

54
Δ 69

3668

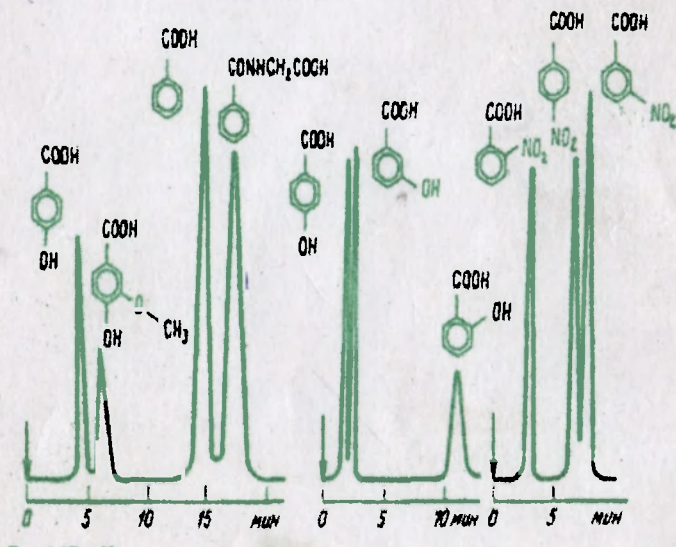
Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра экологии

С.В. Дорожко
Н.Ф. Макаревич

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие



Минск 2010

Министерство образования Республики Беларусь
БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра экологии

С.В. Дорожко
Н.Ф. Макаревич

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Минск 2010

УДК 543 (075.8)

ББК 24.4я7

Д 69

Рецензенты:

Л.М. Слепнева, канд. хим. наук, доцент кафедры химии;
В.И. Глуховский, канд. техн. наук, заведующий НИЛ «Экопром»

Дорожко, С.В.

Д 69 Аналитическая химия: учебно-методическое пособие / С.В. Дорожко, Н.Ф. Макаревич. – Минск: БНТУ, 2010. – 117 с.

ISBN 978-985-525-092-1.

Учебно-методическое пособие подготовлено в соответствии с программой курса «Аналитическая химия и ФХМА». Включены краткий теоретический материал, ссылки на источники с более подробной информацией, приведены примеры решения некоторых типовых задач, вопросы и задачи для выполнения контрольных работ.

УДК 543 (075.8)

ББК 24.4я7

ISBN 978-985-525-092-1

© Дорожко С.В.,
Макаревич Н.Ф., 2009
© БНТУ, 2010

ВВЕДЕНИЕ

Учебно-методическое пособие по аналитической химии предназначено для студентов заочной формы обучения специальности 1-57 01 02 «Экологический менеджмент и аудит в промышленности». Пособие составлено в соответствии с программой дисциплины и включает 13 тем, в которых достаточно полно отражены вопросы методов отбора и подготовки проб к анализу, методов качественного анализа, методов разделения и концентрирования веществ, химических и инструментальных методов количественного анализа разнообразных объектов, метрологических основ аналитической химии.

Тема 1. Аналитическая химия как наука. Методы аналитической химии. Методы и виды анализа. Требования к методам анализа. Области использования химического анализа. Задачи современной аналитической химии.

Тема 2. Химический анализ как процесс. Операции химического анализа. Задачи и планирование анализа. Выбор метода и методики анализа.

Тема 3. Отбор и подготовка пробы к анализу. Представительность пробы. Виды проб. Отбор проб газов, жидкостей, твердых веществ. Хранение и консервация проб. Причины погрешностей при отборе, транспортировке, хранении проб. Высушивание проб, растворение проб, «мокрые» и «сухие» способы разложения проб твердых веществ.

Тема 4. Типы реакций и процессов в аналитической химии. Растворы. Способы выражения концентрации. Сольватация. Автопротолиз. Влияние pH среды на аналитический сигнал. Буферные растворы. Комплексообразование. Свойства комплексных соединений, имеющие аналитическое значение: устойчивость, растворимость, окраска, летучесть. Применение органических реагентов в анализе. Окислительно-восстановительные процессы в анализе. Равновесие в системе осадок-раствор. Условие полного осаждения определяемого компонента.

Тема 5. Методы разделения и концентрирования. Необходимость и задачи разделения и концентрирования. Абсолютное и от-

носительное концентрирование. Количественные характеристики разделения и концентрирования. Осаждение. Органические и неорганические осадители. Соосаждение микроэлементов с неорганическими и органическими коллекторами. Экстракция. Условия проведения экстракции. Эффективность однократной экстракции. Практическое использование экстракции. Сорбция. Классификация сорбционных процессов по механизму взаимодействия веществ с сорбентами. Природные и синтетические сорбенты. Хроматография (см. тему 11). Электрохимические методы разделения, методы испарения.

Тема 6. Качественный химический анализ. Методы качественного анализа. Требования к реакциям в качественном анализе. Аналитический сигнал. Специфичные, селективные, групповые реагенты. Дробный и систематический анализ. Аналитическая классификация ионов. Методы разделения катионов. Обнаружение и идентификация индивидуальных катионов. Обнаружение и идентификация анионов. Анализ органических веществ. Качественный анализ неизвестного вещества. Предварительные испытания.

Тема 7. Метрологические основы аналитической химии. Результат анализа. Погрешности химического анализа. Статистическая обработка результатов параллельных измерений. Оценка достоверности результата анализа.

Тема 8. Гравиметрический анализ. Сущность метода. Расчет и взятие навески. Осаждаемая и гравиметрическая формы. Кристаллические и аморфные осадки. Загрязнение осадков. Расчет определяемого компонента по полученной гравиметрической форме. Применение гравиметрических методов в анализе объектов окружающей среды.

Тема 9. Титриметрический анализ. Сущность титриметрии. Методы титриметрического анализа. Прямое и обратное титрование. Кислотно-основное титрование. Кривые титрования. Кислотно-основные индикаторы. Стандартизация растворов кислот и оснований. Использование кислотно-основного титрования в анализе объектов окружающей среды. Окислительно-восстановительное титрование. Перманганометрия. Дихроматометрия. Использование окислительно-восстановительного титрования в анализе объектов окружающей среды. Комплексонометрическое титрