* и некоторых d-элементов) и с частичной занятостью d-орбиталей и неза­конченным 18-электронным слоем (переходных d-элементов).

В качестве общих закономерностей следует отметить следующие:

1. катионы s1-элементов (Li+, К+, Na+) образуют хорошо растворимые в воде соединения.

2. большинство соединений катионов s2-элементов (Ва2+, Sr2+, Са2+) также растворимы в воде, за исключением сульфа­тов, карбонатов, фосфатов.

3. катионы *р-* и d-элементов с заполнен­ными 18-электронными оболочками, как правило, образуют мало­растворимые соединения, кроме того; они являются хорошими комплексообразователями (Al3+, Ag+*,* Hg2+, Cd2+, Zn2+*).*

4. катионы d-элементов с недостроенными 18-электронными оболочками являются хорошими комплексообразователями, имеют переменную сте­пень окисления и легко вступают в реакции окисления-восстановле­ния (Сг3+, Мп2+*,* Fe2+, Со2+). Все они окрашены (в виде сольватокомп­лексов).

5. неметаллы (галогены, халькогены), приобретая электрон, получают устойчивую оболочку инертного газа и выступают в ка­честве анионов. При высокой степени окисления (+5, +6), они могут образовать положительные ионы с оболочкой типа инертного газа, но эти ионы обладают выраженной способностью к комплексо­образованию с кислородом и образуют сложные комплексные ани­оны.

**Радиус иона** оказывает большое влияние на его основные или кислотные свойства. При увеличении радиуса иона основные свойства гидроксидов металлов возрастают (LiOH - KOH), у гид­ридов неметаллов происходит увеличение кислотных свойств (HF-HI). При увеличении радиуса ослабевает взаимное притяже­ние ионов металла и гидроксида, что облегчает процесс ионизации и усиливает основные свойства соединения. Аналогично при увели­чении радиуса возрастает способность галогеноводородных кислот распадаться в растворах на анионы и протоны, и сила кислот воз­растает. Радиус обусловливает способность ионов к поляризации. *Под* поляризацией понимают в данном случае *электронную поля­ризацию* - смещение электронных оболочек относительно ядра, что приводит к образованию диполей, т. е. частиц, в которых образую­тся отдельные центры тяжести отрицательных и положительных зарядов. Поляризация атомов, ионов и молекул может возникать *под* действием электрических, магнитных и других видов полей. В химических соединениях поляризация возникает под действием близко расположенных ионов, причем степень поляриза­ции связана с зарядом и радиусом как поляризуемого, так и поля­ризующего иона. Мерой поляризуемости является предложенный Н. И. Блок *ионный потенциал* - отношение величины заряда к paдиусу иона *z/r.* Чем больше это отношение, тем больше заряд и меньше радиус, ион меньше сам способен к поляризации и оказывает больший поляризующий эффект. Наоборот, уменьшенная величина *z/r* свидетельствует о возросшей способности иона к поляризации и уменьшению поляризующих свойств по отношению к другим ионам.

Степень поляризации иона определяет характер его связи с другими ионами и как следствие прочность связи. При возрастании поляризующих свойств ионов прочность связей (ковалентность) катионов с анионами (при прочих равных условиях) растет, что снижает растворимость осадков. Например, в ряду BaF2 → SrF2 → CaF2 растворимость снижается вследствие увеличения *z/r* (Ва2+ - 14,0; Sr2+ - 15,7; Са2+ - 18,9)*.*

Тип электронной оболочки влияет на поляризуемость иона. Меньшей способностью к поля­ризации обладают ионы с малой 2 или 8 -электронной оболочкой, большей - с увеличением 18- или 18 + 2-электронной оболоч­кой.

Степень поляризации ионов влияет на их способность поглощать кванты светового излучения (расщепление орбиталей), что вызывает появление окраски у соединении. Соединения s-элементов, как правило, не окрашены, у соединений *р-* и d-элементов часто появля­ется окраска вследствие сильной поляризации анионов под дейст­вием катиона (сульфиды Рb2+, Sb3+, Bi3+, Cd2+).

**Ковалентная характеристика**, или электро­сродство ионов, предложенная К. Б. Яцимирским, представляет собой разность между потенциалом ионизации *I* и теплотой гидра­тации *L* ионов при их растворении:

*К* = *I* - *L.*

**Потенциал ионизации**равен энергии, необходимой для отрыва электронов из атома при образовании иона. **Т*еплота гидратации***(сольватации) *L* описывает энергию гидратации иона. Разность потенциала ионизации и энергии гидратации характеризует спо­собность иона к образованию ковалентной связи. При образовании, например, комплексных соединений и осадков происходит сначала дегидратация иона, затем заполнение его вакантных орбиталей электронами, т. е. процесс, в некотором роде обратный гидратации и ионизации. Чем больше разность энергий ионизации и гидратации, тем сильнее развита способность ионов к ассоциации или образова­нию химических соединений.

**Ковалентная характеристика К** катионов в водных растворах связана с их отношением к сильно поляризуемым анионам, например S2-, PO43-, СгО42- и др., с которыми они могут образовать осадки. Сульфиды катионов с малым К растворимы в воде или разла­гаются до гидроксидов; катионов со средним К – нерастворимы в воде, растворимы в HCl; с большим К - нерастворимы в кислотах.

**Элекmрооmрuцаmельносmью** Х называют способность атома элемента притягивать электроны. Эта способность зависит от энергии ионизации I атома и его сродства к электрону Р:

X=1/2(I+F).

Предложено несколько шкал электроотрицательности. Наиболь­шее распространение получила шкала, разработанная Л. Полингом, который принял электроотрицательность фтора Х = 4. Значения электроотрицательностей по Полингу приведены в вашей периодической таблице. Металлы, обладающие свойствами восстановителей, имеют низкие значения электроотрицательности, причем основные свойства гидроксидов металлов увеличиваются со снижением электроотрицательности. Высокое значение электроотрицательности свидетельствует о неме­таллических свойствах элемента, его способности образовывать кислоты и сложные анионы.

**ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Большинство химико-аналитических реакций проходит в раство­рах, поэтому основным фундаментом аналитической химии явля­ется теория растворов. **Растворы** представляют собой сложные многокомпонентные системы, в которых возможны разнообразные взаимодействия между молекулами растворенных веществ и раство­рителя. Характер этих взаимодействий зависит от растворителя и природы растворенных веществ и влияет на проявление аналитических свойств растворенного вещества.

В качестве растворителей в аналитической химии применяют воду, большую группу органических и неорганических соединений. Растворители классифицируют по физическим константам. Для аналитической химии наибольшее значение имеет полярность, кислотно-основные и ионизирующие свойства растворителей.

Для характеристики полярных свойств растворителей обычно используют величину диэлектрической проницаемости ε, которая описывает влияние растворителя на взаимодействие электрических зарядов друг с другом. По этому признаку различают растворители: полярные - ε>30, обладают диссоциирующим действием, малополярные - ε =10-30, со слабым диссоциирующим действием; ε<10, не оказывают диссоциирующего действия.

Электрические свойства растворителей характеризуют также их электрические моменты диполей μ, которые описывают расстояние между противоположными зарядами в молекуле растворителя. Растворители с постоянным электрическим моментом диполя на­зывают дunoлярнымu растворителями в противоположность аполярным, т.е. лишенным постоянного электрического момента диполя.­

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| растворитель | ε (250С) | μ⋅10-30 Кл м (в бензоле) | n20 D |
| Вода  Формамид  N-етилформамид  Диметилформамид  Диметилсульфок­.сид  Сулыфолан  Димегилацетамид  Ацетонитрил  Нитробензол  Эrиленгликоль  Метанол  Эrанол  Пропанол  Бутанол  Изолропанол  Изолентанол | 78,5  109,5  182,4  36,7  48,9  44,0  37,8  37,5  34,8  37,7  32,6  24,3  20,1  17,1  18,3  14,7 | 6,0  11,4  12,7  12,7  13,0  16,0  12,7  11,7  13,1  6,7  5,3  5,7  5,7  5,7  5,7  5,7 | 1,3330  1,4475  1,4310  1,4269  1,4783  1,4817  1,4351  1,3442  1,5525  1,4318  1,3285  1,3611  1,3853  1,3992  1,3771  1,4053 |

Классификация растворителей по кислотно-основным свойствам основана на различной их способности взаимодействовать с протонами. Протонные растворители взаимодействуют с протонами и делятся на: протогенные (кислотные), образующие при ионизации протоны (H2S04, НСООН); протофильные (основные), присоеди­няющие протоны (жидкий аммиак, пиридин); амфипротонные (нейтральные), способные и отдавать и присоединять протоны (Н2О, С2Н5ОН). Апротонными называют растворители, не взаимодействую­щие с протонами (бензол, хлороформ и др.).

Классифицируют растворители также по специфическому взаимодействию с анионами и катионами. По этой классификации различают три группы растворителей:

1. Протонные растворители содержат атомы водорода, связанные с электроотрицательными атомами (-ОН, =NH) и способные к образованию водородных связей. Их диэлектрическая nроницаемость, (за исключением уксусной кислоты) обычно больше 15. К этой группе растворителей относятся вода, аммиак, спирты, карбоновые кислоты и незамещенные амиды кислот (формамид). Поскольку сольватация анионов происходит преимущественно при помощи водородных мостиков, все указанные растворители хорошо сольва­тируют анионы.

2. Дuполярные апротонные растворители обладают высокой диэ­лектрической проницаемостью (ε > 15) и большим электрическим моментом диполя (μ > 8,35.10-30 Кл.м). Они не являются донорами водорода для образования водородных связей. Важнейшие раство­рители этой группы: диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетон и др. Взаимодействие этих растворителей с ионами вызвано главным образом ион-дипольными силами, и они сольватируют катионы лучше, чем протонные растворители, но гораздо хуже последних сольватируют анионы.

3. Аполярные апротонные растворители имеют низкую диэлектри­ческую проницаемость (ε < 15) и небольшой электрический момент диполя (μ= 0-6,68 .10-30 Кл.м). Их взаимодействие с растворенным веществом невелико и обусловлено преимущественно неспецифи­ческими ориентационными, индукционными и дисперсионными силами. К этой группе относятся алифатические и ароматические углеводороды, их галогенопроизводные, третичные амины и сероуглерод.

По способности ионизировать ковалентные свя­зи различают **ионизирующие и неионизирующие растворители.** К ионизирующим растворителям относят электронодонорные раст­ворители с неподеленными электронными парами - диметилсуль­фоксид, диметилформамид, ацетон, вода, метанол, пиридин. Эти растворители растворяют ионные и ковалентные соединения и вы­зывают ионизацию растворенного вещества. К неионизирующим растворителям (без неподеленных электронных пар) относятся насыщенные углеводороды, четырех хлористый углерод, дихлорэтан и др. Ионизации вещества в них не происходит.

Растворители, образующие водородную связь, обладают опреде­ленной структурой в виде ассоциатов молекул. Структурность наиболее выражена в воде и в водных растворах. Вода имеет двух­ структурное строение и состоит из ажурного каркаса, образованного за счет водородных связей и свободных мономерных молекул. Рав­новесие между этими двумя структурами изменяется под действием температуры, давления, ионов электролита, органического раство­рителя и т. д. Структурность оказывает влияние на сольватацию и ионизацию растворенных веществ.

Механизм растворения веществ и структура растворов зависят от степени ковалентности связи в химическом соединении. Если связь полярна, то при воздействии растворителя происходит ее дальнейшая поляризация и превращение в ионную. Вещество в процессе растворения распадается на ионы, и в растворе содержатся ионы вещества. Такие растворы проводят электрический ток. В случае малополярной (ковалентной) связи под воздействием растворителя происходит отделение молекул вещества друг от друга и в раствор переходят молекулы вещества; такие растворы электри­ческой проводимостью не обладают. Поэтому различают растворы электролитов и неэлектролитов. Взаимодействие между молекулами растворенного вещества и растворителя особенно значительно в растворах электролитов. Электростатическое взаимодействие между противоположно заряженными ионами в молекуле электро­лита определяется законом Кулона:

F=q+q-**/**(r2ε), где q+,q- - величина заряда частиц; r - расстояние между ними; ε - диэлектрическая проницаемость среды.

При увеличении диэлектрической проницаемости растворители (среды) электростатическое взаимодействие ослабевает, что способ­ствует отделению ионов в кристаллической решетке вещества друг от друга и выходу их в раствор.

Энергетическое и пространственное взаимодействие между ионами растворенного вещества и растворителем приводит к тому, что каждый из ионов окружается слоем более или менее прочно связанных с ним молекул растворителя. Это явление называется **сольватацией**. Количество молекул растворителя, которое находит­ся в значительном взаимодействии с ионом или молекулой, называют **числом сольватации**. Более удаленные молекулы растворителя также влияют на растворенную частицу, так что кроме внутренней сольватации появляется дополнительно внешняя сольватация, которой сильно мешает тепловое движение.

Сольватированные ионы называют сольватокомплексами, так как в них образуется донорно-акцепторная, или координационная связь, характерная для комплексных соединений. Например, все катионы в водных растворах образуют аквакомплексы, в коорди­национной сфере которых находится определенное число молекул воды (от 4 до 7). Каждый сольва­тированный ион в растворе окружен сольватированными ионами противоположного знака, образуя разного типа ионные ассоциаты. При достаточно близком расстоянии разнозарядные ионы могут образовывать более прочный тип ионных ассоциатов - ионные пары. Ассоциация развита в растворителе с малой диэлектрической про­ницаемостью. Если растворитель имеет ε < 10, то растворимый электролит будет всегда находиться в нем в виде ионных пар. При ε > 40 электролит обычно диссоциирован частично или пол­ностью. В растворителях со средней диэлектрической проницаемостью (ε = 20-30) ионные ассоциаты существуют наряду со свобод­ными ионами. В процессе ассоциации вступают любые ионы, на­ходящиеся в растворе, поэтому принято говорить о ионной атмосфере раствора, оказывающей определенное воздействие на ход химичес­ких реакций.

Все аналитические реакции в растворах, как правило, проходят между ионами веществ, и на их протекание сильно влияют процессы сольватации, ионизации и ассоциации, характер которых меняется под действием растворителя. Если электролит образован химической связью, имеющей определенную степень ковалентности, то в раство­ре одновременно с ионами находятся и молекулы вещества. Такие электролиты называют слабыми и характеризуют их степенью иони­зации, представляющей собой долю ионизированных молекул электролита. Неионизированные молекулы растворенного вещества образуют с молекулами растворителя продукты присоединения с помощью ориентационного и индукционного взаимодействия, а также водородной связи, играющей в этих процессах большую роль. Например, органические кислоты в водных растворах образуют соединения состава RCOOH.Н2О и RCOOH. 2Н2О, Фенолы в спир­тах (в этаноле) - С6Н5ОН .С2Н5ОН. Ионизация кислот в воде про­исходит вследствие образования водородной связи между протонами кислоты и молекулой воды. Водородная связь производит перераспределение электронной плотности между анионом и протоном. Вследствие отталкивающего действия электронного облака кисло­рода воды происходит дальнейшая поляризация связи анион­ водород и ее разрыв.

Ионизация оснований происходит также вследствие образования водородной связи: водородная связь существенно определяет поведение кислот и оснований в растворах, способствует явлениям протолиза, меняет в растворе химические свойства веществ, содержащих электроотрицательные атомы.

Растворы неэлектролитов образуются за счет образования про­дуктов присоединения молекул растворителя 'к молекуле вещества. Состав продуктов присоединения зависит от природы растворяемого вещества и растворителя. Большую роль в образовании продуктов присоединения также играет водородная связь, возникающая между молекулами вещества и молекулами растворителя.

Поскольку в химико-аналитические взаимодействия вступают обычно ионизированные формы веществ, растворитель оказывает существенное влияние на характер протекания аналитических реакций. Специальная область аналитической химии - анализ в неводных средах - посвящена исследованиям аналитических ре­акций в органических растворителях.

ИОННАЯ СИЛА РАСТВОРА. АКТИВНОСТЬ ИОНОВ

Ионы, находящиеся в растворе, не способны в полной мере к химическим реакциям вследствие мешающего влияния ассоциатов и ионной атмосферы. Поэтому эффективная концентрация ионов, вступающих в реакцию, меньше их истинной концентрации в раство­ре. Для учета влияния ионной атмосферы Г. Льюис в 1901 г. ввел понятие активности ионов, которая описывает их эффективную ориентацию в растворе. Активность ионов ***а*** и истинная концен­трация связаны между собой через коэффициент активности: ***а = f·С***

Активность ионов меньше их истинной концентрации, а при разбавлении их значения сближаются.

Ионную атмосферу измеряют ионной силой раствора I, которая равна полусумме произведений концентраций, присутствующих в растворе ионов, на квадраты их зарядов ***z· f***.

**Закон действующих масс.**

Еще один из основополагающих законов аналитической химии. Он описывает зависимость между концентрациями реагирующих веществ и скоростью химической реакции. По величине константы реакции можно сделать вывод о преобладании прямой или обратной реакции. При К больше 1 – преобладает прямая реакция, при К меньше 1 – обратная.

**Кислоты и основания в аналитической химии.**

В этом разделе нам необходимо вспомнить те теории кислот и оснований которые мы изучали ранее:

1 Теория Аррениуса (основания – дающие ОН группу, кислоты – Н+)

2 Теория Бренстеда и Лоури (основания – принимающие (акцепторы) Н+ группу, кислоты дающие (доноры) – ионов Н+)

3 Теория Льюиса (основания – дающие (доноры) пару электронов, кислоты принимающие пару электронов (акцепторы)).

4 Новая теория Усановича дает обобщенное понятие (основания – отдающие анионы или электроны, которые соединяются с катионами, кислоты выделяют катионы и взаимодействуют с анионами или электронами).

Мы с вами ранее изучили понятие водородный показатель рН+рОН=14. С помощью данного показателя определяют реакцию среды в растворах.

Для определения рН имеются два методы: инструментальный и химический. Наиболее простой и знакомый вам это химический. Измерение рН с помощью индикаторы. Индикаторы представляют собой органические кислоты или основания, которые в растворе ионизируются по уравнениям:

HInd (кислота)→ H+ + Ind- H+ + Ind (основание) → Hind+

Причем ионизированная и неионизированная форма индикаторы имеет различную окраску. У каждого индикатора имеется свой диапазон значений рН. И чем точнее пообобран индикатор, и уже его диапазон, тем точнее измерение рН.

Инструментальный метод основан на измерении рН с помощью специально сконструированного прибора – рН-метра.

**Сила кислот и оснований. Константы кислотности и основности.**

Различные кислоты и основания отличаются по степени ионизации.

НА+ Н2О⇔ Н3О+ + А- В + Н2О⇔ ОН - + ВН+

Константы данных процессов для кислоты – константа кислотности Ка, для основания – константа основности Кв. По значению константы мы можем определить силу кислоты или основания. Чем больше значение К \_и меньше значение рК), тем сильнее кислота или основание. Кислотные свойства веществ снижаются в кислотном растворителе, основные возрастают. При увеличении основности растворителя происходит увеличение кислотности веществ. Значения этих величин вы можете найти в справочниках. Вычисление данных констант осуществляется таким образом:

В растворах сильных кислот [H+] = Са ; рН = - lg Са.

Уравнение справедливо до значения концентрации 10-6моль/л. В более разбавленных системах [H+] = (Са +  )/2.

В растворах сильных оснований [ОH-] = Св ; рН =14 - рОН. Уравнение справедливо до значения концентрации 10-6моль/л. В более разбавленных системах [ОH-] = (Св +  )/2.

В растворах слабых кислот [H+] = ; рН = 1/2рКа - 1/2 lg Са.

В растворах слабых оснований [ОH-]=; рН=14-1/2рКв +1/2lgСв.

Многопротонные кислоты ионизируются в несколько ступеней, но первая ступень является определяющей (лимитирующей) и поэтому при расчете рН учитывается лишь константа ионизации первой ступени.

[H+] = ; рН = 1/2рКа - 1/2 lg Са.

**Равновесие в реакциях сольволиза.**

Сольволизом называют взаимодействие растворенных веществ и растворителя, приводящее к нарушению равновесия растворителя. В случае воды – это гидролиз, уксусной кислоты – ацетолиз и т.д. При сольволизе обычно происходит изменение реакции среды. Равновесие реакции характеризуется константой сольволиза Кs ( для воды (Кг)).

Расчет данной константы для соли слабой кислоты Кг= КW/Ка.

Расчет данной константы для соли слабого основания Кг= КW/Кв

Расчет данной константы для соли слабой кислоты и слабого основания Кг= КW/Ка·Кв.

Способность солей вступать в данные реакции описывается степенью сольволиза hs (для воды hs) равной отношению концентрации сольволизированной части к ее общей концентрации: hг= Сs/Со.

Чем меньше константа ионизации слабого электролита, образующегося при сольволизе, тем выше степень сольволиза. Связь константы и степени сольволиза (гидролиза) осуществляется по закону разбавления Оствальда: hs = .

Расчет рН для соли слабой кислоты и сильного основания:

[Н+]=; рН = 1/2рКW + 1/2рКа + 1/2 lg СS.

Расчет рН для соли сильной кислоты и слабого основания:

[Н+]=; рН = 1/2рКW – 1/2рКВ – 1/2 lg СS.

Расчет рН для соли слабой кислоты и слабого основания:

[Н+]=; рН = 1/2рКW + 1/2рКа – 1/2 lg КВ.

**Буферные растворы. Состав буферов I и II-го типа. Уравнение Гендерсона-Хассельбаха для буферов I и II-го типа. Расчеты рН буферных растворов, оптимального соотношения компонентов, буферной емкости.**

Буферная система – это равновесная система, способная поддерживать примерно на постоянном уровне какой-либо параметр при определенных внешних воздействиях.

Кислотно-основными буферными растворами называются растворы, величина рН которых мало изменяется при добавлении к ним сильных кислот или щелочей, а также при разбавлении.

По составу буферные растворы можно разделить на два типа. Они обычно состоят из двух компонентов – слабой кислоты и ее соли (кислотный буфер – I тип) или слабого основания и его соли (основной буфер – II тип).

Растворы, содержащие слабую кислоту и ее соль. Примером кислотного буфера может служить ацетатный буферный раствор, содержащий смесь уксусной кислоты и ацетата натрия (CH3COOH + CH3COONa). При добавлении к такому раствору кислоты она взаимодействует с солью и вытесняет эквивалентное количество слабой кислоты:

CH3COONa + HCl CH3COOH + NaCl

В растворе вместо сильной кислоты образуется слабая, и поэтому величина рН уменьшается незначительно.

Если к этому буферному раствору добавить щелочь, она нейтрализуется слабой кислотой, и в растворе образуется эквивалентное количество соли:

CH3COOH + NaOH CH3COONa + H2O

В результате рН почти не увеличивается.

Для расчета рН в буферном растворе на примере ацетатного буфера рассмотрим процессы, в нем протекающие, и их влияние друг на друга.

Ацетат натрия практически полностью диссоциирует на ионы, ацетат-ион подвергается гидролизу, как ион слабой кислоты:

CH3COONa Na+ + CH3COO-

CH3COO- + НОН CH3COOH + ОН-

Уксусная кислота, также входящая в буфер, диссоциирует лишь в незначительной степени:

CH3COOH CH3COO- + H+

Слабая диссоциация CH3COOH еще более подавляется в присутствии CH3COONa, поэтому концентрацию недиссоциированной уксусной кислоты принимаем практически равной ее начальной концентрации:

[CH3COOH] = Ck.

С другой стороны, гидролиз соли также подавлен наличием в растворе кислоты. Поэтому можно считать, что концентрация ацетат-ионов в буферной смеси практически равна исходной концентрации соли без учета концентрации ацетат-ионов, образующихся в результате диссоциации кислоты:

[CH3COO-] = Cс.

Согласно закону действующих масс, равновесие между продуктами диссоциации уксусной кислоты и недиссоциированными молекулами подчиняется уравнению

Ка = [H+][CH3COO-] / [CH3COOH]

Подставив общую концентрацию кислоты и соли в уравнение константы диссоциации, получим:

[H+] = Ка ⋅ Ск / Сс

рН = рКа + lg (Сс/Ск).

Это уравнение называют уравнением буферного раствора (уравнением Гендерсона – Хассельбаха).

Растворы, содержащие слабое основание и его соль. Примером может служить аммонийный буферный раствор, содержащий аммиак и хлорид аммония (NH3 + NH4Cl). При добавлении к этой смеси сильной кислоты она будет нейтрализована присутствующим основанием:

NH3 + HCl NH4Cl.

Если же к этому раствору добавить щелочь, то она взаимодействует с солью и в результате вместо сильного основания в растворе образуется эквивалентное количество слабого основания:

NH4Cl + NaOH NH3 + H2O + NaCl.

В итоге величина рН в обоих случаях меняется незначительно. Концентрация гидроксильных ионов и рН в растворах основных буферов вычисляются по формулам, которые выводятся аналогично формулам кислотного буфера:

[ОH-] = Кb ⋅ Сосн / Сс

рОН = рКb - lg (Сосн/Сс)

рН = 14 - рКb + lg (Сосн/Сс).

Количественной мерой устойчивости буферных систем является буферная емкость. Буферной емкостью (В) называется количество сильной кислоты или сильного основания, которое нужно прибавить к одному литру буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу. Она выражается в моль/л и определяется по формуле:

В = (С⋅V) / (ΔpH⋅VБ),

где В – буферная емкость; С – концентрация сильной кислоты или сильного основания (моль/л); V – объем добавленного сильного электролита (л); VБ – объем буферного раствора (л); ΔpH – изменение рН.

Наибольшая величина буферной емкости буферной смеси достигается при равенстве концентраций обоих компонентов, когда рН = рК. Поэтому применение любой буферной смеси ограничено определенной областью рН (областью буферирования), а именно:

рН = рК ± 1.

Следовательно, при использовании кислотных буферных растворов для обеспечения наибольшей буферной емкости надо выбирать такие кислоты, у которых значения рК наиболее близко к заданному значению рН. При работе с основными буферными растворами нужно сравнивать требуемое значение рН с величиной «14-рКb».

Биологические жидкости характеризуются определенной величиной рН, отклонения от которой ограничены. Сохранение постоянства кислотности жидких сред имеет для жизнедеятельности человеческого организма первостепенное значение, потому что, во-первых, ионы водорода оказывают каталитическое действие на многие биохимические превращения; во-вторых, ферменты и гормоны проявляют биологическую активность только в строго определенном интервале значений рН; в-третьих, даже небольшие изменения концентрации ионов водорода в крови и межтканевых жидкостях ощутимо влияют на величину осмотического давления в этих жидкостях. Решающую роль в регулировании рН играют буферные системы. Из буферных систем организма наибольшей емкостью характеризуются буферные системы крови, которые неравномерно распределены между эритроцитами и плазмой крови. И в плазме, и в эритроцитах находятся гидрокарбонатная (бикарбонатная) буферная система и буферные пары неорганических фосфатов. Только в плазме локализуется буферная система плазменных белков (альбуминов, глобулинов и др.). Гемоглобиновая буферная система и буферные пары органических фосфатов находятся в эритроцитах.Из кишечника и тканей в кровь при обмене веществ постоянно поступают различные кислоты (угольная, молочная, масляная и др.) и в меньшей степени основания (аммиак, креатин). В организме человека в спокойном состоянии ежесуточно образуется количество кислоты, эквивалентное ≈ 2,5 л концентрированной соляной кислоты. Тем не менее, благодаря наличию вышеперечисленных буферных систем, рН крови остается постоянным (7,4 ± 0,04).

**Равновесные состояния в растворах амфолитов.**

Амфолиты – вещества , способные вести себя как кислота и как основание в зависимости от условий. Это например, вода, этанол, гидроксиды некоторых металлов (алюминия, цинка, хрома (III) и др.), анионы кислых солей (гидросульфат, гидрокарбонат и др.). Амфолит может ионизироваться и по кислотному и по основному типу. Для аналитической химии имеет значение расчет рН амфолитов в изоэлектрической точке – при равенстве процессов ионизации по кислотному и основному типу.

[Н+]=; рН = 1/2рКа + 1/2рКW – 1/2 lg КВ.

**Реакции комплексообразования в аналитической химии.**

Комплексными называют сложные молекулярные или ионные соединения, образующиеся путем присоединения к атому или иону металла или неметалла нейтральных молекул или других ионов. Состав, классификацию комплексных соединений мы изучали с вами подробно в курсе общей химии. Комплексные соединения обладают рядом ценных для анализа свойств:

1. ионы комплексообразователя и лигандов, находясь в составе комплекса, практически отсутствуют в растворе в свободном виде и не всегда обнаруживаются химическими реакциями. Свойства простых ионов изменяются при введении их в состав внутренней сферы, что широко используется для разделения и маскирования ионов в процессе анализа.
2. Комплексные соединения часто обладают характерными окрасками, что используется в реакциях обнаружения и количественного фотометрического определения веществ.
3. Многие реакции комплексообразования проходят количественно, что применимо в количественном анализе.
4. Данные реакции избирательны и позволяют проводить анализ сложных смесей без их разделения.

Реакции образования характеризуются константами равновесия ли константами устойчивости комплексного соединения. Обычно образование комплексного соединения происходит в несколько ступеней, каждая из которых характеризуется свой константой устойчивости.

AgCl + NH3→ [Ag(NH3)]Сl

[Ag(NH3)]Сl + NH3→ [Ag(NH3)2]Сl

К1= [[Ag(NH3)2]Сl] / [AgСl] [(NH3)]

К2= [[Ag(NH3)2]Сl] / [[Ag(NH3)]Сl] [(NH3)]

βC= [[Ag(NH3)2]Сl] / [AgСl] [(NH3)2] – общая константа устойчивости.

Общая константа устойчивости связана со ступенчатыми соотношением βC= К1К2. При переходе от концентрационных констант к термодинамическим константам, в формулы вместо концентраций подставляют активности ионов или молекул.

В аналитической химии часто вместо константы устойчивости применяют константу нестойкости: Кнест. = 1/куст.

Возможность и полнота комплексообразования зависит от многих факторов: рН, концентрации реагента, конкурирующих реакций.

Для учета рН используйте условные константы устойчивости β′C, в которые введены значения коэффициента активности.

**Применение неорганических комплексов.**

Обнаружение веществ часто осуществляют по появлению или изменению окраски вещества. Например, железо III обнаруживают по реакции образования с тиоцианатом аммония комплексного соединения Fe[(SCN)3], имеющего красный цвет, Сu2+ - аммиаката меди синего цвета и т. д.

Образование комплексных соединений широко используют в количественном *анализе* многих катионов. Существует специальный метод объемного анализа - меркуриметрия, основанный на реак­ции образования комплексных соединений Hg2+. Комплексные сое­динения используются также для устранения мешающего влияния некоторых ионов *(маскирование).* Например, железо (ПI)-ион, ме­шающий обнаружению ряда катионов, маскируют, связывая его в комплекс с фторид-ионами [FeF6]3+. Комплексные соединения часто применяют для изменениякислотно-основных и окислительно-­восстановительных свойствкатионов и анионов. При связывании слабых кислот в комплекс их сила увеличивается вследствие ослаб­ления связи аниона с водород-ионами. Например, кислотные свой­ства щавелевой кислоты увеличиваются в присутствии магний­ ионов, так как образующийся комплекс H2[Mg(C204)2] обладает как кислота большей силой. Аналогично возрастает сила борной кислоты при ее связывании в комплекс с глицерином, маннитом и др.

Комплексообразование широко используется в анализе для *пере­вода* малорастворимых соединений в *раствор u разделения ионов.* Например, осадок HgI2 растворяется в избытке раствора KI, обра­зуя комплекс K2[НgI4], AgCl растворяется в растворах NНз с обра­зованием аммиаката, что используют для отделения Ag+ от других.

Комплексообразование широко применяют в экстракционном *концентрировании* и *разделении* веществ, где применяют способ­ность нейтральных комплексов переходить из воды в органический растворитель, не смешивающийся с водой. Например, многие ка­тионы экстрагируются из воды в хлороформ в виде комплексовс SCN-, Cl-, Вг- и др. Наибольшее аналитическое значение имеют следующие виды неорганических комплексов.

А м м и а к а т ы образуют, в основном, ионы d-элементов. Ионы степени окисления + 1 с координационным числом 2 (Ag+, Сu+) образуют диамминовые комплексы, степени окисления +2 и +3 - тетраамминовые (Сu2+, Zn2+, Cd2+, Ni2+) и гексаамминовые (Сг3+, Со2+, СоЗ+). Образование координационной связи в аммиакатах происходит за счет неподеленной электронной пары атома азота. Устойчивость аммиакатов возрастает с увеличением заряда комплек­сообразователя и уменьшением его радиуса. Аммиакаты катионов d-элементов с не полностью завершенными d-орбиталями (d1 – d9) окрашены вследствие расщепления d-орбиталей комплексообразо­вателя под действием поля лигандов - молекул аммиака. Реакцию образования аммиакатов используют для обнаружения Си2+, Со2+.

Хорошая растворимость аммиакатов d-элементов позволила выде­лить в кислотно-основной классификации отдельную (VI) группу катионов. Образование аммиакатов часто используют для раство­рения осадков соединений серебра, магния, цинка, меди, кобальта, ртути с целью их отделения от других катионов.

А ц и д о к о м п л е к с ы с галоген-, цианид-, тиоцианат­нонами образуют катионы d-элементов и некоторых s2- и р-элементов(Аl3+, Sb5+, Ве2+). Большинство ацидокомплексов относится к гекса­ацидному (катионы со степенью окисления +3 и +4) и тетраацйд­ному типу (степень окисления катионов +2 и +3). Катионы со степенью окисления + 1 образуют диацидные комплексы. Из аци­докомплексов большое значение имеют K4[Fe(CN)6] и К3[Fe(CN)6], применяемые для обнаружения Fe2+, Fe3+, Zn2+, Сu2+; Nа3[Со(NО2)6] и Nа2Рb[Сu(NО2)6], используемые для обнаружения К+; K2[HgI4], с помощью которого обнаруживают аммиак и ряд других.

Ацидокомплексы широко используются также для маскирования ионов (фторидные и фосфатные комплексы). Многие ацидокомплексы обладают характерным цветом, на чем основано обнаружение, например, Со2+, Fe3+ (образование окрашенных тиоцианатных комплексов).

Изо- и г е т е р о п о л и к и с л о т ы образуются, в основ­ном, кислородными кислотами хрома, фосфора, мышьяка, молиб­дена, вольфрама. Их образование часто сопровождается появлением характерных окрасок, осадков, что используется в анализе.

Наибольшее значение из изополикислот имеют соединения изополикислоты хрома - дихромовой К2Сr2О7, трихромовой К3Сr3О10 с ха­рактерной желто-оранжевой окраской. По их образованию при оки­слении обнаруживают Сг3+; К2Сr2О7 широко используется как окис­литель при качественном и количественном анализе. Соль изопо­ликислоты бора - тетраборат натрия Na2B4О7 применяют как стандартное вещество в количественном и как реагент (при обра­зовании перлов) в качественном анализе.

Из гетерополикислот важными для целей анализа явля­ются фосфорномолибденовая Н3[РО4(МоО3)12].nН2О; фосфорно­вольфрамовая Н3[РО4WО3)12] . nН2О и ряд других, по образованию которых обнаруживают фосфор и другие элементы.

*Полuсульфuды* имеют большое аналитическое значение как реа­генты при обнаружении катионов р-элементов. На их раствори­мости основана сульфидная классификация катионов.

**Окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии.**

Многие методы химического анализа основаны на окислительно-восстановительных реакциях, в которых происходит взаимодействие веществ, сопровождающееся передачей электронов.

Уравнение окислительно-восстановительной полуреакции

Ок + nе → Вос; можно описать константой равновесия К= .

В уравнении константы [е] характеризует электронную активность окисленной формы: ее способность присоединять электроны. В аналитической химии получает распространение (аналогично шкале рН) шкала показателей электронной активности ре, равных обратным логарифмам электронной активности: ре = -lg[е]. При преобразовании данного уравнения мы получает уравнение Нернста – Петерса Е=Е0+. Из этого уравнения после преобразований рК=-, К=. Направление и полноту протекания окислительно-восстановительных реакций легко определить рассчитав константу ее равновесия. Если она больше единицы, то реакция протекает в направлении образования продуктов, при константе, меньшей единицы реакция протекает в сторону образования исходных веществ. На механизм окислительно-восстановительных реакций оказывают состояние окислителя и восстановителя, рН, растворитель, температура, катализатор, наличие побочных реакций.

В аналитической химии для проведения окислительно-восстановительных реакций применяют ряд окислителей и восстановителей.

Из окислителей к наиболее употребительным относятся перманганат калия, хромат и дихромат калия, пероксид водорода, диоксид свинца, иод, бромат калия и ряд др.

Перманганат калия КМnО4 - темно-пурпурный кристаллический порошок, в растворах имеет красно-фиолетовый цвет. Является одним из самых сильных окислителей. Механизм восстановления перманганата калия меняется в различной среде. В сильнокислой среде (рН < 7) МnО4-ионы восстанавливаются, как правило, до Мn2+, в нейтральной или слабощелочной среде восстановленье за­вершается переходом в МпО2, в щелочной среде образуется МnО42-. Перманганат калия обычно применяют для окисления веществ в присутствии серной кислоты. В водных растворах перманганат калия неустойчив и разла­гается, так как его редокс-потенциал больше редокс-потенциала воды. Поэтому его растворы готовят на непродолжительное время. Перманганат калия применяется для количественного определения восстановителей - солей железа (II), пероксида водорода, сульфи­тов, нитритов, щавелевой кислоты, хлоридов, иодидов И др. Основ­ным условием его применения является более низкий (на 0,4­- 0,6 В) потенциал восстановителя.

Хромат и дихромат калия K2CrО4 и K2Cr2О7 относятся к числу часто используемых окислителей. Хроматы в растворах имеют желтую окраску, дихроматы - оранжевую. В кислой среде хро­маты переходят в дихроматы, в щелочной - наоборот. Константа равновесия системы хромат - дихромат связана с рН: при рН 7 в растворе преимущественно находятся дихромат-ионы, снижение рН при­водит к возрастанию их количества, увеличение рН - к уменьше­нию. В связи с таким сильным влиянием рН механизм реющий и редокс-потенциап солеи хромовых кислот изменяются в кислой и щелочной среде:

(рН<7) Сг2О7-2+14Н++6е→2Сг3++7Н2О; Eo=+1,33 В

(рН = 7) СгО4-2 + 2Н+ + 3е- → СгО33- + Н2О; Eo = +0,36 В

(рН > 7) СгО4-2+4Н2О+3е-→Сг(ОН)3+5ОН-; Eo =-0,13 В

С возрастанием кислотности раствора окислительные свойства хро­матов повышаются. Поэтому реакции окисления с помощью xpoматов проводят в кислой среде (в присутствии H2S04). Хроматы используются для количественного определения солей железа (II), сульфитов, галогенидов, пероксида водорода и других восстанови­телей с потенциалом, меньшим на 0,3-0,6 В, чем потенциал дихро­мат-ионов.

Азотная кислота - один из сильных окислителей, способных окислять большинство металлов и неметаллов. В зависимости от рН, концентрации, типа восстановителя нитрат-ион принимает различное количество электронов и восстанавливается по-разному:

(рН < 7) NO3- + 4Н+ + 3е- →N02 (г) + 2Н­2­О; ЕО = +0,96 В

(рН=7) NO3-+2Н++3е-→N02-+Н2О; ЕО=+0,83 В

(рН>7) NO3-+ Н­2­О +3е-→N02-+2ОН-; ЕО=+0,01 В

Механизм окислительной реакции и глубина восстановления нитрат-ионов также может измениться в зависимости от силы вос­становителя. Сильные восстановители, имеющие редокс-потенциал, значительно ниже нуля (кальций, магний), восстанавливают кон­центрированную азотную кислоту до N2O, разбавленную до NН3, средней силы (железо, никель) восстанавливают разбавлен­ную азотную кислоту до NO.

Азотная кислота используется в анализе для растворения ме­таллов, сплавов, трудно растворимых солей типа сульфидов (кроме HgS). Благородные металлы (золото, платина) азотной кислотой не окисляются и не растворяются в ней. Для их растворения исполь­зуют «царскую водку»\* - смесь трех объемов концентрированной хлорводородной кислоты и одного объема концентрированной азот­ной кислоты. При их взаимодействии образуются атомарный хлор и нитрозилхлорид, окисляющие и растворяющие при этом благо­родные металлы и некоторые сульфиды:

Пероксид водорода Н202 - менее сильный окислитель и способен окисляться под действием окислителей с более высоким редокс­потенциалом. Его относят к редокс-амфотерным соединениям, про­являющим окисляющие и восстанавливающие свойства. Вследствие редокс-амфотерности пероксид водорода может также диспропор­ционировать. Редокс-потенциал пероксида водорода и механизм реакции могут меняться в зависимости от рН и типа взаимодейст­вующего вещества:

**Пероксид водорода** применяют в качественном анализе для окис­ления и обнаружения некоторых ионов (Cr3+, Мn2+).

**Галогены** - хлор, бром, иод широко используются в виде хлор­ной, бромной воды и раствора иода для обнаружения и определе­ния многих веществ. При взаимодействии с восстановителями их молекулы приобретают по два электрона, превращаясь в гапогенид­ионы. Благодаря боль­шой разнице в редокс-потенциалах хлорная вода как более силь­ный окислитель применяется для окисления бромидов и иодидов до элементного состояния и их обнаружения. Раствор иода (в виде комплексного иона [I3]-) - часто употребляемый реагент в количе­ственном анализе.

**Металло-ионы в высшей степени окисления** - олово (IV), же­лезо (III), церий (IV), нитрит натрия и другие окислители – обычно используются для избирательного окисления отдельных восстановителей. Например, нитрит натрия избирательно окисляет иодид­-ионы до иода, что используют в анализе.

**Из восстановителей** большое значение в аналитиче­ской химии имеют водород и металлы (цинк, железо, алюминий),ионы неметаллов со степенью окиспения -1 и -2 (хлориды, иодиды, бромиды, сульфиды), некоторые ионы с промежуточной степенью окисления (сульфит-, нитрит-, тиосульфат-ионы), ионы металлов с низшей степенью окисления (Sn2+, Fe2+, СrЗ+). Термин появился благодаря способности смеси растворять «царя» метал­лов - золото.

Водород применяют как восстановитель в атомарном виде (в мо­мент выделения), так как его молекулы Н2 малоактивны. Атомарный водород получают взаимодействием цинка или железа с сильными кислотами. Он обладает выраженными вос­становительными свойствами, способен восста­навливать ионы металлов, имеющие большой редокс-потенциал, взаимодействовать с окислителями. Атомарный водород применяют иногда в качественном анализе для восстановления металлов и не­ металлов.

Металл-ионы с низшей степенью окисления - Fe2+, Sn2+и ряд других - приме­няют для избирательного восстановления ряда веществ. Напри­мер, Sn2+ восстанавливает ВiЗ+ и Hg2+ до металлического состояния, что используется для его обнаружения.

Анионы со средней степенью окисления N02-, SO32- также используются для избирательного восстановления многих веществ. Например, SO32-­ способен восстанавливать иод и бром. С помощью этой реакции про­водят их обнаружение.

**Гетерогенные процессы в аналитической химии.**

**Гетерогенные процессы и межфазное равновесие.**

Гетерогенными называются химические и физико-химические процессы, которые происходят в системах, состоящих из нескольких фаз. Важнейшие гетерогенные процессы, широко применяемые в аналитической химии для выделе­ния веществ, их разделения и проведения аналитических реакций: выделение и растворение осадков, адсорбция, жидкостная экстракция, экстрагирование из твердых тел, аналитическая перегонка.

**ОБРАЗОВАНИЕ ОСАДКОВ**

Одним из основных аналитических эффектов химических реакций является появление осадков. Осадки, особенно если они окра­шены, легко фиксируются визуально. Осаждение позволяет разде­лять вещества. Процесс осаждения может быть охарактеризован количественно.

Малая растворимость веществ и их способность выпадать в оса­док, тесно связана со свойствами элементов, образующих осадок. У ионов с одинаковой зарядностью растворимость их соединений снижается по мере увеличения радиуса иона и уменьшения электро­статической характеристики (z2/r). Это связано с увеличением по­ляризуемости катиона и возрастанием степени ковалентности связи. Например, в ряду сульфатов кальция, стронция и бария раствори­мость уменьшается параллельно с увеличением радиуса и уменьше­нием z2 /r:

Сульфаты. . . . . . . . . CaSO4 SrSO4 BaSO4

Радиус иона, нм . . . . .0,104 0,120 0.138

z/r 38,5 33,3 29,0

Раств-сть, моль/дм3 4,74 10-3 7,27. 10-4 1,02. 10-5

Закономерности наблюдаются, в основном, по группам соединений - для сульфидов, галогенидов, селенидов и других солей при условии аналогии электронных оболочек ионов. При изменении энергетических характеристик ионов и порядка заполнения орбиталей характер закономерностей усложняется.

При возрастании степени окисления элемента растворимость его соединений часто понижается. Например, подобную закономер­ность можно отметить для гидроксидов железа (II) (Р = 1,05.10-5 моль/дм3) и железа (III)(P- 1,8.10-9моль/дм3). В тоже время растворимость многих соединений с увеличением степени окисления часто возрастает в связи с изменением химических свойств ионов.

Осадки легче образуются при взаимодействии катионов с анионами, имеющими большой радиус и легко поляризующимися. В част­ности, большинство осадков образуют крупные анионы кислород­ных кислот р-элементов: СО32- PO43-, SiО32- и др. Легкая поляризуемость аниона связана с увеличением ковалентности связи. В зависимости от формы размера частиц осадки разделяют на **кристаллические** и **аморфные**. Свойства осадков определяются их химическим составом и гранулометрическuмu характеристиками - размером и формой частиц осадка. От гранулометрической характеристики зависит скорость осаждения и созревания осадка и скорость фильтрации – отделения осадка от маточного раствора.

Процесс осаждения кристаллических осадков складывается из образования центров кристаллизации и наращивания массы кри­сталлов. Центры кристаллизации включают от 10 до 100 молекул, соединенных в кристаллической решетке. Так как частицы (ионы), из которых образуется осадок, сольватированы молекулами раство­рителя, образование центров кристаллизации возможно только при частичной или полной **десольватации** частиц и их ассоциации (агрегации), которые легче всего проходят на границах раздела фаз ­на поверхности посторонних частиц, стекла, т. е. в местах разрыва сплошности жидкой фазы. Для ускорения и облегчения кристалли­зации в раствор вносят затравку - небольшое количество частиц осадка или потирают стекло палочкой. При этом от стекла отделяются мелкие частицы, которые создают межфазную поверхность.

Важную роль при осаждении играет количество образовавшихся центров кристаллизации. Если их много, образуется много мелких кристаллов, если мало, кристаллы вырастают в небольшом количестве, но крупные.

Быстрое сли­вание растворов приводит к возникновению обширной зоны неста­бильности и к образованию многих центров кристаллизации. Осадок получается мелкокристаллическим.

На процесс образования осадков существенное влияние оказы­вают многие факторы. Повышение **температуры** увеличивает раст­воримость веществ, что приводит к увеличению размера кристаллов. Поэтому кристаллические осадки рекомендуется получать из подо­гретых растворов. При постепен­ном охлаждении такого подогретого раствора происходит постепенное наращивание массы кристаллов.

**Концентрация** растворов реа­гирующих веществ при получении кристаллических осадков не дол­жна быть высокой и слишком ма­лой. Потому что это может привести к образованию большого количества центров кри­сталлизации и получению мелко­кристаллического осадка. Напри­мер, осадок сульфата бария полу­чают, сливая растворы реагентов (соли бария и серной кислоты) примерно 1 М концентрации, при ее повышении размер частиц уменьшается. При слишком малой концентрации реагентов концентрация продукта реакции может не получить осадок вообще.

Вещества с повышенной растворимостью образуют крупнокри­сталлические осадки (например, сульфат кальция). Малая растворимость веществ приводит к образованию мелкокристаллических или даже аморфных осадков (сульфиды металлов).

Время формирования (отстаивания) осадка (созревание) при уве­личении приводит к растворению мелких кристаллов и наращива­нию за их счет крупных. Чем меньше кристаллы, тем выше их растворимость, поэтому они растворяются в первую очередь. Иногда для ускорения созревания осадок вместе с маточным раствором по­догревают. При нагревании мелкие кристаллы растворяются бы­стрее и, при последующем охлаждении, растворившаяся масса ве­щества осядет на крупные кристаллы.

Рассмотренные закономерности касались крупнокристалличе­ских осадков. Порядок получения аморфных осадков принципи­ально отличается от описанного выше, что связано с явлением кол­лоидообразования. Аморфные осадки с целью предупреждения образования коллоидного раствора рекомендуется быстро осаждать из возможно более концентрированных пересыщенных растворов и фильтровать без последующего отстаивания.

**ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ**

При образовании в растворе осадка труднорастворимого силь­ного электролита между осадком и раствором устанавливается хи­мическое равновесие. Небольшая часть молекул вещества посто­янно переходит из осадка в раствор, распадаясь на ионы. При этом одновременно из раствора в осадок переходят другие аналогичные молекулы. Эти равновесные процессы характеризуют константой образования осадка. Например, осадок сульфата свинца находится в равновесном состоянии с раствором:

PbS04 (т) ~ Рb2+ +SO42-­

если принять концентрацию осадка постоянной, концентрационной константой равновесия (ионизации осадка), называемой концентрационным произведением растворимости ПРС:

ПРс=[А] [В].

Часто в аналитической химии для упрощения расчетов используют обратный логарифм произведения растворимости - показатель про­изведения растворимости рПР = -]g ПР.

Произведение растворимости - важнейшая аналитическая кон­станта, характеризующая основную закономерность равновесного состояния в системе осадок - раствор: в растворе над осадком произведением концентраций ионов является величиной постоянной при данных условиях (температура, растворитель).

В присутствии посторонних электролитов в растворе создается определенная ионная сила, и в выражение произведения растворимости следует подставить активности ионов. При этом получается термодинамическое произведение растворимости, равное произве­дению активностей ионов:

ПР = аа ав.

Иногда в аналитической химии вместо произведения раствори­мости используют константу образования осадка: β = 1/ПР. Правило произведения растворимости применимо лишь к электролитам, растворимость которых в воде не превышает 10-2 моль/дм3. Значение ПР (и рПР) зависит от природы вещества, температурных условий, замены одного растворителя на другой.

Под **растворимостью** понимают способность ве­ществ образовывать гомогенную систему с растворителем. Растворимость осад­ков - важная величина, позволяющая определить концентрацию вещества в насыщенном растворе, рассчитать возможность образо­вания осадка при данной его концентрации.

1. Если в растворе произведение концентраций ионов или ион­ное произведение ИП, образующих осадок, меньше произведения растворимости (ИП < ПР), раствор ненасыщен, и осадок не образуется молекулы осадка сразу же распадаются на ионы, так как их концентрация ниже равновесной. Система стремится к равно­весию, и осадок не выпадает.

2. Если ионное произведение ИП больше произведения растворимости (ИП > ПР), раствор пересыщен, и осадок образуется. Обра­зование осадка будет продолжаться до наступления равенства ИП = ПР и превращения раствора из пересыщенного в насыщен­ный. Тогда наступает равновесие, и дальнейшее образование осадка прекращается.

3. При равенстве ИП = ПР раствор насыщен, в нем наступает подвижное равновесие, и осадок не выпадает.

**Соосаждение в химическом анализе.**

Это явление совместного осаждения нескольких веществ – осаждаемого, соосаждаемого веществ. Различают поверхностное и внутреннее соосаждение. Поверхностное происходит за счет сил адсорбции вещества на поверхности осадка (галогениды серебра). Внутренне соосаждение происходит вследствие захвата кристаллами осадка части маточного раствора, пыли (изоморфное соосаждение).

**Сорбционные процессы в аналитической химии.**

Это процессы поглощения веществ твердыми веществами или растворами (сорбентами). Различают адсорбцию и абсорбцию. Адсорбция – поглощение веществ поверхностью тела. Абсорбция – поглощение веществ всем объемом раствора. Также различают молекулярную сорбцию (без химического взаимодействия) и хемосорбцию (происходит химическая реакция).

Константа равновесия процессов сорбции – константа распределения вещества между раствором и сорбентом:

Кр = , где Мс – концентрация адсорбированного вещества, выраженная его массой на единицу массы адсорбента; V – концентрация (объем) растворителя: Мр – концентрация растворенного вещества; m – концентрация (масса) адсорбента.

**Экстракция в химическом анализе.**

Экстракцией называется процесс избирательного растворения отдельных компонентов смеси веществ в каком-либо растворителе. Характеристикой равновесия процесса является коэффициент распределения – это отношение концентраций (или активностей) вещества в органической фазе к его концентрации в водной фазе:

Ет = Со/Св.

Чем больше значение Е (Е>1), тем больше вещества из водной фазы переходит в органическую и, наоборот.

**Аналитическая перегонка.**

Или дистилляция – это процесс, основанный на испарении летучих компонентов, что позволяет провести их отделение.

**Концентрирование веществ.**

Приемы увеличения концентрации определяемого вещества – выпаривание, сублимацию, озоление, кристаллизация, избирательная адсорбция, соосаждение.

**Качественный анализ**

**Методы качественного анализа.**

Основная задача качественного анализа - обнаружение атомов, ионов, молекул, находящихся в исследуемом материале. Обнаруживают вещества с помощью химических реакций или по физическим аналитическим свойствам. В соответствии с этим различают *химические* и *физические* методы качественного анализа. Анализи­руемые вещества могут быть в **твердом, жидком и газообразном агрегатных состояниях.** В зависимости от этого меняется методика проведения качественных реакций, которые могут выполняться с сухими веществами и в растворах. С *сухими* веществами проводят пирохимические реакции - пробы окрашивания пламени, полу­чение окрашенных стекол или «перлов», металлических «корольков», а также применяют растирание веществ с твердым реактивом.

В практике качественного анализа наибольшее распространение получили реакции, происходящие в ***растворах****.* Вещества сначала переводят в раствор, затем проводят качественные реакции. Реак­ции сопровождаются различным аналитическим эффектом: выпаде­нием или растворением осадка, образованием кристаллов опреде­ленной формы, образованием или изменением окраски, экстракцией окрашенных веществ, выделением газов. В соответствии с этим раз­личают осадочные, цветные, экстракционные, микрокристаллоско­пические, газообразующие реакции.

Из физических методов качественного анализа наибольшее раз­витие получил спектральный анализ, с помощью которого наблю­дают спектры поглощения или испускания вещества. По характеру спектров делают заключение о веществе. К спектральным примыкают люминесцентные методы, основанные на способности некото­рых веществ светиться в ультрафиолетовом излучении. Обнаруже­ние ионов и веществ возможно также полярографическим путем, когда присутствие вещества определяют по электрохимическим явлениям, возникающим в растворе.

При исследовании смесей веществ и различных материалов при­меняют **дробный или систематический анализ**. Дробный анализ проводят с отдельными порциями раствора или порошка пробыв присутствии всех компонентов пробы. Для проведения дробного анализа используют характерные качественные реакции, которые присущи только данному иону или веществу, или применяют маскирование мешающих веществ. Систематический анализ пре­дусматривает разделение смесей групповыми реактивами, позво­ляющими отделить группу веществ и проводить их обнаружение после разделения или выделения.

При анализе смесей часто применяют **хроматографические и экстракционные способы их разделения.** В хроматографическом ана­лизе используют различную способность веществ к адсорбции или распределяться между несмешивающимися жидкостями. В экстрак­ционных методах к водному раствору смеси добавляют органиче­ский растворитель, не смешивающийся с водой. При этом некото­рые вещества или продукты реакций, особенно типа комплексных соединений, избирательно переходят в органическую фазу.

Существенное значение имеет навеска анализируемой пробы, от которой зависит техника анализа. В зависимости от ее величины методы качественного анализа делят на **макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро**-методы. Макроанализ проводят с не­сколькими кубическими сантиметрами раствора (около 0,1 г ве­щества) в пробирках, осадки отделяют на воронках с бумажными фильтрами. При полумикроаналuзе вещества берут в 10-20 раз меньше, для работы используют микропробирки, осадки отделяют центрифугированием, реактивы добавляют капля­ми. Полумикроанализ получил большое распространение, так как значительно ускоряет проведение анализа и экономит реактивы. В микрохимическом анализе (навески вещества 0,001 г и меньше) реакции выполняют в специальной посуде, на предметных и часовых стеклах. Ультрамикрохимuческuм методом анализируют 10-6 - 10-12 г пробы, анализ проводят специальных капиллярах под микроскопом.

По способу выполнения различают реакции **пробирочные, ка­пельные, микрокристаллоскопические, пламенные, растирания, в газовой камере и др**.

**Специфичность и чувствительность реакций**

При проведении качественного анализа особое значение имеют специфичность и чувствительность реакций. Специфичные реакции предназначены для обнаружения вещества или иона в присутствии других веществ. Например, к ним можно отнести реакцию образо­вания тиоцианата железа [Fе(SСN)3], имеющего кроваво-красную окраску или синее окрашивание крахмала при действии йода. Более широко используются избирательные, или селективные, реакции, которые проходят с несколькими ионами или веществами. Напри­мер, хлор образуют осадки с Ag+, Hg;+, Рb2+, и эта реакция является селективной для указанных ионов. Селективными являются групповые реакции, предназначенные для обнаружения ионов определенной аналитической группы.

Повышение специфичности реакций - одна из важнейших за­дач аналитической химии. Для этой цели применяют методы маски­рования, или удаления, мешающих ионов, для чего используют окисление или восстановление, связывание в малорастворимое со­единение, комплексообразование. Например, обнаружению Со2+ реакцией с NH4SCN мешает Fе3+, который можно замаскировать, связав его добавлением КF в комплекс [FеF6]- или восстановив до Fе2+ действием SnCl2. Часто мешающие ионы убирают с помощью экстракции в неводный растворитель, не смешивающийся с водой. Например, Fе 3+ можно проэкстрагировать эфиром в среде HCl в виде H[FeCl4].

Чувствительность аналитических реакций определяет возмож­ность обнаружения вещества или иона в растворе. Ее характери­зуют открываемым минимумом или минимальной концентрацией.

Открываемый минимум называют наименьшее количество ве­щества в микрограммах, которое можно обнаружить данной реак­цией. Например, открываемый минимум для Сu2+ реакцией с раство­ром аммиака составляет 0,2 мкг. Минимальное разбавление - минимальная концентрация рас­твора, при которой реакция дает заметный результат минимальное разбавление выражают в виде отношения массы вещества к объему раствора. Например, для реакции Сu2+ с аммиаком мини­мальное разбавление 1 : 250 000, что означает содержание 1 г Сu2+ в 250 000 см3 раствора, при котором еще можно этой реакцией открыть ион меди. Открываемый минимум m и минимальное раз­бавление с связаны между собой зависимостью m=cV.106; c=m/(V.106), где V - объем раствора, см3.

Часто пользуются величиной, обратной минимальному разбав­лению, - предельное разбавление D = l/с, которое означает, в каком объеме раствора (в см3) должен содержаться 1 г вещества, чтобы реакция была еще заметна. Например, предельное разбавле­ние для Сu2+ при реакции с аммиаком равно 250 000. Чувствитель­ность реакции часто также характеризуют показателем чувстви­тельности pD, представляющим собой обратный логарифм мини­мального разбавления или логарифм предельного разбавления: рD = -lg1/c = lgD

Реакция считается тем чувствительнее, чем меньше ее откры­ваемый минимум и минимальное разбавление, и больше предельное разбавление. Чувствительность реакций зависит от многих усло­вий - температуры, рН, ионной силы раствора, конкурентных реакций. Учесть все факторы невозможно, но стремиться к этому необходимо, соблюдая необходимые значения рН, температуру, удаляя мешающие вещества. В значительной мере чувствитель­ность реакций связана с типом реакций, аналитическим эффектом. Советским ученым И. М. Мустафиным было показано, что для цвет­ных реакций пределом чувствительности является содержание ве­щества 2 .10-7 моль/дм3, осадительных - 8.10-6 моль/дм3. При бо­лее низких концентрациях обнаружить вещества без особых меро­приятий невозможно. В табл. приведена чувствительность основ­ных методов качественного анализа.

Методы качественного химического анализа

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Методы анализа | Фиксируемый параметр | Открываемый минимум, мкг |
| **Химические**  Осадочные реакции  Цветные реакции Микрокристаллоскопические реакции  Растирание  Капельные реакции  Экстракционные реакции Получение перлов  Получение «корольков**»**  **Физические**  Окрашивание пламени Спектральный анализ Люминесцентный анализ Полярография | Осадок  Окраска  Форма и цвет кристаллов  Окраска смеси  Осадок, цвет  Окраска экстракта  Окраска перла  Вид и цвет королька  Окраска пламени  Линии спектра  Цвет люминесценции  Вид полярограммы | 8  0,2  0,1  5  0,1  1  10  -  1  0,01  0,001  0,1 |

Основным способом повышения чувствительности является кон­ центрирование веществ. Концентрирование проводят, упаривая раствор, экстрагируя вещества подходящим раство­рителем, соосаждая с коллектором, и другими способами.

**РЕАКЦИИ МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Иногда для ускорения качественного анализа применяют расти­рание анализируемой пробы, с сухим реактивом. Метод растирания предложен в 1907 г. Д. И. Менделеевым и Ф.М. Флавицким. В су­хих реактивах и веществах всегда присутствуют небольшие коли­чества влаги, что создает необходимые условия для проведения реакций методом растирания. Качественные реакций этим методом выполняют на фарфоровых пластинках, растирание осуществляют осторожно стеклянной палочкой. Можно также применить расти­рание на бумаге стеклянной палочкой. Реакции растирания обла­дают высокой чувствительностью (до 5 .10-6 г). В случае необхо­димости при их выполнении применяют маскирующие реактивы. Для проведения анализа методом растирания бывает необхо­димо перевести вещества в форму, способную растворяться в воде. Для этого их растирают с гидросульфатом калия KHS04. Напри­мер, оксиды и сульфиды многих металлов не дают реакций методом растирания, но после смешивания с гидросульфатом калия пере­ходят частично в гидросульфаты катионов, способные вступать в характерные реакции. При проведении реакций растиранием кроме влаги большую роль играет местный нагрев, который также способствует проведению реакций. Некоторые реакции обнаруже­ния ионов методом растирания приведены.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ионы | Реактивы | Продукты реакции | Окраска |
| Fe3+  Cd2+  Hg2+  Ba2+  Br-  I- | NH4SCN  Na2S  KI  K2Cr2O7  AgNO3  Hg(NO3)2 | [Fe(SCN)3]  CdS  HgI2  BaCrO4  AgBr  HgI2 | Красная  Желтая  Оранжевая  Желтая  -  Оранжевая |

ПИРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Ряд методов качественного анализа основан на проведении пиро­химических реакций, проводимых сплавлением, нагревом на дре­весном угле, в пламени газовой горелки или паяльной лампы. При этом вещества окисляются кислородом воздуха, восстанавли­ваются оксидом углерода СО, атомарным углеродом пламени или древесного угля. Окисление и восстановление может привести к образованию окрашенных продуктов (оксидов или свободного металла). Одной из наиболее употребительных пирохимических реакций является *проба окрашивания пламени.* Для проведения таких проб петлю из платиновой или нихромовой проволоки погружают в кон­центрированную НСl, прокаливают (для очистки), затем захваты­вают петлей немного вещества и вносят в пламя. Для перевода солей металлов в летучие хлориды пробу вещества до внесения в пламя можно смочить раствором НС1. При внесении в пламя соли улету­чиваются, происходит их атомизация и возбуждение электронов в aтомаx элементов, сопровождаемое эмиссией квантов света определенной длины волны. Пламя окрашивается в характерный для катиона цвет. Окраска пламени, вызываемая некоторыми катионами, при проведении проб окрашивания пламени желтая окраска, вызываемая Na, мешает обнаружению других цветов. Поэтому предварительно платиновую петлю обрабатывают НСl и прокаливают до исчезновения желтой окраски. Если в пробе присутствует Na, пламя рассматривают через синее стекло (или раствор индиго), избирательно поглощающее желтую часть спектра.

Быстрые ориентировочные сведения о составе вещества можно получить с помощью *«перлов».* Чаще всего используют перлы буры и фосфатов. Перлы получают, нанося на платино­вую петлю, смоченную раствором пробы, буру или гидрофосфат натрия-аммония и сплавляя смесь в окислительной, затем в восстановительной зоне пла­мени (рис.). NaNH4HP04 при плавлении выде­ляет аммиак и воду и образует стекловидный по­лимер, взаимодействующий с оксидом металла:

NaNH4HP04 → NаРО3+ NН3 (г)+ H2О (г)

МСО3 →МО+С02 (г); МО+NаРО3→МNаРО4

Бура Na2B4О7.10H2O при нагревании выделяет кристаллизационную воду и при 870 оС плавится в стеклообразную массу. Соли металлов смешива­ются с расплавом и окрашивают его. Многие соли - карбонаты, гидроксиды, хроматы, сульфиды и др. - при этом превращаются в оксиды металлов, которые растворяются в расплаве:

2МО + Na2B4О7→ 2М(BО2)2 + Nа2О

Цвет перлов в буре и в фосфате получается одина­ковым и зависит от металла, характера зоны пла­мени горелки (окислительная или восстановительная) и от того, расплавлен или охлажден перл (табл. 16).

Иногда используют получение металлических «корольков», ко­торые получают прокаливанием пробы вещества с содой на дре­весном угле с помощью паяльной трубки. При этом соль металла переходит в карбонат, который разлагается до оксида, восстанавливаемого углем до металла:

CuSO4+Na2СО3→СuСО3СО2+СuО+CСu+СО(г)

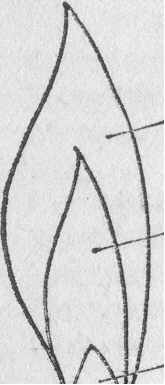
3

Рис. 24. Зоны пламени горел­ки:

l- (самая высокая) окислительная зона; 2 – (средняя) восста­новительная зона; 3- холодная зона

**Цвет перлов соединений некоторых элементов**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Окислительное пламя | | Восстановительное пламя | |
| Горячий перл | Холодный перл | Горячий перл | Холодный перл |
| Сu | Зеленый | Голубой | Бесцветный | Красный |
| Со | Голубой | » | Голубой | Голубой |
| Cr | Зеленый | Зеленый | Зеленый | Зеленый |
| Fe | Желтый | Желто-красный | " | » |
| Ni | > | Коричневый | Серый | Серый |
| Mn | Фиолетовый | Фиолетовый | Бесцветный | Бесцветный |
| Вi, Sb | Желтый | Бесцветный | Серый | Серый |

Корольки в зависимости от металла получаются либо в виде блестя­щего кусочка сплавленного металла (легкоплавкие металлы - Ag, Sn, РЬ, Bi, Sb), либо в виде губчатой массы (тугоплавкие металлы ­Fe, Со, Ni, Сu). Цвет, вид королька и возгона оксида, образую­щегося около него на угле, может дать некоторую информацию о характере анализируемой пробы. Например, соли Сu образуют губчатые корольки красного цвета; соли Fe, Ni - блестящие белые; соли Sn, Ag- серые губчатые.

**МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

При проведении аналитических реакций на некоторые вещества образуются осадки, состоящие из кристаллов характерной формы и цвета. Для обнаружения таких веществ применяют микрокристаллоскопический анализ, в котором используют зависимость формы и физических свойств кристаллов от их состава. При проведении микрокристаллоскопического анализа на предметное стекло поме­щают каплю анализируемого раствора и каплю реактива. В зоне соприкосновения капель (или при их смешении) образуются кри­сталлы осадка. Иногда в каплю вводят кристаллик реактива, возле которого образуются кристаллы осадка.

Внешняя форма кристалла обладает определенной симметрией, связанной с симметрией химических связей между атомами в кристаллической решетке. Симметрия проявляется в кристаллах отно­сительно центра, оси или плоскости симметрии. Например, кри­сталлы кубической формы симметричны относительно 13 осей и 9 плоскостей симметрии. Формы кристаллов классифицируют на простые и сложные. Простые формы кристаллов выводятся из одной грани. Посредством элементов симметрии. Например, форма пирамиды выводится из одной треугольной грани путем инверсии - ее пово­рота вокруг оси симметрии. Все известные простые формы кристал­лов относятся к одной из шести сингоний (рис. 25): кубической а, ромбической б, тетрагональной в, триклинной г, моноклинной (д) и тригональной е.

Атомы, ионы или молекулы вещества располагаются в верши­нах, на ребрах, гранях или в центре структурных единиц, из кото­рых складываются кристаллы. Их положение в решетке кристалла описывается координатами Х, Y, Z в соответствии с осями кристал­лической решетки. В зависимости от типа вещества различают атомные, ионные и молекулярные кристаллические решетки. Молекулы и ионы в вершинах, на ребрах или гранях структурной единицы являются общими для других структурных единиц, распо­ложенных рядом. Структурные единицы кристаллов характери­зуют длиной ребер и величинами углов. Например, кубическая сингония имеет ребра одинаковой длины и углы, равные 900;

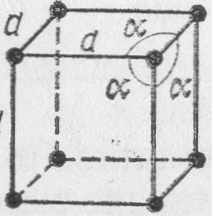


Рис. 25. Сингонии кристаллов

Более простые по составу вещества образуют кристаллы с большей симметрией. При этом имеет значение число связей иона или атома с другими частицами, называемое координационным числом атома в кристаллической решетке. Например, металлическое же­лезо кристаллизуется в кубической сингонии, связаны с 8 другими ато­мами железа (координационное число 8). Хлорид натрия как простое по составу соединение кристаллизуется в кубической сингонии, где каждый атом натрия связан с шестью атомами хлора (координационное число 6).

По мере усложнения состава степень симметрии в кристаллах уменьшается вследствие усиления разнородности свойств *атомов.* Форма кристаллов при этом также усложняется. При подробном кристаллографическом анализе (в геологии, минералогии) опреде­ляют геометрические параметры кристаллов и их оптические свойства, меняющиеся в зависимости от направления луча в кристалле, ­показатель преломления, оптическую ось, плеохроизм \*, угол погасания (при котором кристалл не пропускает света) и т. д. Для таких определений используют специальные поляризационные микроскопы (с поляризованным светом).

Плеохроизм - изменение окраски кристалла при изменении его положения в световом луче. Плеохроизм вызывается различием пропускания и отраже­ния лучей разных длин волн, проходящих через кристалл.

Микрокристаллический анализ специфичен и чувствителен. Его чувствительность для отдельных веществ достигает 0,1г. **При проведении микрокристаллоскопического анализа необходимо иметь в виду, что примеси могут исказить форму кристаллов. Но при этом остаются неизменными углы, под которыми сходятся грани кристаллов (закон постоянства гранных углов). Измеряя углы, можно классифицировать и определить тип вещества, нахо­дящегося в кристалле.**

Для проведения микрокристаллоскопического анализа используют реактивы, имеющие сложную структуру, что увеличивает характерность кристаллов. В неорганическом анализе применяют соли винной, фосфорной, угольной кислот, комплексные соедине­ния - ацетат диоксоурана-цинка, гексанитро­купрат (II) свинца и натрия. Указанные реактивы образуют с рядом катионов (Na+, К+) осадки с характерными кри­сталлами.

В органическом анализе в качестве реактивов используют, на­пример, йодидные комплексы металлов (К[ВiI4]; К2[НgI4]), пикри­новую кислоту С6Н3О7N3. При взаимодействии с органическими основаниями они образуют сложные по составу осадки с характер­ными кристаллами.

Для обнаружения веществ по характеру выделяющихся газов применяют микрогазовые камеры или пробирки. В камеру поме­щают реактивную бумагу, смоченную водой, или каплю реагента. Проводят капельную реакцию и закрывают камеру. Вы­деляющийся при этом газ воздействует на ре­активную бумагу или реагент. Например, об­наружение сульфидов можно провести в микрогазовой камере, используя реактивную бу­магу с ацетатом свинца. При добавлении к капле анализируемого раствора, содержаще­го сульфиды, капли раствора НСl выделяется H2S, и реактивная бумага чернеет вследствие образования PbS. При использовании проби­рок в них помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором реактива на выделяющийся газ, или применяют стеклян­ный капилляр, вставленный в пробку, которой закрывают пробирку. В капилляр помещают раствор реактива, при проведении в пробирке реакции выделяющийся газ взаимодействует с раствором реактива в капилляре. Для обнаружения отдельных газов применяют специфичные реактивы. Например, H2S обнаруживают раствором ацетата свинца (почернение), NН3 - раствором индикатора фенолфталеина (покраснение в щелочной сре­де), СО2 - раствором карбоната натрия и фенолфталеина (обесцвечивание красной окраски вследствие перехода Nа2СО3 в NаНСО3), Сl2 – раствором флюоресцеина и бромида калия (покраснение раствора флюоресце­ина под действием Br2 выделяющегося из KBr при взаимодействии с Cl2), Br2 - раствором флюоресцеина (покраснение вслед­ствие перехода в эозин - тетрабромфлюоресцеин).

**Качественный анализ**

**Цветные реакции**

Цветные реакции являются одним из основных типов реакций обнаружения веществ. Цвет может появляться у химических соеди­нений вследствие поглощения квантов света в видимой области спектра. Также поглощением обладают многие комплексные и орга­нические соединения.

1. Цветом обладают многие катионы *d-* и f-элементов, находя­щиеся в растворах в виде сольватокомплекса. Электрическое поле скоординированных молекул растворителя вызывает расщепление вырожденных d-орбиталей, что приводит к появлению двух d-под­уровней, отличающихся своей энергией. Электроны нижнего *d­*подуровня, поглотив квант видимого света, переходят на верхний d-подуровень, при этом у сольватокомплекса возникает цвет. Вслед­ствие этих причин окрашены водные растворы солей d-элементов [кроме *d0*(Sc) и *d10* (Zn, Ag) элементов].

2. интенсивный цвет имеют комплексы металлов с переносом заряда. Например, галидные комплексы кобальта окрашены благо­даря переходу электронов от галид-ионов на вакантные d-орбитали атома кобальта.

3. Цвет появляется или изменяется в том случае, если в моле­куле вещества появляются хромофорные группы, представляющие собой систему сопряженных л-связей. Например, наличием хромо­форных групп объясняется цвет азо- и нитросоединений.

4. Цвет может появиться или измениться при поляризации электронных оболочек крупных анионов или катионов под действием иона противоположного знака. Так, бесцветные Ag+ и 1- образуют AgI желто-коричневого цвета (поляризация рыхлой электронной оболочки иодид-ионов). Увеличение поляризуемости аниона при­водит к углублению цвета. Например, в ряду AgCl, AgBr, AgI цвет углубляется от белого до желто-коричневого вследствие увеличения радиуса аниона и возрастания его поляризуемости; в ряду MnS, NiS также происходит углубление цвета от розового до черного из-за усиления поляризующих свойств катиона (уменьшение ра­диуса катиона при неизменности его заряда).

5. Цвет сохраняется у всех соединений цветных катионов *(d-эле­*ментов) и анионов (МnО42-, СrО42-, Cr2O72-. В зависимости от типа аниона цвет катионов может изменяться. Например, CuS04 обра­зует растворы синего цвета, CuCl2 - зеленого, Сu(ВrО3)2 - сине-зеленого.

По технике выполнения различают несколько ВИДОВ цветных реакций.

1. Цветные реакции, проводимые методом растирания сухих веществ и реактивов.

2. Цветные реакции, проводимые в растворах. При их выполне­нии к раствору вещества добавляют раствор или сухой реактив и наблюдают изменение или появление цвета. Таким способом, например, обнаруживают Мn2+, окисляя его до МnО4- фиолетового цвета.

3. Осадительные цветные реакции выполняют в растворах, наб­людая образование цветного осадка. Так обнаруживают, например, Pb2+, осаждая его в виде РbI2 золотисто-желтого цвета.

4. Экстракционные цветные реакции выполняют, добавляя орга­нический экстрагент, не смешивающийся с водой. Например, Сr3+ обнаруживают, окисляя до СгО5 и экстрагируя в органическую фазу (синий цвет органической фазы).

5. Капельные цветные реакции проводят на фильтровальной бумаге или фарфоровой пластинке.

6. Хроматографические цветные реакции проводят, опрыскивая реактивом хроматограмму (бумажную или тонкослойную) или в хроматографической колонке, пропуская через нее раствор реактива.

7. Цветные реакции для обнаружения газов проводят в микро­газовой камере или в пробирке с помощью реактивных бумаг, смо­ченных водой, фильтровальной бумаги, смоченной раствором реак­тива, капли раствора реактива, помещенной на крышку камеры или в капилляр, вставленный в пробку пробирки.

**Капельные реакции**

Крупным достижением практики качественного анализа явился разработанный в 1920 г. Н. А. Тананаевым и Ф. Файглем метод капельного анализа, осуществляемый путем взаимодействия капли анализируемого раствора и капли реактива. Капельный анализ отличается высокой чувствительностью (до 1.10-7 г), экономичностью и избирательностью. Различают несколько вариантов капель­ного анализа - на стеклянной или фарфоровой пластинке, на по­верхности образца (бесстружковый метод), на бумаге и в микро­газовой камере. При проведении капельных реакций на стеклянной или фарфо­ровой пластинке к капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора реактива. При этом появление осадков наблюдают на стеклянных пластинках (на темном фоне), появление окраски ­на белых фарфоровых пластинках. Если применяется пористая фарфоровая пластинка, то при выполнении на ней цветных реакций вследствие впитывания раствора в фарфор происходит некоторое подобие хроматографического разделения. Это позволяет обнаруживать на пластинке несколько веществ с помощью одного и того же реагента (например, обнаружение ионов металлов с помощью дити­зона, морина или 8-0ксихинолина).

Бесстружковый метод капельного анализа проводят на поверх­ности анализируемого образца (сплава). Например, можно обна­ружить железо в сплаве, обработав поверхность металлического изделия каплей раствора НСl (растворение Fe). Отобрав капилля­ром часть раствора, помещают, ее на стеклянную пластинку и до­бавляют каплю раствора K3[Fe(CN)6]. При этом появится синее окрашивание. Метод применяют при невозможности получить пробу для анализа без разрушения изделия.

Наиболее часто цветные капельные реакции проводят на фильт­ровальной бумаге, капая поочередно каплю анализируемого раст­вора и каплю раствора реактива. При этом в центре появляется окрашенное пятно, окруженное влажной зоной бесцветного раст­вора (вследствие адсорбционных свойств бумаги). Используя разные адсорбционные свойства веществ, таким образом можно обнаружить 2-3 вещества по появлению 2-3 кольцевых зон, окрашенных в различный цвет. Например, Sb3+ и Вi3+ в смеси можно обнару­жить реакцией с (NH4)2S2 В центре пятна на бумаге образуется черная зона Вi2S3, по периферии - оранжевая зона Sb2S3.

Значительные возможности дает использование реактивных бу­маг, импрегнированных раствором какого-либо реактива и высу­шенных. Достаточно на такую реактивную бумагу поместить каплю анализируемого раствора и появляющаяся окраска укажет на присутствие обнаруживаемого вещества. Например, для обнару­жения Аl3+ используют реактивную бумагу с ализарином (красное окрашивание), Ag+ - с К2СrO4 (красно-коричневое окрашивание), Ni2+ - с диацетилдиоксимом (красное окрашивание) и т. д. Иногда используют реактивные бумаги с ограниченной поверхностью зон в виде парафинированного кольца, наносимого с помощью нагретой пробирки, окунаемой в расплавленный парафин. Пропитав затем такую бумагу раствором реактива и высушив ее, получают возмож­ность провести на одной полоске бумаги несколько реакций. Можно также смочить разные зоны разными реактивами и осуществить на одной полоске бумаги обнаружение нескольких веществ.

При выполнении капельных реакций в случае необходимости применяют маскирование мешающих компонентов.

**Осадочные реакции**

Многие реакции обнаружения веществ основаны на образовании осадков. Осадки, выпадающие при взаимодействии растворов ве­ществ с реактивами (называемыми осадительными), характеризуют цветом и растворимостью в кислотах, щелочах, солях аммония и других реактивах. Осадочные реакции могут быть присущими одному иону - специфичными, группе ионов - групповыми (изби­рательными) и многим ионам - общими.

В специфичных осадочных реакциях образуются осадки, обла­дающие характерным цветом и растворимостью. Например, реак­ция образования красного осадка диацетилдиоксимата никеля спе­цифична для Ni2+. В групповых реакциях осадки с реактивом образует группа ионов, причем осадки обладают сходными химическими свойствами. Например, групповой является реакция осаждения сульфатов бария, стронция, кальция, нерастворимых в кислотах и щелочах. Общей осадочной реакцией является осаждение большинства катионов карбонатом натрия в нейтральной среде. Осадочные реакция выполняются в пробирках или капельным методом.

**Маскирование ионов в качественном анализе.**

Многие качественные реакции являются общими для нескольких ионов, что не позволяет определить их в присутствии друг друга. В этом случае применяют маскирование или удаление мешающих ионов.

1. Связывание мешающих ионов в комплексное соединение.
2. Удаление мешающих ионов в осадок.
3. Экстракция органическими растворителями (комплексные соли с органическими или хлоридными лигандами).

**Дробные реакции обнаружения ионов.**

Предназначены для обнаружения ионов либо в присутствии всех остальных. Либо после маскировки и (или) удаления мешающих ионов. Данных реакций очень мало и поэтому чаще всего данные реакции осуществляются после предварительной подготовки пробы и удаления и маскирования мешающих ионов.

**Общие и групповые реактивы.**

Большинство объектов анализа представляют собой сложные смеси подобрать к котором схему дробного анализа крайне затруднительно. В таких случаях применяют общие и групповые реакции. Групповой реагент – это реагент, выделяющий из смеси не отдельный ион и группу ионов. Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

1. он должен осаждать ионы практически количественно (минимальная допустимая концентрация после реакции 10-6 моль/л).
2. полученный осадок дожжен быть хорошо растворим в кислотах для возможности дальнейшего анализа.
3. Избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению те ионов, которые остались в растворе.

Примеры групповых реагентов:

1. Осаждение и растворение карбонатов.
2. Осаждение и растворение сульфидов.
3. Осаждение и растворение гидроксидов.
4. Осаждение и растворение фосфатов.
5. Осаждение и растворение хлоридов и сульфатов.

Применение общих и групповых реакций привело к созданию серии аналитических классификаций катионов. Наиболее употребительные – сульфидная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная. Данные классификации созданы на основе периодической таблицы. Во всех классификациях имеется группа катионов не имеющих группового реагента. Это катионы s1 – элементов и катион аммония. Большинство их соединений растворимы вследствие большой поляризации связи.

Во всех классификациях сходны группы катионов осаждаемых серной кислотой, карбонатом аммония, гидрофосфатом натрия в присутствии аммиака. Это катионы s2 – элементов, а также некоторые d-элементы в низких степенях окисления.

Все классификации также выделяют группу катионов, образующих осадки с соляной кислотой, выделяют группу катионов - амфолитов (расположенных по диагонали таблицы).

Сульфидная классификация – все катионы делятся на пять групп различающихся по способности к взаимодействию с сероводородом и сульфидом аммония. **ЗАКОНСПЕКТИРОВАТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО.**

Аммиачно-фосфатная классификация – все катионы делятся на пять групп различающихся по способности к взаимодействию фосфатов катионов с кислотами, щелочами и гидроксидом аммония. **ЗАКОНСПЕКТИРОВАТЬ САМОСТОЯТЕЛЬНО**

Кислотно-основная классификация – все катионы делятся на шесть групп различающихся по способности к взаимодействию с кислотами и основаниями. Рассмотрим подробнее.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **№** | **Катионы** | **Групповой реагент** | **Название группы** |
| 1 | NH4+, K+, Na+ | Не имеет | растворимая |
| 2 | Ag+, Pb+2, Hg2+2 | 2М НСl | Хлоридная |
| 3 | Ba+2, Ca+2, Sr+2 | 2М Н2SO4 | Сульфатная |
| 4 | Al+3, Cr+3, Zn+2, Sn+2, Sn+4, As+3, As+5 | Избыток 4М NН4ОН | амфотерная |
| 5 | Fe+2, Fe+3, Mn+2, Mg+2, Bi+3, Sb+3, Sn+5, | 4М NН4ОН или 4М NaОН | гидроксидная |
| 6 | Cu+2, Cu+, Cd+2, Ni+2, Hg+2 | Избыток конц. NН4ОН | аммиакатная |

Данная классификация включает широкий круг элементов, которые являются основными компонентами в объектах окружающей среды. В 4-6 группу входят элементы относящиеся к элементам жизнедеятельности растений и животных, а также ряд тяжелых металлов токсичных в определенных количествах.

**Количественный анализ. Введение**

**Аналитическая служба. Значение и области использования химического анализа. Методологические аспекты аналитической химии. История развития аналитической химии (сам-но).**

Количественным анализом решают мно­гие вопросы исследовательско-прикладного характера: оценивают содержание ценных веществ в рудах, биологических объектах (ра­стениях), присутствие токсичных веществ в продуктах питания, окружающей среде. С его помощью устанавливают состав и строение веществ, скорость и механизм протекания химических реакций.

**ПРИНИПЫ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ**

Все количественные аналитические определения основаны на функциональной зависимости аналитических свойств определяемых веществ от их структуры и концентрации, а также на эквивалент­ности взаимодействия веществ в химических реакциях. Можно выделить три основных принципа количественных определений.

1. **Измерение физических свойств веществ или продуктов их хими­ческих реакций.** Из физических свойств используют плотность, цвет, электрическую проводимость растворов веществ и др. Интен­сивность физического свойства (например, интенсивность окраски раствора) пропорциональна количеству (концентрации) вещества.
2. **Измерение количества продукта химической реакции вещества с каким-либо реагентом (по массе осадка, объему газа).** Используя закон эквивалентов, по количеству продукта реакции можно рас­считывать количество (концентрации или массу) определяемого вещества.
3. **Измерение объема реагента (газа или раствора реактива), израсходованного на химическое взаимодействие с определяемым веществом**. При этом, например, реагент - раствор реактива добавляют небольшими порциями и устанавливают точку эквива­лентности химической реакции. Зная концентрацию и объем реа­гента, по закону эквивалентов рассчитывают количество (концен­трацию или массу) определяемого вещества.

**МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.**

**ОСНОВНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Различают химические и инструментальные методы количе­ственного анализа. В **химических** методах проводят химическую реакцию и измеряют либо массу полученного продукта гравиметрические методы, либо объем реагента, израсходованный на взаимодействие с веществом, - волюмометрические методы.

Гравиметрические методы по способу получения продукта реакции делят на: химиогравиметрические - измерение массы продукта химической реакции; электрогравиметрические - измерение массы продукта электрохимической реакции и термогравиметрические ­измерение массы образца при термическом воздействии. Основная операция гравиметрического анализа - взвешивание на аналити­ческих весах.

Волюмометрические методы в зависимости от характера ве­щества делят на газоволюмометрические - измерение объема газа и ликвидоволюмометрические, или титриметрические, - измере­ние объема жидкого реагента, израсходованного на взаимодействие с веществом. Термин «титриметрический» получил название от слова титр, обозначающий концентрацию веществ в граммах в 1 см3 ра­створа. Растворы реактивов (жидкие реагенты) с точной концен­трацией, используемые в титриметрическом анализе, называют титрантами (вторичными стандартами или рабочими растворами). Концентрацию титрантов устанавливают с помощью специальных веществ, обладающих подходящими химическими свойствами, по­стоянством состава, устойчивостью и называемых стандартами (первичными стандартами или установочными веществами). На­пример, для титриметрического определения оснований применяют титрант - раствор НСl с точной концентрацией, которую уста­навливают по точной навеске стандарта Nа2СО3 или Na2B4О7 .10Н2О.

Определение точки эквивалентности в титриметрическом ана­лизе проводят титрованием - постепенным добавлением титранта к раствору определяемого вещества. При этом точку эквивалент­ности фиксируют с помощью индикаторов химического или инстру­ментального типа. Химические индикаторы изменяют свой цвет в зависимости от рН, окислительно-восстановительного потен­циала, при появлении в растворе избытка реагента или исчезнове­нии определяемого вещества. Это служит сигналом о наступлении эквивалентности реакции и окончании титрования. В качестве инструментальных индикаторов используют приборы, фиксирующие рН, окислительно-восстановительный потенциал, электриче­скую проводимость раствора или другие свойства среды. Методы, в которых используют инструментальные индикаторы, называют инструментальным или физико-химическим титрованием и отно­сят к группе инструментальных методов анализа.

Методы титриметрического анализа основаны на реакциях кислотно-основных, осаждения, окисления - восстановления, ком­плексообразования. В соответствии с применяемой реакцией их называют кислотно-основным, осадительным, окислительно-вос­становительным и комплексонометрическим титрованием. В свою очередь их подразделяют по применяемым реагентам на ацидиме­трическое, перманганатометрическое, иодометрическое титрование и т. д.

Титрование можно выполнять различным путем. **Различают прямое, обратное и заместительное титрование.** При **прямом** титровании к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями титрант (рабочий раствор). Иногда используют ревер­сивное титрование - титрование раствором определяемого веще­ства точного объема титранта. При **обратном** титровании исполь­зуют два титранта. Сначала к анализируемому раствору добавляют избыток титранта 1. Непрореагировавший титрант 1 оттитровы­вают другим титрантом 2. Количество израсходованного на взаи­модействие с веществом титранта 1 определяют по разнице между добавленным и оттитрованным его объемом. Например, NaCl в ра­створе можно определить прямым титрованием раствором АgNОз. Хлорид натрия также можно определить обратным титрованием, добавив к его раствору избыток титранта 1 - раствора АgNО3 и оттитровав непрореагировавшую часть АgNО3 титрантом 2 раствором NH4SCN. Количество израсходованного на взаимодействие с NaCl раствора нитрата серебра V определяют по разнице между добавленным его объемом V1 и объемом V2, оттитрованным раствором NH4SCN : V = V1 - V2.

**Заместительное** титрование применяют в тех случаях, когда прямое или обратное титрование вещества невозможно или вызы­вает затруднения. К веществу добавляют какой-либо реагент, при взаимодействии с которым количественно выделяется продукт реакции. Его титруют подходящим титрантом. Например, К2Сr2О7 определяют путем добавления КI и H2S04 Выделившийся в ре­зультате реакции окисления - восстановления J2 титруют раство­ром Nа2S2О3.

Инструментальные методы количественного анализа делят на физические - определение веществ по их физическим свойствам, и физико-химические - проведение химической реакции с веще­ствами и их определение либо по физическим свойствам продукта реакции, либо с помощью физической индикации точки эквивалент­ности реакции.

В развитие методов количественного анализа громадный вклад внесен русскими и советскими учеными. Все химические методы количественного анализа базируются на законе сохранения массы веществ, открытом М. В. Ломоносовым. Многие методы количе­ственного анализа, особенно оптические и электрометрические, развились благодаря работам И. П. Алимарина, С. Б. Саввина, И. М. Коренмана, Ю. А. Золотова, А. И. Бусева, В. д. Безуглого и др.

**ОСНОВНЫЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА**

Чтобы результаты количественного анализа были точными и правильными, необходимо соблюдать ряд условий. Должна быть подобрана подходящая аналитическая реакция или физическое свойство вещества, правильно выполнены все аналитические про­цедуры, применены достаточно надежные способы измерения ре­зультатов анализа. К реакциям, применяемым в количественном анализе, предъявляют следующие требования:

1. Реакция должна быть стехиометричной, и результат реакции должен отражать- количество анализируемого вещества. Это требо­вание необходимо для того, чтобы можно было рассчитать количе­ство вещества, вступающего в реакцию. Например, калий нельзя определять гравиметрическим путем, осаждая в виде КНС4Н4О6 вследствие высокой растворимости осадка в воде - 3,2 г/л (осаж­дается не количественно). С другой стороны, осаждение BaS04, имеющего низкую растворимость (1,0.10-5 г/л), широко исполь­зуется в гравиметрическом анализе благодаря полноте осаждения.

2. Для количественного анализа используют аналитические реакции с выраженным и устойчивым аналитическим эффектом. Например, титрование слабых кислот в воде раствором NaOH не применяют для их количественного определения вследствие малого изменения рН, которое трудно точно зафиксировать инди­катором. Титрование сильных кислот, наоборот, сопровождаетсязначительными изменениями рН, что позволяет провести их опре­деление этим методом.

3. Окончание реакции должно определяться достаточно легко и точно. Если оно определяется не точно, то возрастает ошибка анализа. Например, окончание реакции между сильной кислотой и сильным основанием надежно определяется специальными при­борами - pH-метрами. Достаточно в этом случае достигнуть ней­тральной среды (рН=7) в точке эквивалентности.

4. При проведении количественного анализа применяют растворы реактивов с точной концентрацией. Концентрацию титрантов необходимо определять с высокой точностью, для чего применяют стандарты, к которым предъявляются высокие требования: 1) они должны иметь большую молярную массу, так как это позволяет снизить ошибки, возникающие при их взвешивании; 2) постоянный состав, отвечающий определенной формуле и не изменяющийся при хранении, высушивании, взвешивании; 3) они должны легко очищаться кристаллизацией; 4) быть устойчивыми к окислению, не поглощать влагу и С02 из воздуха.

Для приготовления титрантов и растворов стандартов приме­няют также специальные стандарт-титры - фиксаналы. Фикса­нал представляет собой запаянную ампулу, в которую помещено точно 0,1 моля вещества, которое при растворении в 1 дм3 воды образует 0,1 н. раствор. Чтобы приготовить титрант с точной кон­центрацией, достаточно вставить в мерную колбу воронку, разбить в нее ампулу, а затем смыть содержимое ампулы водой в воронку в мерную колбу и довести раствор в мерной колбе до метки. В на­стоящее время применяют фиксаналы почти всех титрантов и стан­дартов.

5. Все процедуры количественного анализа проводят с особой точностью и аккуратностью. При этом необходимо помнить, что любые потери при проведении процедур анализа приведут к иска­жению его результатов. Отмеривание всех растворов в количе­ственном анализе осуществляют с помощью специальных объемных измерителей - бюреток, пипеток, мерных колб. Объем растворов замеряют с точностью до 0,01 – 0,02 мл, используют титранты с концентрацией не выше 0,1 н. Навески веществ берут с точностью до четвертого знака и не менее 0,2 г. Для отмеривания, сжигания, высушивания, фильтрования применяют специальную аналитиче­скую посуду - бюксы, тигли, воронки, фильтры, стаканы, колбы, чашки. Вся химическая аналитическая посуда должна быть идеально чистой.

6. Перед проведением измерений в мерной посуде, на аналити­ческих приборах - весах, фотоколориметрах, спектрофотометрах, pH-метрах и др. - сначала необходимо провести **калибровку** мерной посуды и настройку приборов. Калибровка и настройка проводятся специальными приемами с помощью стандартов растворов веществ с известными свойствами: рН, электрической проводимостью, оптическим поглощением, концентрацией и др. Часто при проведении инструментальных определений такие стан­дарты применяют для построения калибровочного графика, с по­мощью которого затем определяют концентрацию вещества.

7. При выполнении инструментального анализа используют достаточно интенсивные свойства веществ, что позволяет снизить ошибку, или применяют реакции, приводящие к получению про­дуктов с интенсивными свойствами.

8. Результаты количественного определения подвергают мате­матической обработке, устанавливая воспроизводимость и правильность анализа.

**МЕТРОЛОГИЯ**

**В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ**

**ЗАДАЧИ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ**

Метрологией называют науку, изучающую методы измерения величин. Под измерением понимают определение числового значе­ния измеряемой величины, выраженного в определенных единицах.

Вопросы метрологии в аналитической химии имеют первостепенное значение. При химическом анализе получают метрологические характеристики веществ и выясняют их соответствие определенным стандартным нормам.

Нормирование качественных и количественных характеристик веществ в России осуществляется системой стандартизации, включаю­щей нормативно-техническую документацию – Государственные стандарты - ГОСТ, стандарты предприятий - СТП, технические условия ­ТУ. Любое вещество или материал допускается к применению только при наличии утвержденной государственными организациями нормативно-технической документации

В фармации и медицине основным государственным документом, нормирующим качество лекарственных препаратов, является Госу­дарственная Фармакопея России (ГФ). В ГФ находятся фармакопей­ные статьи (ФС) на лекарственные препараты, в которых излага­ются официальные (утвержденные государством и включенные в ГФ) методики качественного и количественного анализа, оценки при­месей, основные физические константы, дозировки, применение препаратов. Государственная Фармакопея кроме лекарствен­ных препаратов нормирует методики приготовления химических реактивов, применяемых в анализе, общие методы химического и инструментального анализа лекарств.

Аналитическая химия обладает специфическим математическим аппаратом, позволяющим провести метрологическую оценку ве­щества и определить его соответствие требованиям нормативно-­технической документации. При проведении количественного ана­лиза важное место принадлежит его правильности и воспроизводи­мости. Они тесно связаны с метрологическими параметрами хими­ческих реакций, аналитических приборов и измерителей. Все ана­литические приборы регулярно подвергаются обязательной госу­дарственной проверке в специальных метрологических лаборато­риях. В случае необходимости проводят настройку и калибровку приборов-измерителей.

Задачи аналитической химии как метро­логической науки входит следующее:

1) расчет количественного содержания веществ в материалах элементов, функциональных групп в веществах;

2) определение и расчет правильности и воспроизводимости химического анализа;

3) оценка правильности аналитических приборов и измерителей и их калибровка;

4) разработка метрологических документов, нормирующих качественные и количественные химические показатели веществ и материалов, - ГОСТ, ТУ, фармакопейных статей

5) метрологическая оценка применимости химических реакций для анализа.

**ОТБОР ПРБ ДЛЯ АНАЛИЗА**

Существенное место в химическом анализе занимает отбор проб веществ и материалов. Различают несколько видов проб:

а) первичную, или генеральную пробу отбирают на первом этапе от большой массы материала;

б) лабораторную, или паспортную, пробу получают после уменьшения генеральной пробы до массы, необходимой для проведения полностью всего анализа;

в) анали­тическую пробу - отбирают от лабораторной для проведения еди­ничного определения.

В пробе различают определяемое вещество и основу. Определяемых веществ в пробе может быть несколько. Например, в стали, определяют железо, хром, углерод и т. д.

Перед отбором генеральной пробы необходимо определить ее представительность, рассчитать массу пробы, позволяющую провести весь анализ. Под **представительностью** понимают соответствие состава пробы среднему составу анализируемого материала. Методы отбора представитель­ной пробы зависят от характера материала.

**Отбор пробы газов.** Вследствие большой однородности газов и их смесей, генеральная проба может быть относительно небольшой. Пробу отбирают, измеряя объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с запорной жидкостью, или при помощи специальной ловушки.

В замкнутом пространстве (цех и.т.п.) газ отбирают из разных точек, смешивают и анализируют.

Из потока газа отбирают пробу методом продольных струй и методом поперечных сечений. Метод продольных струй применяется тогда, когда состав газа вдоль потока не меняется. Поток делят на ряд струй и отбирают через одну. Если состав меняется, то используют метод поперечных сечений (используя отверстия на трубе на определенных расстояниях). В зависимости от требований анализа пробы смешивают или анализируют по отдельности.

**Отбор проб жидкости.** Способы отбора различаются для гомогенных и гетерогенных жидкостей.

Для гомогенных, однородных по составу жидкостей, находящихся в большой емкости, производят процесс перемешивания. При отборе пробы из несколь­ких емкостей жидкость в каждой из них перемешивают, отбирают из каждой емкости одинаковые объемы жидкости и смешивают их друг с другом. Если жидкие материалы расфасованы (например, жидкие лекарства во флаконах или ампулах), из определенного числа упаковок каждой серии отбирают по несколько флаконов или ампул, содержимое которых достаточно для проведения трех контрольных и трех арбитражных анализов (в случае проверки серийной заводской продукции). Флаконы вскрывают и жидкость смешивают. Жидкости с осадком перед взятием проб тщательно перемешивают, стремясь, чтобы осадок равномерно распределился по всему объему жидкости, и быстро отбирают пробу. Для отбора проб жидкостей применяют специальные пробоотборники колбы, бюретки или пипетки, которые погружают на определенную глубину и захватывают ими порции жидкости. В объектах природы – река, озеро пробы отбирают через определенные промежутки времени и на различной глубине. Если анализируются сбросы, стоки промышленных предприятий, то отбор производится ниже, в месте и выше по течению от мести стока или сброса.

Для неоднородных гетерогенных жидкостей, и вязких материалов пробы отбирают после тщательного пере­мешивания (если возможно, если невозможно, то посте отстаивания) из верхней, средней и нижней частей массы (из каждого расслоившегося слоя).

Пробы твердых и сыпучих материалов отбирают из разных мест упаковки, стремясь, чтобы были захвачены наружные и внутренние слои материала, которые могут отличаться составом вследствие выве­тривания, увлажнения и т. д. Так как твердые и сыпучие материалы часто неоднородны и имеют частицы разного размера, рассчитывают представительность пробы. Массу m представительной пробы сыпучих неоднородных материалов определяют по формуле, учи­тывающей размер частиц г, содержащих определяемое вещество, плотность этих частиц р, вероятность нахождения частиц в мате­риале Р, относительное стандартное отклонение распределения частиц в массе материала σ:

m = р(4/3)πR3 (1-Р/Рσ2)

Например, если в материале по данным предварительного хими­ческого и фазового (по размерам частиц) анализа находится 20 % частиц (Р = 0,2) с определяемым веществом, 80 % - частиц, не со­держащих вещества (1 - Р = 0,8), частицы имеют размер r = 0,2 см, плотность р = 2,0, то при стандартном отклонении, например σ = 0,02 (2,0 %), масса представительной пробы, достаточно пра­вильно отражающей состав материала, равна:

m=2,0(4/3) 3,14 0,23(0,8/0,2 0,022) = 670 г

При определении представительности пробы подобным образом предварительно проводят фазовый анализ материала, определяя в нем количество (в %) и стандартное отклонение частиц, содержа­щих определяемое вещество, их размер и плотность материала.

Если твердое вещество находится в виде целого, учитывая, возможную неоднородность материала, объект дробят если он хрупкий, распиливают через равные промежутки или высверливают в разных местах.

Если анализу подвергается биологический материал (растения, части животных), то среднюю пробу отбирают из разных мест биологического материала: берут все части растений, стремясь, чтобы они равномерно были представлены в пробе. Опытным путем установлено, что средняя проба является представительной, если отбираются следующие количества, например, растительного мате­риала: кора и корни цельные - 600-650 г; кора и корни измель­ченные - 150-200; листья, травы цельные - 400-600; листья, травы измельченные - 200; цветки - 300 г.

Отобрав представительную первичную пробу сухих материалов, ее измельчают, перемешивают и сокращают до размеров лаборатор­ной пробы. Сокращение обычно проводят квартованием. При квар­товании измельченную пробу высыпают на ровную поверхность, перемешивают, разравнивают в форме квадрата и делят квадрат по диагонали на четыре части. Две противоположные части отбра­сывают, затем с остатком повторяют квартование до получения необходимой лабораторной пробы. Масса лабораторной пробы зависит от содержания определяемого вещества и чувствительности применяемой методики анализа. Чем чувствительнее методика, тем меньше масса лабораторной пробы. Подготовив лабораторную пробу, для проведения отдельных анализов из нее отбирают ана­литические пробы, которые взвешивают на аналитических или тех­нических весах и подвергают дальнейшей аналитической обработке.

**Потери и загрязнения при отборе. Хранение пробы.**

1. Потери при измельчении – 3% массы объекта.
2. Потеря летучих продуктов – в зависимости от состава объекта.
3. адсорбция объекта на поверхности емкости хранения.
4. Химические реакции, меняющие состав объекта.

Для избежания данных потерь и погрешностей анализа, хранение и консервация объектов проводится согласно соответствующим и выбранным вами методикам анализа. Природную воду анализируют спустя 1-2 часа после отбора. Пробы можно стабилизировать охлаждением до 00С на несколько часов и резким замораживанием на несколько месяцев (-200С). Хранят пробы в условиях гарантирующих постоянство их состава.

**ПРОБОПОДГОТОВКА**

Выделяют три основных операции пробоподготовки – высушивание, разложение, устранение влияния мешающих компонентов.

Объект содержит переменное количество воды, (чаще всего несвязанную воду: адсорбированную, окклюдированная полостями минералов, руд и горных пород). Также может содержатся кристаллизационная или конституционная (выделяющаяся при разложении вещества) вода (химически связанная). Для правильности анализа, необходимо удалить влагу из объекта, высушить его до постоянной массы и ли определить содержание влаги. До постоянной массы высушивают при температуре 105 – 1100С в течении экспериментально установленного времени (когда вес перестает изменяться на 0,1 г).

Способы разложения делят на «сухие» и «мокрые», устранение влияния мешающих компонентов (см. ранее).

**Количественный анализ.**

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ ВЕСЫ**

Все измерения в химическом анализе проводятся с помощью аналитических приборов и мерной посуды. Правильность и вос­производимость аналитических приборов и измерителей существенно влияет на адекватность результатов химического анализа истинным данным. Химик-аналитик осуществляет текущий контроль за пра­вильностью и воспроизводимостью показаний аналитических при­боров и измерителей.

Основным аналитическим прибором являются лабораторные тех­нические и лабораторные аналитические весы. (Повторить материал первого курса и подготовится к коллоквиуму по посуде и технической безопасности).

**Метрологические основы аналитической химии.**

Химический анализ - сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта: постановка задачи, выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка к анализу, проведение измерения, обработка результатов. Основная задача химического анализа – определение количества вещества, и следовательно, прежде чем перейти рассмотрению этапов анализа, необходимо рассмотреть используемые в аналитической химии единицы измерения.

**Единицы количества вещества и способы выражения концентрации.**

Моль, молярный объем, молярная масса, молярный заряд (Q) – это общий заряд 1 моль вещества. Для однозарядных частиц Q = 96485 Кл/моль (число Фарадея), для z зарядных частиц Q = zF.

***Расчеты в аналитической химии.***

Закон эквивалентов – основной закон аналитической химии.

n1=n2, ; V1C1 = V2C2.

РАСЧЕТЫ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Титриметрический анализ проводят для определения процент­ного или массового содержания веществ в образце, который может быть сухой пробой или раствором.

**Способы выражения концентрации.**

В аналитической химии часто имеют дело с определенным количеством вещества растворенном в некотором объеме, т.е. с определенной концентрацией вещества.

Молярность, массовая доля, объемная доля, моляльность, эквивалент или нормальность (закон эквивалентов Дальтона – это основа количественных расчетов аналитической химии).

В практике титриметрического анализа концентрацию растворов чаще всего выражают в виде молярной, нормальной (эквивалентной) концентраций и титра.

Молярная концентрация – основной способ выражения концентрации растворов в соответствии с требовании Международной системы измерений (СИ). Это отношение количества молей вещества к объему раствора в литрах.

Нормальная концентрация – это содержание количества эквивалентов вещества в 1 л раствора.

Эквивалентом вещества называется некая реальная или условная частица, которая может образовывать связь с 1 атомом водорода или 1 электроном (в окислительно-восстановительных реакциях).

Титр раствора – масса вещества, содержащаяся в 1 мл раствора.

Т = (Сн ⋅М)/1000, где С = эквивалентная концентрация, М - молярная эквивалентная масса вещества, 1000 мл.

Титр соответствия или по определяемому веществу – масса определяемого вещества в граммах, взаимодействующая с 1 мл данного раствора.

Т = (Сраствора А ⋅М определяемого вещества В)/1000.

*Пример.* Вычислить титр КMnO4 по железу, если нормальная эквивалентная концентрация раствора перманганата 0,1200 моль/л.

*Решение* пишем уравнение реакции

5Fe2+ + MnO4- + 8H+ = 5Fe3+ + Mn2+ + 4H2О

Эквивалентная масса железа = 1⋅55,85 = 55,85 г/моль.

Т КMnO4/ Fe = (СКMnO4 ⋅М Fe2+)/1000 = (0,1200⋅55,85)/1000= 0,006702 г/мл

***Вычисления при приготовлении растворов.***

Навеску вещества *(т)* для приготовления определенного объема раствора с заданной молярной концентрацией с(х) или молярной концентрацией эквивалента c(fэкв(X)⋅ х) рассчитывают, используя формулы:

*т= c(x)* ⋅*M(x)* ⋅*V,*

*т= с(fэкв(Х)* ⋅*Х)* ⋅ *M(fэкв(X)* ⋅*X)* ⋅ *V,* где *V* - вместимость колбы, *Л; М(х)-* молярная масса вещества, *г/моль; M(fэкв(x)* ⋅ х) - молярная масса эквивалента вещества, *г/моль.*

Пример. Сколько К2Сr2O7, необходимо взять для приготовления 250,0 мл раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,100 моль/л (К2Сr2O7) = 1/6

Решение: Навеску К2Сr2O7, находим, используя формулу: m = 0,100⋅1/6⋅294,2⋅0,25= 1,2258г.

Пример. Сколько *мл* 20%-й *H2SO4. (ρ=1,14г/см3)* следует взять, чтобы приготовить 500 *мл* раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 *моль/л*, если *(H2S04)* = ½.

Решение: Вычислим, сколько безводной (100%-й) *H2SO4* требуется для приготовления данного раствора. По формуле рассчитываем *т* = *c(1/2 H2SO4)⋅M(1/2 H2SO4)⋅ V* = 0,1⋅1/2⋅98⋅0,5= *2,45г*

Далее рассчитываем, какую массу 20% - й *H2SO4* нужно взять, чтобы она содержала 2,45 *г* кислоты ω,%= (*траств.в-ва/mраствора)*100;

*m раствора = (*2,45⋅100)/20 = 12,25 *г*

Чтобы найти объём кислоты, делим найденную массу на плотность 20%-го раствора H2SО4: V = m/ ρ = 12,25/1,14 = 10,7 мл.

Пример. Какой объём раствора НСl с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/л необходимо взять для приготовления 250 мл раствора с С(НСl) = 0,1 моль/л.

Решение: При разбавлении раствора его объём и молярная концентрация эквивалента будут меняться, но общее количество моль эквивалентов растворенного вещества остается постоянным. Поэтому справедливо равенство: С1V1= = C2V2 (индекс 1 относится к раствору до разбавления, индекс 2 – после разбавления). Применяя его к рассматриваемому случаю, получим: V⋅2,0 = 0,1⋅250; V = (0,1⋅250)/2,0 = 12,5 мл. Таким образом, необходимо взять 12,5мл раствора НСl С= 2 моль/л.

***Вычисления результатов анализа.***

В основе расчетов в титриметрическом методе анализа лежит принцип эквивалентности: количество молей эквивалента определяемого вещества А в точке эквивалентности равно количеству молей эквивалента титранта В т.е.

c(fэкв(A) ⋅ А) ⋅ V(A) = c(fэквВ) ⋅ В) ⋅ V(В)

Из этого соотношения можно найти молярную концентрацию эквивалента определяемого вещества, массу вещества в граммах по формуле:

*т= с(fэкв(Х)* ⋅*Х)* ⋅ *M(fэкв(X)* ⋅*X)* ⋅ *V,*

Пример. Сколько граммов соды Na2CO3 было взято для анализа, если после растворения навески в мерной колбе емкостью 100 мл и разбавления раствора водой до метки на титрование 10,00мл полученного раствора с образованием Н2СО3 израсходовано 11,25 мл раствора НCl (C = 0,1132моль/л)?

Решение: Nа2СО3 + 2НСl = NаСl + Н2СО3, fэкв(Nа2СО3) = 1/2, (НСl) = 1.

Находим С(1/2Nа2СО3) по формуле c(fэкв(A) ⋅ А) ⋅ V(A) = c(fэквВ) ⋅ В) ⋅ V(В) = (0,1132⋅11,25)/10,00 = 0,1274 моль/л. Затем рассчитываем массу соды в колбе на 100.0мл:

m=С(1/2Nа2СО3)⋅ M(1/2Nа2СО3)⋅vколбы = 0,1274 ⋅ (1/2) ⋅ 106⋅0,1 = 0,6752г.

В данных расчетах используются числа с четырьмя значащими цифрами.

***Расчеты кривых титрования.***

Кривые титрования позволяют правильно выбрать индикатор. Для построения кривой титрования в методе кислотно-основного титрования рассчитывают значения рН в различные моменты титрования:

1. до начала титрования;
2. в промежуточные моменты до точки эквивалентности;
3. в точке эквивалентности;
4. после точки эквивалентности.

Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием (HCl (100 мл С=0,1 моль/л) +NaOH (С=0,1 моль/л)).

Записываем уравнение химической реакции:

НСl + NaОН → NaСl + Н2О

Н+ + ОН- → Н2О

Гидроксид натрия и соляная кислота относятся сильным основаниям. Диссоциируют полностью.

Определяем состав раствора на различных стадиях титрования и подбираем соответствующие формулы расчета рН.

До начала титрования в растворе присутствует только сильная кислота:

рН = р[Н+] = -lgCHCl = 1.

В процессе титрования до точки эквивалентности в растворе присутствует недотитрованная кислота и ее соль, образующаяся в процессе титрования. Расчет рН проводим по формуле:

СН+ = (СНСl ⋅VHCl – CNaOHVNaOH)/ VHCl + VNaOH

рН = р[Н+] = -lgCH+

Рассчитывается в точках 50,00; 90,00; 99,00; 99,90; 99,99 мл.

В точке эквивалентности в растворе находится только соль NaCl, образованная сильным основанием и сильной кислотой, не подвергающаяся гидролизу. Расчетная формула рН:

[Н+] = [ОН-] = 10-7

После точки эквивалентности в растворе наряду с солью появляется избыток титранта – щелочи NaОН. Присутствие соли NaCl не оказывает влияния на рН раствора, который целиком зависит от концентрации щелочи:

рН = 14 + lgC NaOH,

где CNaOH=( CNaOHVNaOH –СНСl ⋅VHCl)/ VHCl + VNaOH

Рассчитывается в точках 100,01; 100,10; 101,00; 110,00 мл.

4. Заполняем таблицу:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| V(NaOH), см3 | Формула расчета рН раствора | Расчет рН раствора |
| 0,0 | рН = р[Н+] = -lgCHCl = 1. | 1 |
| 50,00 | СН+=(СНСl⋅VHCl–CNaOHVNaOH)/VHCl+VNaOH  рН = р[Н+] = -lgCH+ | 1,477 |
| 99,00 | 3,299 |
| 99,90 | 4,301 |
| 100,00 | [Н+] = [ОН-] = 10-7 | 7 |
| 100,10 | рН = 14 + lgC NaOH,  CNaOH=(CNaOHVNaOH–СНСl⋅VHCl)/VHCl+VNaOH | 9,699 |
| 101,00 | 10,697 |
| 110,00 | 11,678 |

Строим кривую титрования в координатах рН – V(NaОН):

6. Скачок на кривой титрования лежит в пределах рН от 4,00 до 10,00. В точке эквивалентности рН = 7,00.

7. Подбираем три индикатора, интервал перехода которых захватывает рН в точке эквивалентности:

Можно использовать все индикаторы показатель титрования которых лежит в этих пределах: метилоранж (рТ = 4,0), метиловый красный (рТ = 5,5), фенолфталеин 9 рТ = 9,0).

Титрование с индикатором будет более точным, если его рТ совпадает с рН в точке эквивалентности.

Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием (С6Н5СООН (100 мл С=0,02 моль/л) +NaOH (С=0,02 моль/л)).

1. Записываем уравнение химической реакции:

С6Н5СООН + NaОН → С6Н5СООNa + Н2О

Н+ + ОН- → Н2О

1. Гидроксид натрия относится к сильным основаниям. Бензойная кислота слабый электролит, полностью не диссоциирует, значение рК = 4,20.
2. Определяем состав раствора на различных стадиях титрования и подбираем соответствующие формулы расчета рН.

До начала титрования в растворе присутствует только слабая бензойная кислота.

В процессе титрования до точки эквивалентности в растворе присутствует недотитрованная слабая бензойная кислота и ее соль С6Н5СООNa, образующаяся в процессе титрования. Растворы такого состава относят к буферным растворам.

При вычислении рН раствора в процессе титрования без учета разбавления и при условии равенства первоначальных концентраций кислоты и щелочи отношение Скислота / Ссоль можно заменить отношением объема недотитрованной кислоты к объему добавленного титранта.

В точке эквивалентности в растворе находится только соль С6Н5СООNa, образованная сильным основанием и слабой кислотой, подвергающаяся гидролизу по аниону.

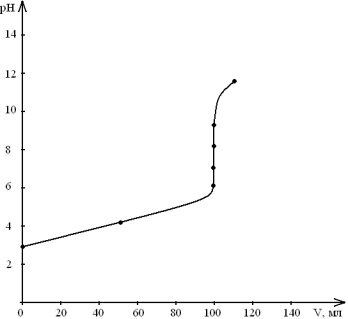
Концентрацию соли С6Н5СООNa в точке эквивалентности принимаем равной первоначальной концентрации бензойной кислоты. Разбавлением раствора пренебрегаем.

После точки эквивалентности в растворе наряду с солью появляется избыток титранта – щелочи NaОН. Присутствие соли С6Н5СООNa не оказывает влияния на рН раствора, который целиком зависит от концентрации щелочи:

Заполняем таблицу:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| V(NaOH), см3 | Формула расчета рН раствора | Расчет рН раствора |
| 0,0 | рН=1/2рК(С6Н5СООН)–1/2lgC(С6Н5СООН) | рН = 2,10 – (-0,849) = 2,95 |
| 50,00 | рН = рК(С6Н5СООН) – lg(C(С6Н5СООН)/C(С6Н5СООNa) | C(С6Н5СООН)=(50 мл⋅0,02моль/л)/150 мл  C(С6Н5СООNa)=(50мл⋅0,02моль/л)/150мл  рН = 4,20 |
| 99,00 | рН = рК(С6Н5СООН) – lg(C(С6Н5СООН)/C(С6Н5СООNa) | C(С6Н5СООН)=(1 мл⋅0,02моль/л)/199 мл  C(С6Н5СООNa)=(99мл⋅0,02моль/л)/199мл  рН = 4,20 – 0,+1,99 = 6,19 |
| 99,90 | рН = рК(С6Н5СООН) – lg(C(С6Н5СООН)/C(С6Н5СООNa) | C(С6Н5СООН)=(0,1мл⋅0,02моль/л)/199,9мл  C(С6Н5СООNa)=(99,9мл⋅0,02моль/л)/199,9мл  рН = 4,20 + 1 + 1,999 = 7,199 |
| 100,00 | Точка эквивалентности  рН = 7 + 1/2рК(С6Н5СООН) + 1/2lgC(С6Н5СООNa) | рН = 7 + 2,10 + (-0,849) = 8,25 |
| 100,10 | рН = 14 + lgCТNaОН  CТNaОН = (CТNaОН·VТNaОН – C(С6Н5СООН) ·V(С6Н5СООН)) / VТNaОН +V(С6Н5СООН) | рН = 14 + (-4,699) = 9,30 |
| 101,00 | рН = 14 + (-3,699) = 10,30 |
| 110,00 | рН = 14 + (-2,699) = 11,30 |

Строим кривую титрования в координатах рН – V(КОН):



Скачок на кривой титрования лежит в пределах рН от 7,20 до 9,30, что соответствует объемам титранта от 99,90 до 100,10 см3. В точке эквивалентности рН = 8,25.

Подбираем три индикатора, интервал перехода которых захватывает рН в точке эквивалентности:

Крезоловый красный, интервал перехода 7,2 – 8,8;

рТ = (7,2 + 8,8)/2= 8

α - нафтолфталеин, интервал перехода 7,3 – 8,7;

рТ = (7,3 + 8,7)/2= 8

Тропеолеин 000, интервал перехода 7,6 – 8,9;

рТ = (7,6 + 8,9)/2= 8,25

Титрование с индикатором тропеолеином 000 будет более точным, так как его рТ совпадает с рН в точке эквивалентности.

Кривая титрования сильной кислотой слабого основания (НСl (100 мл С=0,1 моль/л) +NH4ОН (100 мл, С=0,1 моль/л)).

Заполняем таблицу:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| V(HСl), см3 | Формула расчета рН раствора | Расчет рН раствора |
| 0,0 | рН=14-рОН = 14 – (1/2рК(NН4OH )–1/2lgC(NН4OH)) | рН = 11?3 |
| 50,00 | рН = 14 – (рК(NН4OH) – lg(C(NН4OH)/C(NН4Cl)) | C(NН4OH)=(50 мл⋅0,02моль/л)/150 мл  C(NН4Cl)=(50мл⋅0,02моль/л)/150мл  рН = 9,25 |
| 99,00 | рН = 14 – (рК(NН4OH) – lg(C(NН4OH)/C(NН4Cl)) | C(NН4OH)=(1 мл⋅0,02моль/л)/199 мл  C(NН4Cl)=(99мл⋅0,02моль/л)/199мл  рН = 7,25 |
| 99,90 | рН = 14 – (рК(NН4OH) – lg(C(NН4OH)/C(NН4Cl)) | C(NН4OH)=(0,1мл⋅0,02моль/л)/199,9мл  C(NН4Cl)=(99,9мл⋅0,02моль/л)/199,9мл  рН = 6,25 |
| 100,00 | Точка эквивалентности  рН = 7 - 1/2рК(NН4OH) - 1/2lgC(NН4Cl) | рН = 5,13 |
| 100,10 | рН = - lgCH+  CH+ = (C(HCl)·V(HCl) – C(NH4OH) ·V(NH4OH)) / V(HCl) +V(NH4OH) | рН = 4,3 |
| 101,00 | рН = 3,3 |
| 110,00 | рН = 2,3 |

Точка эквивалентности титрования NH4OH + HCl находится в кислой области. Скачек титрования составляет 2,3 единицы рН. Для титрования следует использовать индикатор – метиловый оранжевый.

РАСЧЕТЫ В ГРАВИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

При гравиметрическом анализе проводят с веществом ряд хими­ческих операций, получая так называемую гравиметрическую и осаждаемую форму вещества.

***1. Вычисление результатов анализа.***

При анализе вещества гравиметрическим методом определяемый компонент выделяют в осадок (осаждаемая форма), который затем отфильтровывают, промывают, прокаливают до постоянной массы и взвешивают (гравиметрическая форма). Зная величину навески *(а),* массу полученного осадка *(т) и* его химическую формулу, вычисляют содержание определяемого элемента (ω, %).

Пример. При определении содержания Са3(РО4)2 в удобрении кальций выделили в виде СаС2О4.Осадок прокалили и взвесили в виде СаО*.* Масса СаО равна 0,2800 *г* при навеске удобрения в 1,0000 *г* . Вычислить содержание Са3(РО4)2 в удобрении в %.

Решение: 1 моль Са3(РО4)2 дает 3 моль СаО

х - 0,2800 г

х = 0,2800 = mF, где F - называется фактором пересчета или гравиметрическим фактором (множителем). Если известен фактор пересчста *F,* то содержание вещества в % вычисляют по формуле:

ω,% = (mF100)/а, где m – масса гравиметрической формы, а – масса навески вещества для анализа.

F = 1,8444; ω,% = 51,64%.

***2. Расчет навески для анализа.***

При работе с бумажным фильтром обычно берут такую навеску вещества дляанализа, чтобы масса прокаленного осадка была ≈ 0,1 *г* при осаждении аморфных осадков типа *Fе(ОН)3, Аl(ОН)3 и≈ 0,2 г* при осаждении кристаллических осадков, например, CaC2O4. Если осадок тяжелый и легко прокаливается (например, *BaS04),* то можно допустить, чтобы масса после прокаливания была.0,5 *г;* Навеску вещества для анализа рассчитывают, зная приблизительно содержание вещества в анализируемом образце.

Пример. Рассчитать навеску вещества для определения железа, если известно, что в нём содержится около 10% железа.

Решение: Гравиметрической формой при определении железа является *Fе2О3.*

Из 2⋅56 *г Fe3+* образуется 160 *г* Fе2О3

Из *х* - 0,1 *г* (масса гравиметрической формы)

х = (112⋅0,1­)/160 = 0,07 г

0,07 *г* - 10%

у - 100%,

(0,07⋅100)/10 = 0,7 *г*

Навеску для анализа можно рассчитать, используя формулу:

а = (m⋅F⋅100 % )/ω = (0,1⋅0,6994⋅100)/10= 0,7 *г, где F* = 0.6994

***3. Расчет количества осадителя***.

Осаждение считается практически полным, когда остающееся в растворе количество осаждаемого соединения не превышает погрешность взвешивания (0,0002 г). Для более полного выделения в осадок определяемого иона в раствор вводят избыток осадителя по сравнению с рассчитанным значением по стехиометрии реакции. Если осадитель полностью удаляется при прокаливании, то рекомендуется его 100 % - й избыток, в случае нелетучего осадителя ограничиваются введением 20 - 30%-ного избытка.

Пример. Вычислить объем 2%-ного раствора аммиака, необходимого для осаждения железа в виде *Fe(OH)3*. (Гравиметрическая форма).

Решение: При расчете навески для анализа была задана масса *Fе2О3* равная 0,1 *г.* В соответствии со схемой анализа рассчитываем стехиометрическое количество NH4OH, необходимое для осаждения железа:

2Fe3+ + NH4OH → 2Fe(OH)3↓ прокаливание → Fe2О3

6 моль или 6⋅35 г (NH4OH) - 1 моль или 160 г (Fe2O3)

х г - 0,1 г

х = (6⋅35⋅0,1)/160 = 0,14 г

Для получения 0,1 г Fe2O3 необходимо взять 0,14 г. NH4OH.

Вычислим объем 2%-ного раствора аммиака.

ω = (mрастворенного вещества/mраствора) ⋅100%

mраствора = (0,14⋅100)/2 = 7,0 г. Плотность 2%-ного раствора аммиака ≈1г/см3. V = m⋅ρ = 7,0 мл. Т.к. аммиак летучее вещество, для полного осаждения надо взять 100%-ный избыток – 14,0 мл.

***4. Пересчет на сухое вещество.***

Медная руда содержит по массе 3,93% меди и 12,44% влаги. Вычислить массовую долю меди в сухом образце. Масса влажной навески в 100/(100-12,44) = 1,1421 раз. Во столько же раз увеличаться и массовые доли компонентов после высушивания: 1,1421х3,93 = 4,4884%.

**Количественный анализ.**

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.**

**Значащие цифры.**

Одно и тоже число можно записать двумя способами: 0,0231 = 2,31х10-2. Вторая форма дает четкое представление о количестве значащих цифр. Нули предшествующие первой цифре отличной от нуля, не значащие цифры, а лишь указывают на порядок числа (0,00054=5,4х10-4, 0,005=5х10-3). Нули в середине числа всегда значащие цифры (65005 = 6,5005х104). Последние нули стоящие после запятой всегда значащие цифры (100,0 = 1,000х102). Для целых чисел после 10 и выше нули могут быть значащими и незначащими цифрами, в зависимости от точности анализа (12100=1,21х104, 12100=1,210х104).

**ОШИБКИ АНАЛИЗА.** Чтобы результаты химического анализа достоверно отображали состав анализируемого материала, необходимо учесть возможные отклонения результатов анализа. Методы химического анализа в связи с этим характеризуют правильностью и воспроизводи­мостью. Правильность определяет степень близости результата анализа к действительному содержанию вещества. Так как при анализе обычно проводят несколько измерений, то правильность отражает разницу среднего арифметического и действительного значения. В учебной и научной литературе правильность часто называют систематической ошибкой. Систематические ошибки воз­никают постоянно и вызваны неточностью аппаратуры, мерной посуды. Их устраняют, проверяя и калибруя аппаратуру и посуду, а также с помощью стандартных веществ и образцов.

Воспроизводимость характеризует отклонение отдельных изме­рений от их среднего арифметического значения. Часто воспроиз­водимость называют случайной ошибкой, так как она возникает вследствие случайных причин. Среди случайных отклонений выде­ляют промахи - отклонения с большими значениями, резко отли­чающиеся от других.

Различают также абсолютные и относительные ошибки. Абсо­лютные ошибки выражают в абсолютных цифрах, относительные ­в процентах от результата анализа. Например, если абсолютная ошибка определения 0,2030 г сульфата железа составила 0,0030 г, то относительная ошибка равна:

0,2030-100 = 0,0030.100 -147

Ошибки анализа появляются вследствие различных причин.

**Ошибки измерений**. Применяемые в анализе аналитические весы и мерные приборы имеют погрешности. Например, аналити­ческие весы обычно имеют точность до четвертого знака после запятой, мерные приборы - пипетки, бюретки, цилиндры, мер­ные колбы - также обычно имеют погрешность в несколько деся­тых и сотых долей кубического сантиметра. Поэтому перед прове­дением анализа рекомендуется определить точность аналитических весов и откалибровать мерную посуду. На точность анализа сильно влияют масса навески вещества и измеряемый объем раствора. При отвешивании на аналитических весах не рекомендуется брать навески меньше 0,1000 г, иначе сильно возрастает ошибка. Ана­логично при использовании бюреток необходимо учитывать, что максимальная точность отмеривания на них находится в преде­лах 0,02 см3 и определяется объемом капли (0,05 см3). При отме­ривании на бюретках небольших объемов раствора (меньше 10 см3) ошибка может достигать долей процента. Поэтому при работе с бюретками объемы отмериваемых растворов должны быть не ме­нее 20 см3.

**Химические ошибки**. Они возникают вследствие неполноты протекания химической реакции. Чаще всего возникают индикаторные, кислотно-основные, окислительно-восстановительные и дру­гие типы химических ошибок. Более подробно они описаны в соот­ветствующих разделах. В качестве примера рассмотрим причины возникновения индикаторных ошибок. Индикаторы, применяемые в объемном анализе для определения точки эквивалентности, изменяют свою окраску в некотором интервале возле точки экви­валентности. Например, метиловый оранжевый, применяемый при титровании сильных кислот, изменяет окраску при рН 4 раньше точки эквивалентности, наступающей при рН 7. Это вызывает появление индикаторной ошибки, так как раствор кислоты недотитровывается щелочью. Поэтому при титровании кислот и осно­ваний необходимо применять индикаторы, дающие переход окраски в области, близкой к точке эквивалентности, и проводить расчет индикаторных ошибок.

Для уменьшения ошибок различного рода титрование проводят не менее трех раз и используют так называемый контрольный опыт, который выполняется в одинаковых условиях со стандарт­ным веществом, или же проводят слепой опыт без определяемого вещества. К определенному объему воды добавляют индикатор(и другие реагенты) и титруют до изменения окраски индикатора. Объем титранта, израсходованный на титрование воды до изме­нения окраски индикатора, потом вычитают из результатов ана­лиза. Ошибки можно уменьшить, аккуратно выполняя титрование. Последние порции титранта необходимо добавлять по каплям, чтобы не перетитровывать анализируемый раствор. Целесообразно также использовать бюретки, дающие капли маленького объема (0,02 см3 и меньше), или применять насадки на бюретки в виде капиллярных трубок, опущенных в титруемый раствор и обеспе­чивающих медленное истечение титранта.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.**

**Виды погрешностей при анализе.** Анализ невозможно выполнить абсолютно точно из-за отсутствия идеально точных измерительных приборов, вследствие несовершенства методики и др. Поэтому результаты анализа всегда содержат некоторую погрешность. Различают 3 вида погрешностей: грубые, систематические и случайные.

Грубые погрешности (промахи) - это погрешности, значительно искажающие результаты анализа. Результат, содержащий грубую погрешность, резко отличается по величине от результатов остальных измерений. Причины появления грубых погрешностей - неправильный отсчет по шкале бюретки при титровании, проливание части раствора, неверная запись результатов измерений и т.п.

Систематические погрешности возникают под действием постоянных причин; неправильной настройки прибора, неправильного приготовления стандартного раствора, непригодности данной методики и т.д. Систематические погрешности можно выявить, устранить или учесть.

Случайные погрешности возникают в результате неконтролируемых изменений в условиях измерения (температуры, влажности воздуха и т.д.). В отличие от систематических погрешностей случайных погрешностей не могут быть, учтены или устранены введением каких-либo поправок. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных измерений или определений. Величину случайной погрешности можно оценить с помощью методов математической статистики.

**Оценка результатов анализа**. Так как получать истинное значение определяемой величины практически невозможно из-за наличия погрешностей, задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины. При отсутствии систематических погрешностей, когда число измерений (n) очень велико (n→к бесконечности) в большинстве случаев наблюдается так называемой нормальное или Гауссово распределение случайной величины, графически представленное на рис.

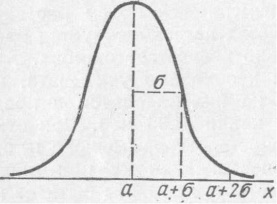


РИС. Кривая нормального распределении случайной величины.

Здесь у = f(х) - функция плотности вероятности нормального распределения для всех значений Х от - бесконечности до +бесконечности ; σ -стандартное отклонение от случайной величины Х (в нашем случае - результата анализа), которое характеризует погрешность метода анализа. Из приведенной на рисунке кривой видно:

а) наиболее вероятным значением определяемой величины является среднее арифметическое: 

б) отклонения от среднего со знаком (+) и (-) одинаково вероятны (кривая симметрична), причем малые отклонения более вероятны, чем большие;

в) имеются две точки перегиба Х1 и Х2 которые находятся на расстоянии ±σ от х.

Из теории погрешностей следует, что в области ±σ находятся 68,3% результатов. Говорят, что с вероятностью Р = 0,683 можно утверждать; случайная погрешность определений не выйдет за пределы ±σ; т .е. из 100 результатов около 30 могут быть вне границ ±σ. Внутри пределов±2σ находится 95 % результатов. Вероятность того, что величина х окажется за пределами этого интервала Р = 0,95, т.е. из 100 результатов только 5 значений могут находиться вне этого интервала. Соответственно, при Р = 0,997 результат х, выходящий за пределы ±3σ. может получиться только в 3 - х случаях из 1000 определений.

Таким образом, практически все случайные колебания определяются значениями х, заключающимися в пределах ±3σ. Поэтому погрешности, превышающие 3σ, следует рассматривать как промахи. Приведенные выше выводы, основанные на классической теории погрешностей, справедливы при большом числе определений n→ к бесконечности. В практике обычно имеют дело с небольшим (конечным) числом определений. В этом случае полученные результаты рассматривают как случайную выборку из некоторой генеральной совокупности. Стандартное отклонение выборки подчиняется не нормальному распределению Гаусса, а tp - распределению Стьюдента. Обработку результатов при малом числе определений проводят по приведенной ниже схеме.

Схема обработки результатов анализа.

1. Оценка грубого отклонения. Если среди данных анализа есть результат, резко отличающийся от других, необходимо провести объективную оценку, является ли данный результат грубым отклонением. Если этот результат, действительно содержит грубую погрешность, он отбрасывается при обработке результатов.

Оценку грубого отклонения обычно проводят по Q – критерию (табл.8.1)

Таблица 8.1

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| n (число опытов) | Р (доверительная вероятность) | |
| 0,95 | 0,99 |
| 3  4  5  6  7 | 0,94  0,77  0,64  0,56  0,51 | 0,99  0,89  0,76  0,70  0,64 |

Сначала результаты располагают по возрастанию или убыванию. Затем проверяемый результат, а он окажется крайним, сравнивается с соседним с ним. Qр -критерий рассчитывают по уравнению:

Qp = , где Хn – Х n-1 - разность соседних результатов, один из которых проверяется; Хn – Х 1 - разница между крайними значениями (размах варьирования). Вычисленный по экспериментальным данным критерий Qр сопоставляют с табличным значением при заданной доверительной вероятности Р при данном числе опытов. Если Qp < Qт, то грубой погрешности нет. В противном случае она присутствует, и данный результат надо отбросить.

**Пример**. При определении магния в водной вытяжке из почвы получены следующие результаты (в мг на 100 г почв): 14,5; 13,5; 14,0; 14,3. Проверить, не является ли результат 13,5 грубым отклонением.

Решение: Располагают результаты по возрастанию: 13.5; 14.0; 14.3; 14.5

Qр - критерий: Qp =  = 0,5

Находят табличное значение Qт (р = 0,95; n = 4) = 0,77, Ор < Qт, следовательно, проверяемый результат не содержит грубой погрешности и его следует учесть при обработке результатов анализа.

Расчет среднего значения по формуле:



Расчет стандартного отклонения по формуле:



Определение доверительного интервала и представление результата анализа. Так как истинное значение определяемой величины (μ) установить невозможно, с помощью методов математической статистики устанавливают пределы области вокруг экспериментально найденного среднего х, внутри которого следует ожидать с данной степенью надежности нахождения истинного значения. Эта область называется доверительным интервалом.

Для нахождения доверительного интервала для  при заданной вероятности (Р) необходимо умножить S на коэффициент tp (коэффициент Стьюдента), который зависит не только от значения Р, но и числа определений n:

εр = 

Границы, внутри которых может заключаться определяемая величина μ (истинное значение) определяются по формуле:

μ = ±εр

Значение коэффициента tp находится по табл.8.2

Таблица 8.2.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| n | tp | n | tp |
| 2  3  4  5  6 | 12,71  4,3  3,18  2,78  2,57 | 7  8  9  10 | 2,45  2,36  2,31  2,26 |

**Пример.**При определении фосфора в пробах были получены следующие результаты (%):

36,20; 36,35; 36,43; 36,60; 36,45; 37,90; 36,36.

Обработать результаты методом математической статистики (Р = 0,95).

Решение: Выделяется значение 37,90. Рассчитываем его Qр. Он равен 0,77. при сравнении с табличными данными 0,77больше табличного 0,54. Среднее значение 36,40. Стандартное отклонение 0,13. Доверительный интервал – 0,14.

Ответ: содержание фосфора с вероятностью 95% находится в интервале W% = (36,40±0,14)%. В таблице представлены результаты статистической обработки.

Таблица 8.3.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| n | хi | хi  - хсреднее | (хi  - хсреднее)2 |
| 1  2  3  4  5  6 | 36,20  36,35  36,43  36,60  36,45  36,36  36,40 среднее | -0,20  -0,05  +0,03  +0,20  +0,05  -0,04 | 0,040  0,003  0,001  0,040  0,003  0,002  0,089 – сумма всех результатов |

**Выбор метода анализа.** Для выбора метода анализа, необходимо четко знать цель анализа, задачи, которые при этом нужно решить, оценить достоинства и недостатки доступных методов анализа.

Давайте введем понятия методика и метод. Метод – это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу. Методика – подробное описание всех условий и операций проведения анализа определенного объекта. Например, в основу гравиметрического метода анализа положено определение массы соединения, содержащегося или реже теряющего определяемый компонент. В методику гравиметрического анализа входят: способы отделения осадков, способы осаждения, способы перевода осадков вещества в удобную форму для анализа, условия анализа и т.д.

Рассмотри основные факторы, которые нужно принимать во внимание, выбирая метод и методику анализа.

1. Содержание компонента. При выборе метода анализа необходимо учитывать ожидаемое содержание определяемого компонента. Причем важно также соотношение процентного содержания компонента и массы пробы, которую можно взять на анализ.

Разброс концентрации компонента в веществах различной природы бывает очень велик, достигая до 10–8 %, а количество вещества может быть ограничено. Вследствие, этого учитывается такой показатель метода анализа как чувствительность или минимальный порог определения.

Сопоставляя чувствительности различных методов и оценивая примерное содержание компонента в образце, химик выбирает тот или иной метод анализа.

Избирательность метода.

При проведении анализа имеют дело с разнообразными объектами, которые обладают как сложным составом, так и различными физическими и химическими свойствами компонентов. Это также необходимо учитывать при выборе метода анализа. Зная химические свойства основы ожидаемых компонентов анализируемого объекта, оценив возможные помехи, выбирают как можно более избирательный метод, т.е. метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов. Наряду с понятием избирательный метод в аналитической химии используется понятие селективный метод. Это родственные понятия, означающие, что при реакции определения несколько веществ, дают положительный эффект. Чем меньше этих веществ, тем выше избирательность реакции или метода, их селективность.

Повысить избирательность анализа можно изменением условий (рН среды, концентрация реагента, растворитель т.д.). Особенно ценно для анализа – универсальность метода или методики – возможность из одной пробы определить и обнаружить многие компоненты смеси (атомно-эмиссионная спектрометрия, хроматография и т.д.).

**Точность** анализа - это собирательная характеристика метода или ме­тодики, включающая их правильность и воспроизводимость. Когда говорят о высокой точности предполагают, что результаты правильные и разброс дан­ных анализа незначителен. Точность часто характеризуют относительной погрешностью (ошибкой) определения в процентах.

Требования к точности анализа обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Необязательно всегда стремиться к высокой точ­ности. Например, при текущем контроле многих металлургических и хими­ческих производств определение компонентов можно проводить с погреш­ностью в *10-15%.* В том случае, когда важно более точно знать как содер­жание основного компонента, так и содержание вредных примесей (например, в фармацевтической и пищевой промышленности), погрешность недолжна, быть выше 0,1-1 %. для полупроводников же погрешность опреде­ления основных компонентов должна быть ниже 0,1%, а по возможности и 0,01 %, так как физические свойства этих соединений в значительной степени зависят от постоянства их стехиометрического состава.

Достаточно точны гравиметрический и титриметрический методы, по­грешность которых обычно составляет соответственно 0,05 – 0,2 и 0,1-0,5%. Из современных методов наиболее точен кулонометрический, позволяющий проводить определение компонентов с погрешностью 0,001-0,01 %. Как правило, требования к точности химического анализа диктуют тех­нологи, геологи, медики, физики и т. д.

Но у химиков-аналитиков всегда должно быть собственное понимание необходимости достижения той или иной точности при проведении анализа. Неоправданное требование высокой точности определения обычно удлиняет и удорожает химический анализ Так, при увеличении точности определения ряда компонентов с 2 до 0,2% время анализа увеличивается более чем в 20 раз. Завышение требований точности часто приводит к необходимости использовать сложную и дорогостоящую аппаратуру. Таким образом, у исследователя должен быть трезвый подход к выбору более менее точного метода, особенно при проведении массовых химических анализов.

**Экспрессность** метода. Требование, к *экспрессностu,* т. е. быстроте, проведения анализа, часто выдвигается как при выборе метода или так методики. Задачи анализа иногда присутствует необходимость выбора экспрессного, метода. Есть методы, которые позволяют проводить анализ очень быстро: 20 элементов за несколько секунд.

При прочих равных условиях следует выбирать для уменьшения времени анализа наиболее избирательные, не требующие специальной пробоподготовки, методики.

**Стоимость**. При выборе метода анализа нередко большую роль, особенно при проведении серийных и массовых анализов, играет *стоимость химического анализа,* куда входит стоимость используемой аппаратуры, реактивов, рабочего времени аналитика, цена самой анализируемой пробы.

Оценивая стоимость анализа, учитывают также стоимость и доступность метода.

**Количественный анализ.**

**Химические методы количественного анализа.**

***Методы кислотно-основного титрования.***

Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции между кислотой и основанием – реакция нейтрализации.

Н3О+ + ОН- = 2Н2О

В зависимости от титранта различают ацидиметрическое (кислотой) и алкалиметрическое (щелочью) титрование.

Ацидиметрическое (кислотой) титрование применяют для определения сильных и слабых оснований, основных солей, солей слабых кислот и органических соединений, обладающих основными свойствами.

Алкалиметрическое (щелочью) титрование применяют для определения сильных и слабых кислот, кислых солей, солей слабых оснований и органических соединений, обладающих кислотными свойствами.

Возможность применения кислотно-основного титрования определяют по общей константе равновесия кислотно-основной реакции, которая должна быть больше 1.108, если полнота связывания составляет 99,9%, а его остаток – 0,01%.

Определение точки эквивалентности проводят:

1. химическими индикаторами и физико-химическими методами по значению рН среды;
2. электрической проводимости раствора (кондуктометрия);
3. изменение оптических свойств (фотометрия и спектрофотометрия) и т.д.

**Кислотно-основные индикаторы.**

Вещества меняющие свое строение и физические свойства при изменении свойств среды. Чаще всего изменяется цвет, иногда люминесценция.

В точке эквивалентности протекает реакция Hind = H+ + Ind- реакция обратимая. Изменение цвета индикатора происходит в некотором интервале изменения рН, который называется интервал перехода индикатора. Также для характеристики индикаторов применяют показатели титрования рТ, который равен середине интервала перехода при 50% но-прошедшей реакции. **(Законспектировать основные индикаторы с интервалами перехода).**

Кривые кислотно-основного титрования. Это графическое изображение протекания реакции, выражающая зависимость рН среды от объема добавленного титранта. На кривой имеется точка перегиба называемая точкой эквивалентности – точка в которой среда изменила значение рН.

Ошибки кислотно-основного титрования.

1. Ошибки измерения объема – вследствие неточности отмеривания растворов.
2. Индикаторные ошибки – несоответствие точки конца титрования точке эквивалентности.

Титранты и стандарты. В качестве титрантов применяют растворы соляной и серной кислот (0,1Н, о,5Н, 1Н), гидроксид натрия (0,01Н, 0,05Н, 0,1Н, о,5Н, 1Н).

Соляную кислоту готовят из концентрированной хлороводородной кислоты (37 %, р = 1,19). В практике фармацевти­ческого анализа также употребляются 0,05 н., 0,02 н., 0,01 н. и 0,005 н. растворы НС1, которые приготавливают разведением из 0,1 н., раствора на непродолжительный срок.

Стандартизацию растворов НС1 проводят обычно по точной на­веске тетрабората натрия Na2B407.10H2O, которую растворяют в воде и титруют раствором НСl (индикатор метиловый оранжевый). По полученным данным рассчитывают титр, нормальность и попра­вочный коэффициент раствора кислоты. Кроме тетрабората натрия можно использовать карбонат натрия.

Растворы серной кислоты готовят из концентрированной H2S04 Рассчитанную навеску или отмеренный объем концентрированной серной кислоты помещают в мерную колбу, наполовину заполнен­ную водой, и доводят водой до 1 дм3. Точную концентрацию серной кислоты устанавливают по тетраборату натрия.

Растворы гидроксида натрия 0,1 н. NaOH готовят исходя из твердого NaOH. На технических весах отвешивают навеску NaOH и раство­ряют в пятикратном количестве воды, раствор подогревают и до­бавляют четырехкратный объем 0,5 н. ВаСl2 (для осаждения кар­бонатов в виде ВаСО3). После осаждения карбонатов прозрачный раствор декантируют в мерную колбу на 1 дм3, разводят до метки прокипяченной дистиллированной водой и перемешивают. Раствор стандартизируют по щавелевой кислоте (индикатор фенолфталеин) или по 0,1 н. НС1.

В качестве стандартов применяют тетраборат натрия, карбонат натрия и щавелевую кислоту. Навески стан­дартов берут такие, чтобы получался раствор, имеющий концентра­цию, близкую концентрации титранта. Например, соответствую­щие навески для карбоната натрия при приготовлении его 0,1 н. раствора должны быть равны (ЭNа2СО3 = 53,00); при использова­нии мерной колбы на 100 см3; 0,5300 г; на 250 см3; 1,325 г; для щавелевой кислоты (ЭН2С2О4 = 63,03); при использовании мер­ной колбы на 100 см3; 0,6303; на 250 см3; 1,5757.

Если имеются фиксаналы, содержащие 0,1 моль NaOH, HCI, 1/2 H2S04, то титр анты готовят из них, не проводя установки титра. Выпускаются также фиксаналы стандартов, которые можно исполь­зовать для определения точной концентрации титранта.

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Кислотно-основное титрование в воде имеет ограниченные воз­можности. В частности, многие кислоты и основания в воде нераство­римы, имеют малую силу (рК> 6) и не титруются. Применяется титрование в неводных растворителях, таких как уксусная, щавелевая кислоты, пиридин, формамид, метанол и т.д.

**МЕТОДЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ (ОСАЖДЕНИЯ). МЕТОДЫ КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДОВ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ**

В некоторых методах титриметрического анализа применяют титранты, образующие осадки с определяемыми веществами. Они называются методами осадительного титрования (осаждения). Точку эквивалентности в методах осадительного титрования опре­деляют химическим путем - индикаторами на избыток титранта или исчезновение (связывание) определяемого вещества, а также используют инструментальную индикацию изменений физико-хими­ческих свойств раствора в процессе титрования – электрической проводимости, поглощения и отражения света и др. Для осади­тельного титрования применимы только быстро протекающие реак­ции, сопровождаемые количественным осаждением осадка и отсут­ствием процессов соосаждения. Количественное образование осадка зависит от его растворимости, определяемой произведением раство­римости. Критическую (предельную) величину ПР, обеспечивающую достаточную точность (0,01 %) осадительного титрования, находят, задав полноту осаждения определяемого вещества А, равную 99,99 % от исходного его количества, принятого за единицу. Тогда в точке эквивалентности в растворе над осадком остаток неосажден­ного вещества равен 0,01 % (от 100 %) или 1.104 от исходного его количества (от единицы). Критическое (предельное) значение ПР равно:

ПР = IA+][B-] = 1. 10-4.1 . 10-4= 1.10-8.

Для повышения точности обычно принимают ПРАВ = 1.10 -10 что позволяет в осадительном титровании использовать реакции, дающие осадки с ПР < 1.10 -10.Реакций, отвечающих этому усло­вию, сравнительно немного.

Наиболее широкое применение нашли следующие виды осади­тельного титрования: аргентометрическое, титрант-раствор АgNО3; тиоцианатометрическое (роданометрическое), титрант – раствор NH4SCN; мер курометрическое, титрант - раствор Hg2(N03)2; сульфатометрическое, титранты - раствор BaCl2 или раствор H2SО4.

Аргентометрическое титрование применяют для анализа солей галогеноводородных кислот - хлоридов, бромидов и иодидов щелочных и щелочноземельных металлов и органических оснований, а также солей серебра. Кроме того, этот метод используется в анализе солей циановодород­ной и тиоциановодородной кислот. Методом тиоцианатометрического титрования определяют соли серебра. Реже применяют меркурометрическое - осаждение галогенидов в виде малорастворимых солей ртути (1) и сульфатометрическое титрование – осаждение солей бария или сульфатов в виде осадка BaS04.

КРИВЫЕ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

Динамику осадительного титрования исследуют с помощью кри­вых титрования, которые позволяют определить пригодность ме­тода для анализа и подобрать индикатор. Кривые титрования в осях координат изображают зависимость концентрации вещества или титранта в титриметрической смеси от объема добавленного титранта. Для удобства концентрации изображают в виде функции «р»: рА = -lg СА (по аналогии с рН).

ИНДИКАТОРЫ ОСАДИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

По кривой титрования можно подобрать химический индикатор, пригодный для индикации точки эквивалентности. В осадительном титровании применяют три типа индикаторов - осадительные, металлохромные (комплексообразующие) и адсорбционные.

Осадительные индикаторы образуют с титрантом цветные осадки, при появлении которых заканчивают титрование. При этом важно, чтобы были выполнены два условия: а) осадок титранта В с инди­катором Iпd должен лучше растворяться, чем осадок титранта В с веществом А; б) осадок с индикатором должен образовываться в пределах скачка титрования. Из осадительных инди­каторов в аргентометрическом титровании применяют хромат калияК2СrО4

Металлохромные индикаторы дают с титрантом цветной ком­плекс, образующийся около точки эквивалентности. При появле­нии цвета титрование заканчивают. Устойчивость этого комплекса должна быть меньше, чем устойчивость осадка, получающегося при осадительном титровании, так как в противном случае ком­плекс будет образовываться раньше осадка. Из металлохромных индикаторов нашли применение: в тиоцианатометрическом титровании - соли железа (III), в меркурометрическом - тиоцианат железа (III), в сульфатометрическом­ нитхромазо, ортаниловый А.

Адсорбционные индикаторы в растворах ионизируют, образуя легко поляризующиеся ионы, которые окрашены или меняют цвет под действием заряженных частиц - поляризаторов:

НInd -+ Н+ + Ind­. Частицы осадка, получившиеся в ходе титрования, адсорбируют на себе до точки эквивалентности вследствие химического сродства.

Из адсорбционных индикато­ров Б аргентометрическом титровании применяют флюоресцеин и эозин, образующие анионы с отрицательным зарядом, в меркуро­метрическом - дифенилкарбазон, также ионизирующий с обра­зованием отрицательно заряженных анионов.

**Законспектировать в виде таблицы титранты, стандартные растворы применение, индикаторы, отличия друг от друга всех видов осадительного титрования: аргентометрическое, тиоцианатометрическое; меркурометрическое, сульфатометрическое.**

**КОМПЛЕКСИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ (КОМПЛЕКСИМЕТРИЯ)**

Метод комплексиметрии основан на реакции образования внутрикомплексных соединений ионов металлов со специальными ком­плексообразующими органическими реактивами. Широкое приме­нение получили предложенные в 1944 г. Г. Шварценбахом аминополикарбоновые кислоты, названные комплексонами, вследствие чего метод часто называют комплексонометрией или комплексоно­метрическим титрованием. Применяют следующие комплексоны: комплексон 1 (нитрилотриуксусная кислота), комплексон 2 (этилендиаминтетрауксусная кислота), комплексон 3 (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), комплексон 4 (диаминциклогексантетрауксусная кислота).

В практике анализа наиболее часто применяют комплексон III (ЭДТА) в связи с лучшей растворимостью его в воде. В комплексах ЭДТА часть связей носит ионный характер, часть - донорно-акцепторный. Комплексы многих металлов с ЭДТА образуются легко, обладают достаточной устойчивостью и в большинстве растворимы в воде. При добавлении индикатора к титруемому раствору соли металла образуется комплекс ионов металла с индикатором, имеющий определенный цвет. Возле точки эквивалентности, когда все свободные ионы металла связаны ЭДТ А, последние порции ЭДТА разрушают комплекс и образуют другой комплекс. При этом происходит высвобождение ионов индикатора и изменение окраски раствора.

При подборе индикаторов для комплексиметрических определений необходимо выбирать такие индикаторы, чтобы их интервал перехода находился в пределах скачка титрования, иначе возможно возникновение больших ошибок при проведении анализа. В настоящее время получено около 150 металлохромных индикаторов.

**Составить таблицу свойств наиболее употребительных индикаторов.**

**Окислительно-восстановительное титрование (редокс-метрия).**

Окислительно-восстановительное титрование основано на реакциях окисления-восстановления. При его проведении титруемое вещество вступает в окислительно-восстанови­тельную реакцию с титрантом. Если титрант - окислитель, титро­вание называют окислительным, при титранте восстановителе­ восстановительным. Окислительно-восстановительных реакций из­вестно много (свыше 90 000). Для количественного анализа подхо­дят только те немногие реакции, которые: а) протекают до конца; б) проходят быстро; в) образуют продукты определенного состава; г) позволяют фиксировать точку эквивалентности; д) не вступают в побочные взаимодействия; е) являются необратимыми. В коли­чественном анализе используют реакции с константой равновесия Кр> 1.108, поскольку они стехиометричны. Реакции с меньшей константой (например, взаимодействие AsО42- и I-, Кр = 5) проходят не до конца и подвержены сильному влиянию различных факторов (ионная сила, рН, температура).

Медленно протекающие реакции (например, окисление Мn2+ персульфатом аммония, Кр = 5.1083) непригодны, хотя и могут иметь большие константы равновесия. В ряде случаев такие реакции можно ускорить нагреванием, доба­влением катализатора. Например, реакция между перманганатом калия и оксалатом аммония проходит медленно, но ускоряется при нагревании и катализируется ионами Мn2+, образующимися при восстановлении МnО4-.

Необходимым условием применимости реакции является воз­можность определения (индицирования) точки эквивалентности, зависящая от величины ЭДС (разности потенциалов реагирующих редокс-пар). ЭДС при химической индикации должна быть не менее 0,4-0,5 В, при инструментальной - не менее 0,2 В. В против­ном случае реакция проходит либо не до конца, либо при титрова­нии отсутствует соответствующий резкий скачок потенциала в зоне эквивалентности титрования. Индикация конца титрования ста­новится затруднительной.

Титрантами в данном методе являются окислители и восстановители. Наиболее используемые титранты и методы титрования: перманганатометрия - перманганат калия, дихроматометрия - бихромат калия, броматометрия - КВrО3, иодометрия – раствор иода и Na2S2O3, бромометрия –титрант бром (КВrО3+ КВr), реже применяют аскорбинометрию, титанометрию – TiCl3 и др.

Для определения точки эквивалентности применяют инструментальные и индикаторные способы. Инструментальные: потенциометрическое и амперометричесое титрование. Индикаторные: окислительно-восстановительные индикаторы – изменяющие цвет при изменении окислительно-восстановительного потенциала системы; специфические индикаторы, изменяющие цвет при появлении титранта или исчезновении определенного вещества.

Окислительно-восстановительные индикаторы существуют в двух формах окисленной и восстановленной с различными цветами. Изменение цвета происходит при определенном потенциале перехода, который наблюдается при равенстве концентраций окислительной и восстановительной форм индикатора и по уравнению Нернста – Петерса:

EInd = EInd0 + (0,059/n)lg[Indok]/[ Indвос]

Среди данных индикаторов: обратимые (изменяющие цвет при изменении потенциала системы), необратимые (подвергающиеся необратимому окислению (восстановлению)), люминесцентные (при соответствующем потенциале появляется люминесценция).

**Дифениламин**. Под воздействием окислителей происходит необратимое окисле­ние дифениламина 1 (отдача 2 электронов двумя молекулами индикатора) с образованием бесцветного дифенилбензидина II, затем - обратимое окисление с образованием продуктов фиолетово-синего цвета ~ дихинондиамина III и его полимера IV. Реакция обратима в силь­нокислой среде (рН 0). Потенциал перехода окраски Е0 = +0,76 В. Применяют раствор 0,5 г дифениламина в смеси 100 см3 концентрированной серной кислоты и 20 см3 воды.

**Фенилантраниловая кислота** - карбонильное производное дифениламина. Механизм превращений ее аналогичен описанному выше для дифениламина. В восстановленной форме индикатор бесцветен, в окисленной - красно-фиолетового цвета. Потенциал перехода окраски: Е0 = + 1,08 В. Применяют в виде 0,005 М раствора нат­риевой соли в воде.

**Ферроин** - комплекс о-фенантролина с железом (II), имеющий красный цвет. В окисленной форме железо (II) переходит в железо (III), и индикатор приобретает синий цвет. Потенциал перехода Е0 = +1,05 В.

**Метиленовый синий - N N N' N' -тетраметилтионина хлорид**: окисленная форма. сине-зеленыЙ цвет, восстановленная форма – бесцветен. Оптимальные переходы окраски наблюдаются при рН 3. Потенциал перехода Е0 = 0,52 В. Применяют 0, 15%-ный раствор метиленового синего в воде, часто - в смеси с тропеолином 00. При этом окраска раствора изменяется из красно-фиолетовой в голубую.

При проведении окислительно-восстановительного титрования необходимо подбирать индикатор таким образом, чтобы потенциал, перехода индикатора находился в пределах скачка потенциала на кривой титрования. Многие индикаторы окислительно-восстанови­тельного титрования обладают кислотными или основными свойст­вами и могут менять свое поведение в зависимости от рН среды. В таких случаях титрование ведут, создав необходимый рН (напри­мер, дифениламин применяют в кислой среде).

**Специфические индикаторы** применяют в ряде методов окисления - восстановления. Наиболее часто применяют крахмал - индикатор на присутствие свободного иода, вернее, трииодид-ионов I3-. В присутствии I3- крахмал при комнатной тем­пературе синеет. Появление синей окраски крахмала объясняется адсорбцией трииодид-иона I3- на амилозе, входящей в состав крах­мала. Характер цвета здесь зависит от длины и разветвленности основной полисахаридной цепи. Амилопектин крахмала имеет раз­ветвленную цепь и дает пурпурно-красную окраску, декстрин и гликоген - красно-коричневую. При стоянии раствора крахмала проходит гидролиз, полисахаридные цепи укорачиваются и окраска из синей превращается в красную. Поэтому рекомендуется приме­нять свежеприготовленные 1 %-ные растворы крахмала, для чего взвесь крахмала в холодной воде переводят в раствор при подогре­вании.

Иногда в качестве индикатора используют тиоцианат аммония (титрование солей Fe3+). В точке эквивалентности при его приме­нении титруемый раствор из красного становится бесцветным. Применяют 1 %-ные растворы тиоцианата аммония.

При использо­вании в качестве титранта раствора КМnО4 нет необходимости при­менять индикаторы, так как при малейшем его избытке раствор приобретает хорошо заметный розовый цвет.

Помимо описанных применяют ряд других индикаторов. **(Самостоятельно найти и составить таблицу с дополнительными индикаторами не менее пяти).**

**Кривые окислительно-восстановительного титрования**.

При анализе окисляющихся или восстанавливающихся веществ необходимо подобрать подходящий для данных условий титрант, определить возможность титрования и способ фиксации точки эквивалентности - индикаторный или инструментальный. Иссле­дование процесса титрования в редокс-метрии (как И в других ме­тодах осуществляется при помощи кривых титрования – графических зависимостей потенциала редокс-пар определяемого вещества или титранта от объема добавленного титранта.

Ошибки титрования – индикаторные ошибки.

**ГРАВИМЕТРИЯ.**

При гравиметрическом *(от* лат. grаvitаs - вес) анализе из на­вески вещества или материала получают осадок или остаток, кото­рый взвешивают. Гравиметрические методы основаны на законах сохранения массы и постоянства состава веществ. Гравиметрический анализ отличается высокой точностью (до 0,2 %) и хорошей вос­производимостью. Встречается несколько разновидностей гравиметрического анализа.

**Методы** осаждения. В методах осаждения анализ проводят по массе осадка, образовавшегося при реакции вещества с каким-либо реагентом. Осадок отделяют, промывают, высушивают, прокаливают (если нужно) и взвешивают. Если реакция осаждения проходит стехиометрично, то по массе осадка можно рассчитать коли­чество вещества, вступившего в реакцию.

**Пример.** Содержание Са2+ в солях можно определить методом осаждения, используя в качестве реактива оксалат аммония:

CaCl2 + (NH4)2C204 СаС2О4 (т) + 2N Н4Сl

Осадок СаС2О4 промывают, высушивают и прокаливают. При этом оксалат каль­ция переходит в оксид кальция:

СаС2О4 (т) → СаО (т) + С02 (г) + СО (г)

Образовавшийся оксид кальция взвешивают и по его количеству рассчитывают содержание кальция. в анализируемом веществе.

Многие осадки при прокаливании изменяют свой состав, поэтому различают *осаждаемую* и *гравимеmрuческую* формы осадка. В приме­ре с определением кальция сначала была получена осаждаемая форма осадка СаС2О4; осадок при прокаливании перешел в грави­метрическую - СаО. В ряде случаев, например, при осаждении Ва2+ серной кислотой, состав осаждаемой (BaS04) и гравиметриче­ской форм не отличается. Осаждаемые и гравиметрические формы для некоторых элементов приведены в табл. 32.

т а б л и ц а 32

Осаждаемые и гравиметрические формы при гравиметрическом определении отдельных элементов и веществ

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ион | Осаждающий реактив | Осаждаемая форма | Гравиметрическая форма |
| К+ | HC1О4 | КСlO4 | КСlO4 |
| Сu2+ | NH4SCN | Cu(SCN)2 | CuO |
| Sr2+ | H2S04 | SrS04 | SrS04 |
| Zn2+ | (NH4)2S | ZnS | ZnO |
| Cd2+ | (NH4)2S | CdS | CdS |
| АlЗ+ | NН3 | Аl(ОН)3 | Аl2О3 |
| РЬ2+ | H2S04 | PbS04 | PbS04 |
| As5+ | MgCl2, NН3 | MgNH4AsO4 | Mg2As2O4 |
| Bi3+ | НСl, Н2О | BiOCl | BiQCl |
| *Вг* | АgNО3 | AgBr | AgBr |
| Ni2+ | Диацетилдиоксим  никеля | Диацетилдиоксимат  никеля | Диацетилдиоксимат  никеля |

**Методы отгонки**: Применяют в нескольких - модификациях: а)определяемое вещество отгоняют из смеси и образовавшийся отгон взвешивают; б)определяемое вещество отгоняют, поглощают каким-либо поглотителем (раствором реактива, адсорбентом) и взвешивают поглотитель, по прибавке в массе определяют количе­ство отгона; в)определяемое вещество отгоняют из точной навески, после окончания отгонки навеску снова взвешивают и по разнице в массе определяют количеств отгона. Методом отгонки часто опре­деляют влажность веществ, которую рассчитывают по разнице массы после высушивания навески вещества до постоянной массы.

По типу метода, применяемого для обработки вещества, разли­чают: химические гравиметрические методы - осадок получают с помощью химической реакции;' электрогравиметрические ме­тоды - используют электроосаждение на электроде, который затем взвешивают; термогравиметрические методы - регистрируют из­менения массы образца при его нагревании. Гравиметрический анализ проводят в такой последовательности: отбирают среднюю пробу; взвешивают навеску; растворяют ее; осаждают опреде­ляемое вещество; отделяют осадок фильтрованием; промывают оса­док; высушивают, прокаливают и взвешивают осадок; вычисляют результат. Гравиметрический анализ применяют для определения ряда химических веществ и лекарственных препаратов.

**ТЕХНИКА ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

**Средняя проба.** Отбирается приемами, описанными ранее. Отобранный образец измельчают в ступке: перемешивают и берут навеску для анализа. Взвешивание производят на аналитических весах. Из практи­ческого опыта гравиметрического анализа известно, что оптималь­ная масса гравиметрической формы для кристаллических осадков 0,5 г, для аморфных - 0,1 г. Ввиду того, что осаждаемая форма отличается по массе от исходной навески, необходимо производить расчет навески анализируемого материала. Расчет ведут по урав­нению реакции.- В случае совпадения состава осаждаемой и грави­метрической форм используют аналитический фактор – отношение молярных масс:

*F* = *тМ А /(пМв),*

где *т* и *n* - коэффициент уравнения реакции.

При расчете по уравнению реакции составляют пропорцию.

Пример. В реакции FеСlз+3NНз+3Н2О→FеОНз(т)+ЗNН4Cl

2Fе(ОН)3(т)→ Fе203 + 3Н2О (г)

2 моль FеСl3. 6Н2О соответствует 1 молю Fе2О3. Следовательно; для получения 0,1 г Fе2О3 (учитывая, что Fе(ОН)з аморф­ный осадок необходимо взять навеску FеСl3. 6Н2О:

Если состав осаждаемой и гравиметрической форм совпадает, в расчетное уравнение можно подставить заранее рассчитанный аналитический фактор, тогда уравнение упрощается:

x=0,1F (для аморфных осадков)

х = 0,5Р (для кристаллических осадков)

На технических весах отвешивают ориентировочно необходимую массу вещества, которую уточняют на аналитических весах. На­веску взвешивают в бюксе, высыпают в стакан и затем определяют массу пустого 'бюкса. По разности масс заполненного и пустого бюкса определяют величину навески.

Растворение навески. Навеску помещают в стакан и растворяют в дистиллированной воде. В некоторых случаях (при медленном растворении) стакан подогревают на асбестовой сетке или водяной бане. Если вещество нерастворимо в воде, применяют кислоту или «царскую водку» или сплавление с щелочами. Полученный раствор нейтрализуют, осаждают мешающие вещества и отфильтровывают, осадок промывают водой до полного вымывания необходимого ве­щества. Фильтраты объединяют Осаждение. Прежде всего, подбирают реагент-осадитель, поз­воляющий произвести наиболее полное осаждение. При этом учи­тывают произведение растворимости осадка, которое должно иметь значение не меньше 1.10-8-1.10-10.

Количество вещества, остающееся в растворе после осаждения, не должно. превышать 0,lмг. Чаще всего применяют реактивы по­зволяющие получать гидроксиды, карбонаты, сульфаты сульфиды, оксалаты, фосфаты металлов. При выборе осадителя учитывают способность реагента к улетучиванию, так как он при неполной промывке *осадка* легко удаляется при прокаливании и не вызывает ошибок. Часто для осаждения используют соединения аммония ~ гидроксид, карбонат, оксалат и др., которые улетучиваются при прокаливании.

Для полноты осаждения необходимо добавлять избыток осадителя. Обычно добавляют полуторное количество осадителя. Большой избыток осадителя может вызвать растворение осадка вследствие образования комплексов, поэтому полуторный избыток осадителя необходимо рассчитать по уравнению реакции осаждения.

Для количественного осаждения осадка кроме подбора ocaди­теля важно выполнить ряд условий. Осадок дол­жен иметь минимальную растворимость. Осаждение кристалличе­ских осадков необходимо вести из подогретых и разбавленных раст­воров, осадки в этом случае укрупняются; аморфные осадки осаждают из концентрированных растворов, при этом происходит их уплотнение. Осадитель необходимо добавлять медленно, перемеши­вая раствор стеклянной палочкой. После осаждения необходимо про­верить полноту осаждения, добавив после отстаивания осадка по стенке стакана 1-2 капли раствора реагента. Отсутствие помут­нения в месте падения капель указывает на полноту осаждения. Кристаллические осадки оставляют на некоторое время для созревания, при котором происходит укрупнение кристаллов. Созревший осадок легче отфильтровать и промыть. Аморфные осадки отфильтровывают и промывают сразу после осаждения. чтобы облегчить фильтрование, после осаждения добавляют до 100 см3 воду или раст­вор легко удаляющегося электролита, содержащего одноименные ионы (для уменьшения растворимости осадка). Осаждение целесо­образно проводить из подогретых растворов, при этом происходит коагуляция коллоидных частиц, укрупняются частицы коллоидных осадков, у кристаллических осадков образуются более крупные кристаллы. Перед фильтрованием раствор с осадком охлаждают для уменьшения растворимости осадка. Играет роль также ско­рость осаждения. Аморфные осадки осаждают быстро, кристалли­ческие -- медленно для укрупнения образующихся кристаллов.

**Фильтрование.** Осадки отфильтровывают через стеклянные или бумажные беззольные фильтры. Стеклянные фильтры применяют при фильтровании крупнокристаллических, бумажные фильтры - мелко­кристаллических и аморфных осадков. Беззольные фильтры разли­чают по диаметру (6, 7, 9 и 11см) и по плотности. Наименее плот­ные фильтры имеют на обертке черную или красную ленту, средней плотности фильтры - белую, плотные фильтры - синюю. Аморфные осадки филь­труют через фильтры с малой плотностью, кристаллические ­средней и большой плотности. Для ускорения .процесса сначала про­пускают через фильтр прозрачную жидкость, затем в стакане про­мывают осадок, декантируя промывные воды, и стеклянной палоч­кой с резиновым наконечником осадок полностью переносят на фильтр.

**Промывание.** Малорастворимые осадки промывают дис­тиллированной водой, если осадок частично растворим, то для понижения, растворимости его промывают 1-3%-ным раствором, осадителя (если он летуч) или вещества с одноименными ионами. Промывают осадок в стакане, после переноса на фильтр - не­сколько раз на фильтре, стараясь при этом, чтобы осадок собрался в вершине обратного конуса фильтра. Непромытый осадок на фильтре оставлять нельзя - он быстро растрескивается. Промыва­ние осадка производят 3-4 раза. Аморфные осадки во избежание пептизации (растворения) промывают 2-3%-ным раствором ни­трата аммония, который как электролит препятствует пептизации. В конце промывания промывные воды проверяют на полноту уда­ления мешающих ионов.

**Перевод осадка в гравиметрическую форму.** Промытый осадок высушивают и, если необходимо, озоляют и прокаливают. Условия перевода в гравиметрическую форму зависят от свойств получен­ного осадка и его стабильности. Иногда применяют высушивание без нагревания путем последовательной промывки осадка водой, спиртом и эфиром и удаления следов эфира, продувкой сухим воз­духом. Таким способом высушивают легко разлагающиеся осадки. Высушивание в сушильном шкафу при 100-120 оС используют для осадков, разлагающихся нестехиоме­трично при более высоких температурах, и с целью повышения массы осадка и увеличения точности анализа. Например, при опре­делении Ni2+ получают имеющий большую массу осадок диацетил­диоксимата никеля и высушивают его при 100 оС. Дальнейшее на­гревание осадка приводит к разложению диацетилдиоксимата и уменьшению массы осадка, что снижает точность определений.

Озоление и прокаливание применяют при получении либо ста­бильных в химическом отношении осадков (сульфаты, сульфиды, хлориды), либо образовании стабильных гравиметрических форм, например оксидов металлов. При прокаливании с осадком могут происходить химические превращения, при которых получается стабильная гравиметрическая форма. Например, при прокалива­нии CaC2О4 Н2О проходят следующие химические реакции:

CaC2О4 Н2О → CaC2О4+ Н2О (130--1400 С)

2CaC2О4 →2СаСО3+ 2С02 (390--4300 С)

СаСО3 → СаО+СО2 (600--7000 С)

Вследствие этого режим прокаливания необходимо выбирать термографическим методом, наблюдая изменения массы осадка при повышении температуры. При этом можно подобрать режим, обеспечивающий необходимую стабильность массы осадка. Температура прокаливания осадков не должна превышать 110оС, дальнейшее повышение температуры приводит к разложе­нию гравиметрических форм.

Техника высушивания и прокаливания имеет ряд особенностей. Высушивание осадков производят при 105­- 1200С*,* помещая воронку с фильтром и осадком на 5-10 мин в су­шильный шкаф. Вещества, которые в ходе анализа подвергаются высушиванию до постоянной массы (например, при определении влажности), сушат в бюксах длительное время, периодически взвешивая осадок. Перед взвешиванием бюкс с веществом охлаждают в эксикаторе в течение *30-50* мин. Сжигание и прокаливание осадков производят в тиглях, предварительно тщательно вымытых, прокаленных, охлажденных в эксикаторах и взвешенных. Прокаливание и взвешивание тигля повторяют несколько раз до постоянной массы. Во взвешенный тигель осторожно помещают фильтр с осад­ком. Перенос фильтра с осадком из воронки в тигель выполняют над листом чистой бумаги и случайно выпавшие частицы осадка стряхивают с бумаги в тигель. Сжигают фильтр в тигле над пламенем газовой горелки, стремясь, чтобы он медленно обугливался, но не горел, во избежание потерь осадка. Тигель с осажденным осадком помещают в муфельную печь и прокаливают при определенной температуре 30-40 мин. Тигель с осадком после прокаливания охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Процедуру прокаливания и взвешивания повторяют до достижения осадком постоянной массы. Если осаждаемая и гравиметрическая формы не отличаются друг от друга, прокаливание ведут при *300-600* 0С; в случае необ­ходимости перевода осаждаемой формы в гравиметрическую тем­пературу повышают до 900-1100 0С. Содержание определяемого вещества (в %) рассчитывают по формулам *q=aF; C=aF100/p; C=aF100W/V, где q* - масса определяемого вещества; *F* - аналитический фактор; *а -* масса весовой формы; *р* - навеска анализируемого образца; *V* ~ объем анализируемого раствора.

Чтобы результаты гравиметрического анализа были точны, осадки, получаемые при проведении анализа, должны отвечать ряду требований: иметь постоянный химический состав; быть практиче­ски нерастворимыми в воде (их растворимость не должна превышать 1.10-5 моль/л); потери осадка при проведении операций анализа должны быть минимальны; иметь структуру, позволяющую провести все операции анализа - фильтрование, промывание, превращение в гравиметрическую форму. Некоторые осадки (сульфиды), легко образуют коллоидные растворы и адсорбируют на себе другие компоненты. Такие, осадки использовать для анализа нельзя. **ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Гравиметрические методы применяют при анализе большинства веществ и фармацевтических препаратов. Наиболее часто определяют количество летучих веществ и воды и различного типа золь­ность препаратов.

Количество летучих веществ и воды определяют высушиванием вещества до постоянной массы при температуре, которая указы­вается в статьях на лекарственные препараты и в ГОСТах на вещества и сырье. Навеску вещества помещают во взвешенный бюкс и высушивают в сушильном шкафу при 105-110°С в течение определенного времени (1-1,5 ч). Бюкс с навеской охлаждают в экси­каторе и снова взвешивают. Если разница массы бюкса между взве­шиваниями не превышает 0,0005 г, считают, что препарат высушен до постоянной массы. Если разница в массе превышает 0,0005, Г, высушивание повторяют. Расчет влажности (в %) проводят по формуле

*q* = *(а* - *р) 100/;а*

где *а* - величина исходной навески, г; *р* - высушенная навеска; г.

При определении кристаллизационной воды навеску вещества прокаливают в муфельной печи 30-40 мин при 300-400 0С, после чего охлаждают и взвешивают.

Кроме влажности и летучих веществ многие вещества, препа­раты, лекарственные растения анализируют на содержание различ­ных видов золы. Обычно определяют: а)количество общей золы; б)количество золы, нерастворимой в HCl (соли серебра, ртути, силикаты); в) количество сульфатной золы (соли бария, кальция, стронция, силикаты). Количество общей золы определяют, сжигая и прокаливая в тигле до постоянной массы навеску 3-5 г вещества. Если необходимо определить золу, нерастворимую в соляной кис­лоте, к остатку в тигле после прокаливания добавляют 2-3 см3 раствора хлороводородной кислоты, закрывают часовым стеклом тигель и нагревают на водяной бане в течение 10 мин. К содержи­мому тигля добавляют 5 см3 горячей воды, осадок отделяют на фильтре и промывают горячей водой до исчезновения реакции на Сl. Фильтр с осадком высушивают, сжигают, прокаливают и взвешивают. Определение сульфатной золы производят, обрабаты­вая, навеску препарата в тигле 0,5-1 см3 концентрированной H2S04. Избыток серной кислоты удаляют при нагревании тигля на сетке или песчаной бане. Тигель с осадком прокаливают до постоянной массы.

Ряд фармацевтических препаратов - сульфат натрия, сульфат хинина, хлоргидрат хинина, гидробромид тиамина и др. - опре­деляют количественно гравиметрическим способом. Пример. Сульфат натрия определяют следующим способом. Точную навеску (около 0,25 г) высушенного сульфата, натрия растворяют в небольшом количе­стве воды (25 см3), доводят объем раствора до 200 см3, добавляют 1 см3 8%-ной НСl и нагревают до кипения. К подогретому раствору добавляют 10 см3 горячего 5% -ного раствора хлорида бария, нагревают смесь на водяной бане 30 мин для созревания осадка, охлаждают раствор с осадком и фильтруют через плотный (синяя лента) беззольный фильтр. Осадок на фильтре промывают горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на хлориды (проба с раствором AgNO3). Фильтр с осадком переносят во взвешенный тигель, высушивают в сушильном шкафу при 100-110 оС, сжигают фильтр над пламенем газовой горелки (следя, чтобы фильтр не загорелся), затем прокаливают -в муфельной печи при 6000С. После охлаждения остаток в тигле смачивают несколькими каплями концентри­рованной серной кислоты и снова прокаливают до постоянной массы. Прокаленный осадок в тигле охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Гравиметрический анализ широко применяется также как ар­битражный метод анализа, проводимый при получении сомнитель­ных результатов по другим методам анализа. Гравиметрическим путем обычно проводят все определения, требующие высокой точ­ности и надежности, особенно при анализе состава веществ.

**Газовый анализ**. Анализ газов широко применяется в различных областях хими­ческой промышленности, металлургии, санитарной химии, органи­ческой химии и начинает развиваться в фармации в связи с необ­ходимостью анализировать газы, применяемые в лечебных целях, ­кислород, диоксид углерода, гемиоксид азота, циклопропан и др. газовый анализ имеет ряд особенностей и специальную аппара­туру.

Анализ газов может производиться измерением объема газа, прореагировавшего с каким-либо поглотителем *(газообъемный ана­лиз),* определением привеса поглотителя, прореагировавшего с га­зом *(гравиметрический анализ газов),* титриметрическим определе­нием продукта, образованного газом при его взаимодействии с не­которыми веществами в растворах *(титриметрический анализ газов),* наконец, существуют *инструментальные* методы газового. анализа, предусматривающие определение газов по их физико-химическим свойствам (преломление, теплоемкость, спектры в УФ и ИК-области, масс-спектрометрия и др.).

**Инструментальные методы химического анализа.**

В инструментальных методах предусматривается использование инструментов – различного рода аналитических приборов. Количественный анализ инструментальными методами проводят двумя путями:

1. определение количества вещества по его физическим свойствам. Концентрация веществ в растворе в определенных пределах связана с некоторыми его физическими свойствами прямой пропорциональностью. Например, угол вращения, оптическое поглощение, электрическая проводимость: L = kC, где k – коэффициент пропорциональности, С – концентрация.

2. определение точки эквивалентности в титриметрическом методе анализа по изменению физических свойств растворов веществ. Применяется при невыраженности скачка титрования и др. причинах. Например, амперометрия, кондуктометрия, фотометрия, потенциометрия.

Инструментальные методы классифицируются:

1. оптические – измеряются оптические свойства веществ и их растворов;
2. электрометрические (***Электрохимические***) – измеряются электрические параметры растворов веществ;
3. резонансные – используют явление резонансного поглощения веществом электрического и магнитного поля;
4. радиометрические – количество вещества измеряют или по их радиоактивности, или с помощью радиоактивных индикаторов;
5. термические – измеряют тепловые эффекты, сопровождающие нагрев, высушивание, титрование и т.д. веществ;
6. хроматографические – применяется метод разделения в комбинации с детекторами разделенных веществ;
7. масс-спектральный – основан на измерении массы ионизированных осколков молекул веществ;
8. ультразвуковые – измеряют скорость ультразвука в растворах веществ.

***Электрохимические методы*** включают в себя

1)электрогравиметрию – выделение из раствора электролитов веществ, осаждающихся на электродах при прохождении через раствор постоянного электрического тока;

2)кондуктометрия – измерение электропроводности анализируемых растворов, изменяющейся в результате химических реакций и зависящей от свойств электролита, его температуры и концентрации растворенного вещества;

3)потенциометрия – измерение изменяющейся в процессе химической реакции потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор;

4) – вольтамперометрия – измерение силы тока, изменяющейся в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов имеет очень малую поверхность. При полярографии таким электродом является капли ртути, вытекающие из очень тонкого отверстия капилляра;

5) кулонометрия - - измерение количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества.

***Спектральные (оптические) методы*** подразделяются:

1) эмиссионный спектральный анализ – изучение эмиссионных спектров элементов анализируемого вещества (для элементного анализа);

2) абсорбционный спектральный анализ - изучение спектров поглощения исследуемого вещества. Различают исследования в ультрафиолетовой, инфракрасной и видимой областях спектра. Абсорбционный спектральный анализ включает в себя спектрофотометрию (определение спектра поглощения или измерение светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения данного исследуемого вещества) и колориметрию (сравнение интенсивности окраски исследуемого окрашенного вещества и стандартного окрашенного вещества строго определенной концентрации).

3) турбидиметрия – измерение количества света поглощаемого неокрашенной суспензией;

4) нефелометрия – использование явлений отражения или рассеивания света окрашенными или неокрашенными частицами взвешенного в растворе осадка;

5) люминесценция или флуоресценция, основан на флуоресценции веществ, облученных УФ-светом, и измерении интенсивности излучаемого или видимого света;

6) фотометрия пламени – распыление анализируемого раствора в пламени, выделение характерной окраски световой волны для данного элемента и измерение интенсивности излучения.

***Хроматографические*** методы основаны на различном распределении ве­ществ между подвижной (поток жидкости или газа) и неподвижной (твердой или жидкой) фазами.

***Радиометрические*** методы на измерении излучения, испускаемого радиоактивными элементами.

***Масс-спектрометрические*** методы анализа основаны на определении отдельных ионизированных атомов, молекул радикалов посредство разделения потоков ионов, содержащих частицы с разным отношением массы к заряду в результате комбинированного действия электрического и магнитного полей.

В последнее время все более часто стали использоваться в практике анализе и ***радиоспектроскопические методы***, такие как:

1) ***метод электронного парамагнитного резонанса*** (ЭПР) – использование явления резонансного поглощения электромагнитных волн частицами в постоянном магнитном поле;

2) ***метод ядерного магнитного резонанса*** (ЯМР) – основан на явлении резонансного поглощения электромагнитных волн исследуемым веществом в постоянном магнитном поле, обусловленного ядерным магнетизмом.

Широкое применение находят модифицированные рентгеновские методы, методы электронной микроскопии, ультразвуковые методы.

***Чувствительность и селективность*** инструментальных методов достаточно высоки. Чувствительность от 10-6 до 10-15 г (радиоизотопный анализ). Высокая степень селективности присуща методам, основан­ным на характерных свойствах молекул, функциональных группи­ровок, атомов, обладающих эмиссионными и абсорбционными спек­трами, радиоактивностью, способностью к электрохимическому восстановлению или окислению. Например, по линиям эмиссион­ного спектра обнаруживают и определяют практически все элементы при их совместном присутствии. Эти методы широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, научных исследованиях, при анализе материалов сложного состава.

***Правильность и воспроизводимость.***

Правильность инструментальных методов анализа зави­сит от того, насколько свойство адекватно отражает состав и свя­зано с ним строго определенными закономерностями. Закономерно­сти, связывающие свойство и состав, устанавливают эксперимен­тально. Поэтому при проведении инструментального анализа пред­варительно проводят калибровку аналитических приборов и выяв­ление зависимости физического свойства от состава. Эти задачи решаются с помощью стандартных образцов. Стандартными образ­цами называют вещества или материалы, имеющие постоянный состав и свойства. Например, в потенциометрии применяют стан­дартные буферные растворы с постоянным значением рН, с их по­мощью калибруют pH-метры, в спектрофотометрии по стандартам веществ составляют калибровочный график, используемый затем для интерпретации результатов измерений исследуемого образца. Применение стандартов позволяет получить правильные результаты анализа.

На воспроизводимость инструментальных методов помимо общих причин (точности отмеривания, отвешивания и др.) влияет стабильность работы аналитического прибора. Последняя зависит от постоянства напряжения электропитания приборов, и стабильности работы детекторов. Постоянство напряжения электро­сети обеспечивают стабилизаторы напряжения, от которых производят питание приборов. Стабильность работы детекторов (фотоэлементов, термоэлементов и т. д.) повышают разностными (дифференциальными) способами измерений. Дифференциальная схема измерений предусматривает использование двух детекторов - стандартного и измерительного, регистрируют в этих схемах раз­ностный сигнал. Иногда дифференциальный способ осуществляют одним детектором, замеряя сначала сигнал стандартного, затем исследуемого образца. Например, в фотоколориметрах используют два фотоэлемента, на один из них поступает световой луч, прошед­ший через растворитель или стандарт, на второй - через раствор определяемого вещества. Разностный сигнал фотоэлементов усили­вается и регистрируется, В однолучевых спектрофотометрах приме­няют один фотоэлемент. В световой поток сначала вводят кювету с растворителем и приводят электрический сигнал фотоэлемента к нулю, затем измеряют поглощение раствора определяемого вещества, получая на шкале разностное показание, связанное только с количеством определяемого вещества. Для точности проводят 3 -5 измерений, затем обрабатывают методами мат. статистики.

**Аналитические приборы.**

Инструментальные методы анализа проводят с помощью анали­тических приборов. Аналитические приборы можно подразделить на два типа: подготовительные и измерительные. Приборы под­готовительного типа предназначены для подготовки об­разца к проведению анализа: пробоотбора, растворения, фильтро­вания, разделения, гомогенизации, отмеривания, отвешивания образца и т.д. К ним можно отнести воронки, мерные колбы, фильтры, перегонные установки и др. Аналитические приборы подготовительного типа в инструментальных методах ана­лиза в принципе могут не отличаться от применяемых приборов в химических методах.

Аналитические приборы измерительного типа пред­назначены для измерений физической характеристики образца, связанной с количеством или другими параметрами определяемого вещества. В химическом количественном анализе такими измери­тельными приборами являлись бюретки (в титриметрическом ана­лизе) или аналитические весы (в гравиметрическом анализе). Ана­литические приборы инструментальных методов рассчитаны на изме­рение определенных физических характеристик веществ или их растворов. Результаты измерений на аналитических приборах либо наблюдают визуально (по отсчетной шкале), либо прибор про­изводит их автоматическую регистрацию (на ленте самописца). По способу регистрации в связи с этим различают нерегистрирую­щие и регистрирующие аналитические приборы. К нерегистрирую­щuм, например, относятся фотоколориметры, отсчет показаний которых производят визуально по шкале измерительного барабана; Регистрирующими приборами являются ИК-спектрофотометры, не­которые марки полярографов, ЯМР-, ЭПР-спектрометры, выдаю­щие результаты измерений в виде спектрограмм или полярограмм на ленте самопишущего потенциометра.

Большинство аналитических приборов включает следующие блоки:

1. Блок источника сигнала, взаимодействующего с веществом. В соответствии с типом сигнала его источником, например, служит электрическая батарея, лампа накаливания (или другие источники электромагнитных волн).
2. Блок селектора, выделяющий из общего потока сигнал с опре­деленными параметрами. Роль селектора выполняют, например, призма и щель в спектрофотометре, выделяющие световой луч опре­деленной волны.
3. Блок преобразователя поданного сигнала под действием опре­деляемого вещества. Преобразователем сигнала, например, в фото­колориметре является кювета с раствором вещества, обладающим способностью поглощать определенную часть видимого света. Блок преобразователя может размещаться до селектора сигнала (в атом­но-адсорбционном спектрофотометре) или даже объединяться с ис­точником сигнала (пламенный фотометр).
4. Блок детектора преобразованного сигнала. К детекторам сиг­налов относятся, например, фотоэлементы в фотоколориметрах, улавливающие световой поток, болометры в ИК-спектрофотометрах, , воспринимающие тепловое излучение, и т. д. Сигнал детектора (обычно электрический) затем усиливается радиотехническими уси­лителями и подается на блок регистратора сигнала.
5. Блок регистратора сигнала обычно представляет собой элек­трический стрелочный измерительный прибор (микроамперметр ), показывающий значение интенсивности сигнала, барабан или шкалу отсчетного устройства (в схемах с электрической или механи­ческой компенсацией сигнала), электронный самопишущий потенциометр (самописец).
6. Блок стабилизатора электропитания прибора необходим для получения устойчивых и воспроизводимых показаний, не завися­щих от колебаний напряжения в электросети. Описанная блок ­схема характеризует работу односигнальных приборов, например рефрактометров, поляриметров, полярографов, УФ-спектрофото­метров и др. В этих приборах используют один сигнал-луч света, разность потенциалов и т. д. При использовании односигнальных приборов обычно сначала регистрируют сигнал растворителя, за­тем сигнал раствора вещества, получая разностный сигнал, харак­теризующий только вещество.

В современных приборах разностный сигнал часто получают, применяя двухсигнальные (дифференциальные) схемы. Например, ИК-спектрофотометры многих марок работают по двухлучевой схеме. С помощью специального устройства детектор фиксирует только разность интенсивностей одного и второго луча, проходящих через раствор и растворитель соответственно. Дифференциальные схемы приборов работают более устойчиво, позволяют в значитель­ной мере автоматизировать процесс анализа и регистрацию резуль­татов измерений (на самопишущем потенциометре).

**Методы определения концентраций в инструментальном анализе.**

В инструментальном анализе применяют несколько методов опре­деления концентраций веществ. В общем виде их можно разделить на две группы - с использованием стандартов веществ и с приме­нением аналитических факторов (показателей) веществ. Стандарты используют в следующих методах аналитических определений.

**Метод калибровочного графика**. Готовят серию разведений стан­дартного раствора вещества с известной концентрацией, замеряют на приборе характеристику свойства приготовленных растворов. По полученным данным строят калибровочный график. Затем измеряют характеристику анализируемого раствора и по графику определяют его концен­трацию (рис. 8).

Приготовление стандартных и анализируемого рас­творов проводят в строго одинаковых условиях, добавляя к ним равные количества реактивов, растворите­лей и т. д.

Для получения более точ­ного результата вместо графического построения можно рассчитать урав­нение калибровочного графика, для чего используют метод средних или метод наименьших квадратов. В уравнение подставляют затем характеристику анализируемого раствора и вычисляют его кон­центрацию.

Пример. При анализе раствора вещества фотометрическим методом были приготовлены разведения его стандартного раствора определенных концентра­ций, которые имеют следующее оптическое поглощение

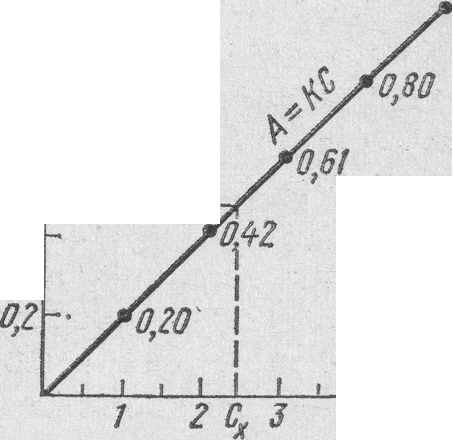


Рис. 8. Калибровочный график фотометрического определения:

А - поглощенне раствора; с­концентрацня вещества

Концентрация С, % 1 2 3 4 5

Поглощение Ас 0,20 0,42 0,61 0,80 0,98

Анализируемый раствор вещества имел поглощение Ах, равное 0,49. Для определения концентрации раствора используем уравнение калибровочного гра­фика, найденное методом средних. Выполнив предварительное построение ка­либровочного графика (рис. 21), убеждаемся в его прямолинейности и прохож­дении через центр осей координат линии зависимости поглощения от концентра­ции. Следовательно, для расчета можно использовать уравнение прямой линии, проходящей через центр координат С = КА, где К - угловой коэффициент: Составляем систему уравнений (по экспериментальным данным): 1 = КО,20; 2 = КО,42; 3 = КО,61; 4 = КО,80; 5 = КО,98. Суммируем полученные урав­нения и находим значение коэффициента К: ZC = ZKA; 15 = К3,01; К = = 15/3,01 = 4,983. Уравнение калибровочного графика С = 4,983А. Подста­вив в него поглощение анализируемого раствора, определяем его концентрацию: С = 4,983.0,49 = 2,441 = 2,44 %.

***Метод сравнения (метод стандарта***). Используется в тех слу­чаях, когда линия зависимости состав – свойство имеет прямолинейный характер и проходит через начало осей координат. На приборе замеряют характеристики свойств стандартного и анализи­руемого растворов. При этом отношение концентраций стандартного и анализируемого растворов равно отношению характеристик СС/Сх=fc/fх.

Метод сравнения обладает меньшей точностью, чем метод кали­бровочного графика (используется только одно измерение стан­дарта).

***Метод добавок***. Замеряют сначала свойство анализируемого раствора, затем повторяют измерение. добавив к раствору опре­деленное количество стандарта (соблюдая при этом равенство условий - объемов растворов и т. д.). Если зависимость состава от измеренного ­свойства прямолинейна, то приращение концентрации анализиру­емого раствора СС вызывает соответствующее приращение харак­теристики свойств fc и можно записать равенства (Сх+Сс)/Сс = (fх + fс)/fс, Сх = Ссfх/fс

Пример. При фотометрическом анализе поглощение анализируемого раст­вора Ах = 0,49, при добавке (к общему обьему раствора) I (W) стандарта (Сс) поглощение раствора стало равным 0.69. Следовательно, прирост поглощений

Ас = 0,69 - 0,49 = 0,20. По уравнению (Сс/Сх=fc/fх) находим Сх= 1.0,49/0,20=2,45 %.

***Метод аналитических факторов (показат*елей**). Этот метод основан на использовании численных значений свойства, отвечающих единице концентрации вещества. Аналитические факторы употребляют в расчетах при строгом соблюдении определенных закономерностей, связывающих характеристику свойства вещества с его концентрацией в растворе. Такие закономерности установлены, например, в рефрактометрии, поляриметрии; спектрофотометрии и ряде дру­гих методов. Применяют два вида аналитических факторов: моляр­ные показатели Fм - соответствующие молярной концентрации ве­щества (моль/дм3); удельные показатели F% - соответствующие процентной концентрации вещества.

Расчет концентраций при использовании аналитических факторов значительно упрощается. Измеряют свойство раствора и делят его на фактор. При этом получают концентрацию вещества в раст­воре в соответствующих единицах: С = f/F (моль/дм3); С = f/F (в %). Кривые инструментального титрования строят в координатах – свойств титруемого раствора – объем добавленного титранта.

**Хроматография.**

Среди методов разделения и очистки органических и неорганических соединений ведущее место занимает хроматография - метод, впервые предложенный в начале про­шлого века русским ученым М. С. Цветом.

Хроматографический метод основан на различном распределении ве­ществ между подвижной (поток жидкости или газа) и неподвижной (твердой или жидкой) фазами.

В зависимости от характера фаз, с по­мощью которых производится разделение, различают газовую, газожидкостную и жид­костную хроматографию. По типу взаимо­действия разделяемых веществ с фазами хроматография делится на адсорбционную, распределительную, ионообменную, гель­хроматографию и электрофорез.

Хроматографический процесс может осуществляться в колонках, тонком слое и на бумаге.

***Адсорбционная хроматография***основана на различии в относительном сродстве компо­нентов разделяемой смеси к твердым адсор­бентам (неподвижная фаза), в качестве ко­торых используются порошкообразные ве­щества - оксид алюминия, силикагель, крахмал, цеолиты, активированный уголь и т. п. Наиболее распространены колоноч­ный и тонкослойный варианты адсорбци­онной хроматографии.

В колонку, обычно представляющую со­бой заполненную адсорбентом стеклянную трубку, вносят раствор смеси веществ. При прохождении через колонку осуществляется разделение компонентов смеси. С помощью подаваемой в колонку подвижной фазы ­растворителя, называемого *элюентом,* - ад­сорбированные вещества в виде зон переме­щаются (вымываются) с различными ско­ростями (жидкостная адсорбционная хроматография). В результате из колон­ки выходят фракции (элюаты) разделенных веществ.

***Хроматография в тонком слое (ТСХ)*** - один из наиболее быстрых способов разделения органических смесей. На тонкий слой сорбента на подложке (стек­лянной или алюминиевой пластинке) в виде нескольких точек или зон нано­сят раствор разделяемых веществ. В хроматографической камере, при подъеме подвижной фазы по пластинке снизу вверх происходит разделе­ние веществ. Бесцветные вещества обнаруживают путем обработки пластинки различными химическими реагентами, образующими при взаимодействии сними окрашенные пятна. При использовании готовых пластинок с люминес­центным индикатором ряд веществ (пятен) можно обнаружить при облучении УФ-светом. Положение пятна на хроматограмме характеризуется величиной *Rf* являющейся отношением расстояния*,* пройденного веществом к расстоянию *L,* пройденному растворителем.

***Распределительная хроматография***основана на разделении веществ за счет различия в коэффициентах распределения между двумя или более несмеши­вающимися жидкими фазами или неподвижной жидкой и газовой фазами.

Неподвижной фазой служит твердый носитель, пропитанный специальной жидкостью, подвижной - растворитель (жидкостная распределительная хро­матография) или газ (газожидкостная хроматография, ГЖХ). Распределитель­ная хроматография обычно осуществляется на бумаге или колонках.

В хроматографии на бумаге носителем неподвижной водной фазы служит специальная хроматографическая бумага. Как и в тех, раствор смеси разде­ляемых веществ наносится на стартовую линию полоски бумаги, помещаемой в хроматографическую камеру. Подвижная фаза поднимается по бумаге вверх ­восходящая хроматография или стекает вниз - нисходящая хрома­тография. При этом происходит распределение компонентов смеси между фазами. В зависимости от значения коэффициентов распределе­ния вещества движутся с различной скоростью, разделяясь на бумаге на от­дельные пятна, отличающиеся величиной Rf

Впервые хроматография на бумаге была предложена для качественного и количественного определения аминокислот и пептидов, полученных при гид­ролизе белка. До настоящего времени этот способ пригоден для разделения природных веществ - углеводов, липидов, нуклеотидов и др.

***Колоночная хроматография*** с применением жидкой подвижной фазы (как правило, смеси органических растворителей) широко используется в обычной лабораторной практике (жидкостная распределительная хроматография).

Высокоэффективное разделение веществ достигается при использовании газовой подвижной фазы. ГЖХ - универсальный метод разделения смесей разнообразных веществ, испаряющихся без разложения. Для увеличения лету­чести многие природные соединения превращают в производные: а-амино­кислоты в метиловые или этиловые эфиры, моносахариды в их триметилсилиловые эфиры и др.

ГЖХ осуществляют на приборах, называемых хроматографами. Разделен­ные вещества фиксируются в виде пиков на хроматограмме. Поло­жение каждого пика определяется временем, в течение которого вещество проходит колонку до момента выхода (время удерживания), или объемом про­шедшего газа-носителя (удерживаемый объем). Количественное определение компонентов в смеси может быть с высокой точностью осуществлено путем измерения относительных площадей соответствующих пиков.

***Ионообменная хроматография*** включает обратимый обмен ионов, содержа­щихся в растворе разделяемой смеси, на ионы полимерных смол, называемых ионитами (катиониты, аниониты) и используемых в качестве неподвижной фазы. Катиониты - это вещества кислотного характера, содержащие карбо­ксильные и сульфогруппы, протоны которых обмениваются на катионы. Ани­ониты содержат в своем составе группы основного характера, например ами­ногруппы различной степени замещения.

В отличие от ранее рассмотренных видов хроматографии ионообменная хроматография основана на химическом взаимодействии активных групп неподвижной фазы с ионами разделяемых соединений. Она используется для разделения смесей белков и аминокислот, которые в водном растворе находят­ся в виде ионов. Ионообменная хроматография положена в основу действия специальных приборов - автоматических аминокислотных анализа­торов.

***Гель-хроматография*** (гель-фильтрация, или ситовая хроматография) - ме­тод разделения, очистки и анализа веществ, основанный на различии в разме­рах или массе молекул. В качестве стационарной фазы используют различные гели с трехмерной сетчатой структурой: декстраны (полисахариды), полиакрил­амиды, пористые силикагели, цеолиты и др. При разделении смеси небольшие молекулы диффундируют через поры набухшего в растворителе геля, а крупные молекулы проходят через пространство между частицами геля. При промыва­нии геля растворителем в первую очередь перемещаются крупные молекулы, а затем уже мелкие, т. е. компоненты смеси элюируют в порядке уменьшения их молекулярной массы. Гель действует как молекулярное сито. Аппаратурная простота метода и мягкие условия разделения способствовали особенно ши­рокому применению гель-хроматографии в биохимических исследованиях. Основное назначение гель-хроматографии - разделение высокомолекулярных веществ. С ее помощью выделены и очищены многие ферменты, пептидные гормоны, нуклеиновые кислоты.

***Электрофорез*** представляет собой метод разделения смеси веществ под дей­ствием электрического тока. При этом в электрическом поле перемещаются заряженные молекулы, а растворитель остается неподвижным. Электрофорез применяется главным образом в области биополимеров - белков, гликолипопротеинов, нуклеопротеинов, нуклеиновых кислот, среди которых пер­выми с помощью этого метода были разделены белки плазмы крови человека.

Хроматографические методы находятся в стадии развития и постоянного обновления, совершенствуется аппаратура для их проведения. Например, за счет применения высокого давления, колонок малого сечения и мелкодис­персных сорбентов жидкостная распределительная хроматография стала вы­сокоскоростным процессом, осуществляемым с помощью современных жид­костных хроматографов. Появились разновидности хроматографических мето­дов, базирующихся на новых принципах. Так, в биохимической практике для выделения белков - ферментов, иммуноглобулинов, рецепторных белков ­используется аффинная хроматография, основанная на способности биологи­чески активных соединений взаимодействовать лишь с определенными веще­ствами смеси и образовывать с ними нековалентносвязанные комплексы, ко­торые под действием элюирующего раствора могут диссоциировать. Теорети­ческие основы рассмотренных хроматографических методов более подробно излагаются в курсе общей химии.

Важной частью хроматографического анализа является детек­тирование (обнаружение) разделенных компонентов. Чаще всего детектирование осуществляют специальными реактивами, обра­зующими цветные соединения с компонентами; в отдельных мето­дах применяют инструментальные способы. Детектирование может быть проведено непосредственно на неподвижной фазе (на хромато­грамме), при обработке которой растворами реактивов проявляются окрашенные зоны или пятна, содержащие компоненты, пробы. Такой способ детектирования применяют в бумажной и тонкослойной хроматографии. Иногда компонент экстрагируют из зоны подходя­щим растворителем, и детектирование проводят в полученном экстракте. В колоночной и капиллярной хроматографии детекти­рование осуществляют либо в потоке элюата, либо во фракциях элюата. Здесь чаще используют инструментальные способы детек­тирования, применяя специальные детекторы, сигнал которых ре­гистрируется самописцем в виде хроматограммы - графика зависимо­сти величины сигнала детектора от времени или объема элюата. При появлении компонента образца в элюате на хроматограмме регистрируется соответствующий сигнал детектора.

**Спектральные методы.**

Спектральные методы связаны с воздействием на вещество электромаг­нитного излучения. Важнейшими из них являются электронная (ультрафиоле­товая, УФ), колебательная (инфракрасная, ИК) спектроскопия и спектроско­пия ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Механизм взаимодействия элек­тромагнитного излучения с веществом в разных областях электромагнитного спектра (табл. 17.1) различен, но в любом случае происходит поглощение мо­лекулой определенного количества энергии (абсорбционная спектроскопия). При этом молекула переходит из одного энергетического состояния в другое.

Таблица 18.

Электромагнитный спектр.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Излучение | Длина волны, см | Процессы, происходящие при поглощении или излучении | Спектральные методы |
| Мягкое рентгеновское | 10-8-10-6 | Переходы внутренних электронов в атомах | Рентгеноспектроскопия |
| ультрафиолетовое и видимое | 10-6-10-4 | Переходы валентных электронов | Электронная спектроскопия |
| Инфракрасное | 10-4-10-2 | Колебательные переходы молекул | Инфракрасная спектроскопия |
| Микроволновое | 10-1-10 | Вращательные переходы молекул | Спектроскопия гамма- резонанса |
| Короткие радиоволны | >100 | Спиновые переходы ядер и электронов | Спектроскопия ЯМР, ЭПР |

В общем случае для получения спектра поглощения образец вещества по­мещают между источником и приемником электромагнитного излучения. Приемник измеряет интенсивность прошедшего через образец излучения в сравнении с первоначальной интенсивностью при данной длине волны.

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано либо волновыми, либо энергетическими параметрами. Волновой параметр – длина волны λ (нм, ммк, мк, А, см, м (1 ммк = 1 нм = 10-7см = 10 А)), либо частота колебаний ν (cv-1), которые связаны между собой уравнением ν = Сс/λ, где Сс – скорость света. Спектральные методы исследования применяются для анализа органических соединений. Все спектральные методы основаны на общих законах поглощения света:

Первый закон Бугера-Ламберта – если световой поток с интенсивностью I0 падает на кювету с раствором, то часть его отразится от воверности кюветы (Iотр), часть будет поглащена раствором (Iп) и часть пройдет через кювету (It). Так как Iотр  - небольшая величина ею можно пренебречь, то I0 = Iп + It. Вследсьвие экспериментов Бугер и Ламберт сформулировали закон: «слои вещества одинаковой толщины, при прочих равных условиях, всегда поглощают одну и ту же часть падающего на них светового потока. It = I0⋅e – k`l, где е – основание натурального логарифма, l – толщина слоя. Положив в основу десятичный логарифм, получим It = I0⋅10 – Kl, где K – коэффициент погашения, зависящий от природы растворенного вещества и длины волны падающего света.

Второй закон Бера гласит, что коэффициент погашения K пропорционален концентрациям поглощенного вещества K = εС, где ε - коэффициент не зависящий от концентрации, называющийся молярным коэффициентом погашения; С – концентрация вещества.

Объединив эти законы получим закон Бугера - Ламберта – Бера It = I0⋅10 – εСl.

It / I0 = Т = 10 – εСl, величина Т отнесенная к толщине 1 см, называется коэффициентом пропускания. Логарифм обратной величины коэффициента пропускания носит название экстинкции или оптической плотности: Е = D = 1/Т = lg (I0/It). С применение данных закон ведут вычисления концентрации вещества в исследуемых растворах.

**Электронная спектроскопия**

Электронная спектроскопия, т. е. УФ-спектроскопия и спектроскопия в видимой области, применяется для идентификации и установления структуры соединений, анализа их смесей и кинетических исследований.

Возникновение электронного спектра связано с поглощением света соединениями в ближней УФ- (200-400 нм) и видимой (400-800 нм) областях спектра. Спектр поглощения записывается в виде зависимости интенсивности поглощения ε (или ее логарифма) от длины волны λ. Энергия света в УФ- и видимой областях настолько велика, что одновременно с перераспределением электронной плотности вызывает колебания и враще­ние атома. В результате их наложения в спектре вместо узких линий наблюда­ются полосы поглощения, характеризующиеся интенсивностью (ε макс) и дли­ной волны в точке максимума (λмакс).

При поглощении света молекула пе­реходит из основного в возбужденное состояние, что сопровождается перерас­пределением электронной плотности. Упрощенно это можно представить как перемещение электронов со связываю­щих σ- и π- несвязывающих π-МО на разрыхляющие σ- и π-МО.

Возможны четыре типа электронных переходов: σ~σ\*, π~σ\* и π~π\* и π~π\*. Электроны на несвязываю­щей МО не участвуют в образовании связей, поэтому соответствующих им разрыхляющих орбиталей не существу­ет. Переход π-электрона при поглоще­нии света может происходить на σ\* - и π\*-МО.

Поглощение света молекулой осуществляется избирательно: поглощаются те кванты света, энергия которых равна разности энергий между орбита­лями основного и возбужденного состояний. Чем меньше эта разность, тем больших длин волн поглощается светом. Наибольшая энергия требуется для осуществления σ~σ\* электронного перехода. Поэтому соедине­ния, у которых имеются только σ-связи, например алканы и циклоалканы, непоглощают свет в рабочем интервале серийных УФ-спектрофотометров (200­ - 800 нм). В связи с этим они могут использоваться в качестве растворителей при снятии УФ-спектров других соединений. Аналогичное применение нахо­дят насыщенные соединения, содержащие гетероатомы с неподеленными па­рами электронов (О, N, S, галогены). Хотя в их спектрах возможно проявление π~σ\*-перехода, максимум поглощения в таких соединениях, как спирты, простые эфиры, хлороалканы, все же не превышает 200 нм.

Способность поглощать свет представляет собой суммарное свойство всех связей молекулы в целом. Однако некоторые полосы поглощения в УФ-спект­ре можно отнести к электронным переходам в отдельных структурных фраг­ментах молекулы, называемых хромофорами. К ним относятся многие функциональные группы, в которых атом с неподеленной парой электронов связан с соседним атомом кратной связью. В таких группах, кроме σ~σ\*, возможны еще два электронных перехода: π~π\* и π~π\* Если π~π\*­переход в изолированных хромофорах всегда находится в дальней УФ-области (200 нм), то n~π\*-переход уже проявляется в ближней УФ-области и может быть использован в практических целях.

В молекулах с сопряженными хромофорами (полиены, арены) увеличение делокализации π-электронов приводит к тому, что переход π-электронов будет происходить при облучении светом с меньшей энергией, чем в несопряжен­ных системах.

Полосы поглощения, обусловленные π~π\*-переходами в сопряженных системах, имеют большую интенсивность и смещены в более длинноволновую часть спектра. Такое смещение называют батохромным сдвигом. Так, транс-каротин, в молекуле которого имеется открытая цепь из 11 сопряженных двойных связей, интенсивно поглощает свет в видимой об­ласти за счет π~π\* электронных переходов.

В электронной спектроскопии практически основными объектами анали­за являются соединения с сопряженными хромофорами, например кароти­ноиды, ароматические соединения бензольного и гетероциклического рядов.

**Инфракрасная спектроскопия.** Молекула не является жесткой покоящейся структурой. Составляющие ее атомы постоянно колеблются. Поэтому даже при отсутствии внешнего воздей­ствия молекула находится в колебательном состоянии с определенной колеба­тельной энергией.

Колебания связанных атомов в молекуле подразделяются на два основных типа:

***валентные*** колебания - ритмичные колебания вдоль оси связи, при ко­торых расстояние между колеблющимися атомами увеличивается или умень­шается, но сами атомы остаются на оси валентной связи (связь растягивается или сокращается);

***деформационные*** колебания - атомы отклоняются от оси валентной свя­зи с изменением валентных углов. При этом связи меняют положение относи­тельно друг друга в одной (плоскостные колебания) или разных (внеплоскост­ные колебания) плоскостях.

Информацию о валентных и деформационных колебаниях атомов в моле­куле дают спектры поглощения в средней ИК-области электромагнитного спектра (см. табл. 19). Колебания атомов происходят с определенными кван­тованными частотами. Связь поглощает ИК-излучение такой же частоты, с какой колеблется сама, т. е. частота поглощенного излучения равна частоте колебаний определенной связи в молекуле. Следовательно, проанализировав с помощью ИК-спектрометра весь диапазон частот прошедшего через образец света, можно получить информацию о том, какие частоты колебаний имеются в молекуле.

Поглощение ИК-излучения фиксируется как ослабление интенсивности I прошедшего через образец света по отношению к исходной интенсивности **I0: T =(I/I0).100%.** Пропускание записывается на оси ординат ИК-спектра, а по оси абсцисс откладывается длина волны λ в микрометрах (мкм) или волновое число l/λ в обратных сантиметрах (см-l). Хотя поглощение энергии квантовано, ИК- спектр состо­ит не из узких пиков, а из полос. Это обусловлено тем, что каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменениями вращательной энергии и к колебательному переходу примешиваются врашательные переходы.

Некоторые группы атомов поглощают ИК-излучение в узком интервале частот почти независимо от структуры остальной части молекулы, причем эти частоты мало меняются при переходе от одного соединения к другому. Такие частоты или полосы в ИК -спектре называют характеристическими. Характе­ристические полосы поглощения дают все связи, в которых принимает учас­тие легкий атом водорода (О-Н, N-H, С-Н и др.), а также группы, содер­жащие кратные связи (С=О, С=С и др.) (табл. 3).

На основании табличных характеристических частот по полученному ИК -спектру органического соединения определяют различные группировки атомов в молекуле и тем самым устанавливают его строение. Для этого ИК-спектр целесообразно условно разделить на четыре области и проанализи­ровать каждую из них, начиная с высокочастотной области:

**область** 3700-2900 см-l - проявляются валентные колебания связей атома водорода с атомами кислорода, азота, серы и углерода;

**область** 2500-1900 см-l - обычно называется областью тройных свя­зей, потому что здесь находятся полосы поглощения таких характеристиче­ских групп, как с=с, C=N;

**область** 1900-1300 см-l - проявляются валентные колебания связей С=С алкенов, С=С ароматического кольца, С=О, С= N и других групп, т. е. это область двойных связей;

**область** менее 1300 см-l - особенно богата полосами, большая часть которых трудно поддается расшифровке, так как обусловлена колебаниями уг­леродного скелета всей молекулы. Спектр поглощения в этой области являет­ся индивидуальной характеристикой соединения, поэтому ее называют об­ластью «отпечатков пальцев» и при установлении идентичности соединений обращают на нее особое внимание.

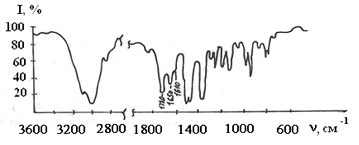


Рис. 9. ИК -спектры конденсирующихся продуктов окисления АПП

ИК-спектроскопия в органической химии используется для идентифи­кации и установления строения соединений, изучения внутри- и межмоле­кулярных взаимодействий (водородные связи), кинетического контроля реак­ций и т. д.

Таблица 19.

Характеристические частоты поглощения некоторых связей

в инфракрасной области

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Связь | Соединения | Диапазон частот (ν), см-1 | Интенсивность полосы |
| -С-Н | Алканы | 2960-2850 | Сильная, средняя |
| =С-Н | Алкены | 3100-3010 | Средняя |
| ≡С-Н | Алкины | 3300 | Сильная |
| >С-Н | Арены | 3100-3000 | Переменная |
| -О-Н (неассоциированная) | Спирты, фенолы | 3700-3600 | Средняя |
| -S-H | Тиоспирты, тиофенолы | 2600-2550 | Слабая |
| >N-H(неассоциированная) | Первичные и вторичные амины | 3550-3350 | Средняя |
| -С-ОН, >С-ОН | Спирты, фенолы | 1200-1000 | Сильная |
| >С=О | Алифатические альдегиды Алифатические кетоны Алифатические кислоты | 1740-1720  1725-1705  1725-1700 | »  »  » |
| -СОО- | Соли карбоновых кислот | 1600-1590  1400 | Сильная, слабая |
| >С=С< | Алкены, ароматические соединения | 1660-1500 | Средняя |
| -С≡С- | Алкины | 2250-2150 | Слабая |
| -C≡N | Нитрилы | 2250-2200 | » |

**Спектроскопии ЯМР lH**

По «полю» или «против поля». Эти направления ориентации характеризуются раз­личной величиной энергии - первое обладает меньшей энергией, чем второе. Поэтому большая часть протонов будет занимать низший энерге­тический уровень. При воздействии на протоны внешним электромагнитным излучением с величиной энергии, равной разности энергетических уровней, происходит ее поглощение, и протоны переходят с одного уровня на другой (резонансный переход). Резонансная частота ν поглощенного излучения фик­сируется в приемнике ЯМР-спектрометра и выдается в виде графика зависи­мости от интенсивности излучения.

Информативная ценность спектроскопии ЯМР lH базируется на том, что протон в зависимости от электронного окружения поглощает излучение раз­личных частот, так как в разной степени экранируется магнитными полями электронов и ядер. Смещение резонансной частоты поглощения под влияни­ем электронного окружения было названо химическим сдвигом о. Его измеря­ют относительно выбранного стандарта - тетраметилсилана (CH)4Si (ТМС), химический сдвиг ядер lH которого принят равным нулю. Химический сдвиг измеряется в безразмерных миллионных долях (м. д.) и рассчитывается по формуле

δ = ((vобразец – vТМС)/рабочая частота генератора).106

Величина химических сдвигов протонов, как правило, зависит от электроотрицательности соседних атомов и групп. Элек­троноакцепторные заместители уменьшают электронную плотность вокруг данного протона (дезэкранируют его) и сдвигают сигнал в слабое поле по сравнению с протонами ТМС. Электронодонорные заместители действуют противоположным образом. В первом приближении, чем более кислым явля­ется протон, тем больше его химический сдвиг. Однако протоны в некоторых соединениях, например бензоле, дают сигнал в более слабом поле, чем можно было бы ожидать, исходя из электроотрицательности sр2гибридизованного

Сдвиг в сильное поле: увеличение магнитного экранированного протона атома углерода. Такое сильное дезэкранирование объясняется возникновени­ем «кольцевого тока» за счет циркуляции электронов бензольного кольца подвлиянием внешнего магнитного поля. Кольцевой ток индуцирует магнитное поле, которое совпадает с направлением внешнего магнитного поля в областинахождения протонов и дезэкранирует их. Величины химических сдвигов ароматических протонов используются в качестве экспериментально­го критерия ароматичности.

В спектре ЯМР lH этанола протоны метиленовой и гидро­ксильной групп вследствие различного окружения имеют отличающиеся резо­нансные сигналы, наблюдаемые при разных напряженностях поля. Сравнение интенсивности сигналов, определяемых по высоте ступенек интегральной кривой (пунктирная линия), позволяет определить соотношение числа экви­валентных протонов в отдельных группировках. Таким образом, по величине химических сдвигов и суммарной интенсивности резонансных сигналов мож­но сделать начальные выводы о структуре исследуемого соединения.

Как видно из рис. 10, протоны одного типа - метильные или метиле­новые - проявляются не в виде единичного резонансного сигнала, а расщеп­ляютcя на ряд линий. Это явление, называемое спин-спиновым взаимодействu­ем, возникает в результате влияния соседних протонов друг на друга через две(Н-С-Н) или три ковалентных связи (Н-С-С-Н). Магнитное поле, на­веденное одним протоном, изменяет магнитное поле вокруг второго протона, приводя к расщеплению его сигнала. Мерой спин-спинового взаимодействия служит константа спин-спинового взаимодействия J, которая характеризует расстояние между расщепленными линиями.

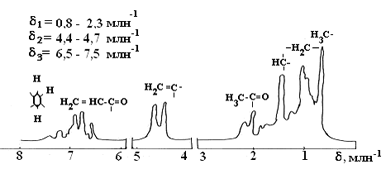


Рис. 10. ЯМР Н1-спектр конденсирующихся продуктов окисления АПП.

В отличие от химического сдвига константа J не зависит от напряженнос­ти внешнего магнитного поля. Число сигналов, обусловленных спин-спино­вым взаимодействием (мультиплетность сигнала М), зависит от числа прото­нов п у соседних атомов и определяется по формуле М = n + 1. Так, протон ОН-группы этанола под влиянием двух протонов соседней метиленовой груп­пы проявляется в спектре ЯМР1Н в виде триплета с соотношением интенсив­ностей 1:2:1. Аналогичным образом расщепляются протоны метильной груп­пы. Протоны метиленовой группы, взаимодействуя как с тремя протонами СН3-группы, так и протоном ОН-группы, дают в спектре сигнал в виде муль­типлета.

Таким образом, каждый сигнал в спектре ЯМР1Н характеризуется тремя параметрами: величиной химического сдвига, интенсивностью и величиной константы спин -спинового взаимодействия.

**Электронный парамагнитный резонанс**

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применя­ется для исследования парамагнитных молекул, т. е. молекул с неспаренные электронами (свободные радикалы, ион-радикалы и т. д.). Метод ЭПР осно­ван на тех же принципах, что и метод ЯМР. Однако в случае ЭПР регистриру­ется резонансное поглощение электромагнитных волн электронами (а не яд­рами), имеющими нескомпенсированные магнитные моменты.

Спектр ЭПР дает в первую очередь информацию о наличии и количестве парамагнитных (свободнорадикальных) частиц в исследуемом веществе в сравнении со стандартом. Кроме того, в результате взаимодействия неспарен­ного электрона с соседними магнитными ядрами 1Н, 13С, 14N, 17О и др.) его резонансный сигнал расщепляется (сверхтонкое расщепление). Следователь­но, по спектрам ЭПР можно определит строение свободных радикалов, рас­пределение в них электронной плотности и отличить их друг от друга.

В связи с малой стабильностью большинства свободных радикалов метод ЭПР незаменим при изучении радикальных реакций, например реакций окис­ления под действием ферментов. ЭПР также применяется для исследования структуры и конформаций различных биообъектов (ферменты, фосфолипиды и т. д.). Для этого к исследуемому веществу присоединяют устойчивую ради­кальную частицу, называемую «спиновой меткой», вводят вещество в ка­кую-либо биологическую систему и по спектрам ЭПР наблюдают за происхо­дящими во времени изменениями.

**Масс-спектрометрия**.

Масс-спектрометрия используется для выяснения структуры органиче­ских соединений, а также определения их молекулярной массы. Метод осно­ван на ионизации молекул под действием потока электронов, интенсивного коротковолнового излучения, путем столкновения с возбужденными атомами и ионами или в сильном электрическом поле.

Например, под действием электронного удара за счет выбивания одного электрона из нейтральной молекулы может образоваться один из электронов неподеленной пары гетероатома или один из π-электронов: R + е-→R+.+2е-. Образовавшийся катион-радикал называют молекулярным ионом (М+), образова­ние которого в масс-спектре дает возможность определить молекулярную массу соединения. При действии пучка электронов с большей энергией (-70 Эв) моле­кулярный ион претерпевает разноплановый постадийный распад (фрагментацию) с разрывом химических связей и образованием более простых нейтральных мо­лекул и мелких осколочных положительно заряженных ионов. Эти ионы ускоря­ются в электрическом поле, после чего в зоне магнитной фокусировки меняю траекторию движения в соответствии с отношением их массы к заряду (m/е). При различной силе магнитного поля ионы поочередно попадают в детектор. После усиления сигнал записывается в виде зависимости числа ионов от вели­чины m/е. Вероятность образования различных ионов зависит от энергии свя­зи и стабильности возникающих заряженных или нейтральных осколков.



Рис. 11. Фрагмент масс-хроматограммы гексановой фракции

При изучении масс-спектров был выявлен ряд общих правил для интер­претации и прогнозирования наиболее характерных пиков и путей распада.

Например, установлено, что при фрагментации преимущественно образуются более стабильные третичные карбокатионы; распад ненасыщен­ных соединений происходит с разрывом связи, расположенной в β-положении к кратной связи, ароматической системе или гeтepoaтoмy, которые способствуют стабилизации образующегocя ка­тиона. При фрагментации часто образуются следующие стабильные нейтральные молекулы: монооксид углерода, вода, аммиак, сероводо­род, циановодород и др. для алифатических функциональных производных (спирты, альде­гиды, кетоны, амины и др.) наиболее важным процессом фрагментации служит разрыв связи у атома углерода, несущего функциональную группу (α-разрыв). Например, фрагментация молекулярного иона этиламина, возникшего при потере одного из электронов неподеленной пары атома азота, протекает преимущественно с отщеплением метильного радикала.

Образовавшийся ион (М – СН3)+ проявляется в масс-спектре в виде максимального пика. В то же время пик фрагмента (M-l)+ с m/е 44, обус­ловленный альтернативным отрывом атома водорода, в 5 раз менее интенсивен.

Определив по масс-спектру образующиеся фрагменты, можно в сочета­нии с другими физическими методами воссоздать структуру исходной молеку­лы. С этой целью масс-спектрометрия быта использована для определения последовательности аминокислотных остатков в пептидах (М. М. Шемякин, Ю. А. Овчинников, И. С. Вульфсон), установления строения производных угле­водов (Н. К. Кочетков, О. С. Чижов). В настоящее время перспективным ме­тодом идентификации и структурного анализа смесей стала хромат-­масс-спектрометрия, явившаяся результатом объединения в одном приборе хроматографа и масс-спектрометра.

**Дифракционные методы**

Рентгенография основана на явлении дифракции рентгеновских лучей, имеющих длины волн, соизмеримые с межатомными расстояниями в иссле­дуемом соединении. Рентгенография (рентгеноструктурный анализ) использу­ется для исследования пространственно­го расположения атомов в соединениях, находящихся в кристаллическом состоя­нии.

При облучении монокристалла рент­геновскими лучами происходит их рассе­ивание (отражение) электронами атомов. Отклоненные (дифракционные) лучи ре­гистрируются на фотопленке в виде со­вокупности пятен с различной степенью почернения, характеризующей интенсив­ность лучей. Так возникает рентгенограм­ма. На основании измерений интенсив­ности пятен и расстояний между ними строят карты электронной плотности мо­лекулы, в которых точки с одинаковой электронной плотностью соединены не­прерывной линией. На основе карт элек­тронной плотности рассчитывают межатомные расстояния, валентные углы и строят пространственную модель молекулы. Методом рентгеноструктурного анализа была доказана равноценность двух атомов кислорода и их связей в карбоксилат-ионе.

С помощью этого метода была установлена α-спиральная структура двух глобулярных белков - миоглобина и гемоглобина (Дж. Кендрью, М. Перутц), витамина B12 и инсулина (Д. Ходжкин), двойная спираль ДНК (Ф. Крик, Дж. Уотсон, М. Уилкинс), структура фермента лизоцима и т. д.

Электронография основана на явлении дифракции электронов на ядрах атомов. Метод применяется для изучения структуры различных веществ в га­зообразном состоянии. Дифракционная картина взаимодействия быстрых электронов с веществом фиксируется на фотопластинке в виде электроно­граммы. Она состоит из центрального пятна, образованного неотклонивши­мися электронами, и колец различной интенсивности, являющихся результа­том действия рассеянных электронов. Характер колец и их интенсивность обусловлены строением исследуемого соединения. Расшифровка электроно­грамм путем использования определенных математических соотношений дает возможность установить геометрическую форму, расположение атомов, межъядерные расстояния и валентные углы несложных молекул. В случае сложных соединений применение электронографии затруднено.

Каждый из рассмотренных выше физических методов имеет свою область применения. Для получения исчерпывающей информации соединение необ­ходимо изучать комплексно, различными методами и творчески интерпрети­ровать результаты.

Высокоразрешающие физические методы позволили достичь больших ус­пехов в расшифровке строения сложных природных соединений - витами­нов, гормонов, биополимеров. Эти методы широко используются в биомеди­цинских исследованиях.

**Анализ органических и неорганических соединений.**

Выделенное и очищенное соединение идентифицируют путем сравнения его физических констант с аналогичными константами известных веществ. К таким константам относятся температуры плавления и кипения, плотность, показатель преломления, удельное вращение, хроматографические и спект­ральные характеристики. Одновременно они служат и для оценки степени чистоты соединения.

Для соединений, которые не удалось идентифицировать по физическим константам, определяют молекулярную формулу, показывающую количество различных атомов в молекуле. Для этого сначала проводят качественный и ко­личественный анализ. С помощью качественных реакций устанавливают, ка­кие элементы входят в состав анализируемого соединения. Затем по разрабо­танным методикам определяют содержание элементов.

На основании данных количественного анализа рассчитывается эмпири­ческая формула, которая показывает лишь соотношение атомов в молекуле. Для установления истинной молекулярной формулы необходимо кроме этого знать молекулярную массу соединения, которую определяют крuоскопuческu (по понижению температуры замерзания), эбулuоскопuческu (по повышению температуры кипения), осмометрuческu (по изменению осмотического давле­ния) или каким-либо другим методом. Современным экспресс-методом опре­деления молекулярной массы является масс-спектрометрия.

Для установления строения органических соединений используют неко­торые химические методы. Например, с помощью качественных реакций об­наруживают функциональные группы и выясняют строение углеродного ске­лета. Так, двойную связь обнаруживают по реакциям обесцвечивания бром­ной воды и раствора перманганата калия.

Присутствие в молекуле фенольной или енольной гидроксильной группы подтверждается цветной реакцией с раствором хлорида железа(III). Отличительной особенностью альдегидной группы служит способность восстанавливать аммиачный раствор гидроксида серебра (реактив Толленса) и щелочной раствор тартратного комплекса меди(II) (реактив Фелинга).

Наличие в соединении функциональных групп определяют также путем получения производных, которые легче идентифицируются при сравнении их с известными соединениями. Например, для характеристики альдегидов и ке­тонов используют образование 2,4-динитрофенилгидразонов.

В основе определения строения углеродного скелета соединения лежит расщепление углерод-углеродных связей с образованием в качестве осколков более легко идентифицируемых соединений. Чаще всего расщепление про во­дят путем окисления перманганатом, трикислородом (озоном), хромовой, азотной, иодной кислотами, водородпероксидом. Однако использование хи­мических методов связано с большой затратой времени и вещества.

**Литература**.

а) базовый учебник (выделить жирным шрифтом)

  Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Текст] : в 2 т. : учеб. для студентов вузов, обучающихся по химико-технолог. направлениям / [Н. В. Алов и др.] ; под ред. А. А. Ищенко. - Москва : Академия, 2012. - Т. 2. - 2012. – 411c.

 Валова, Валентина Дмитриевна. Физико-химические методы анализа [Текст] : практикум / В. Д. Валова (Копылова), Л. Т. Абесадзе. - Москва : Дашков и К, 2012. - 221 с.

б) основная литература:

* Физико-химические методы анализа [Текст] : практикум / В. Д. Валова (Копылова), Л. Т. Абесадзе. - Москва : Дашков и К, 2012. - 221 с. : табл., рис. - Библиогр.: с. 221.
* Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Текст] : практикум / В. Д. Валова (Копылова), Е. И. Паршина. - Москва : Дашков и К, 2013. - 198 с.
* Аналитическая химия. Химические методы анализа [Текст] : учеб. пособие для студентов вузов по фармацевт. и химическим специальностям / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. - 2-е изд. - Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2012. - 541 с.

в) дополнительная литература:

* Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.4. Аналитическая химия. М.: 1985.
* Багоцкий B.C. Основы электрохимии. М.: Химия. 1987.
* Сонгина О.А.. Амперометрическое титрование. М.: Химия. 1967.
* Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер.с англ. М.: Мир. 1965.
* Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И.. Вольтамперометрия с модифицированными и ультрамикроэлектродами. М.: Наука. 1994..
* Корыта И., Дворжак И., Богачкова И. Электрохимия. М.: Мир, 1977.
* Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука. 1972.
* Тарасевич М.P., Хрущева Е.Н., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987.
* Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.:Химия. 1980.
* Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989.
* Ионоселективные электроды. Под. ред. Р. Дарста. М., Мир, 1972.
* Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985.
* Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.: Химия, 1983.
* Зозуля А.П. Кулонометрический анализ. Л., Химия, 1968, 160 с.
* Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980.
* Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.
* Турьян Я. И., Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М., Химия, 1989.
* Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Теоретическая электрохимия. Л., Химия, 1981.

Электронные ресурсы

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № | Ссылка на информационный ресурс | Наименование ресурса | Доступность |
|  | <http://diss.rsl.ru> | Электронная библиотека диссертаций Российской государственной библиотеки | авторизованный доступ |
|  | <http://elibrary.ru> | Научная электронная библиотека eLibrary | авторизованный доступ |
|  | <http://nglib.ru> | Электронная библиотека "Нефть и газ" | авторизованный доступ |
|  | <http://e.lanbook.com> | ЭБС издательства «Лань» | авторизованный доступ |
|  | <http://znanium.com> | ЭБС «ZNANIUM.COM» | авторизованный доступ |
|  | <http://www.britanica.com> | Encyclopedia Britannica on-line | авторизованный доступ |
|  | <http://www2.viniti.ru> | Базы данных ВИНИТИ РАН on-line | авторизованный доступ |
|  |  | Гарант | Локальная сеть |
|  |  | Консультант + | Локальная сеть |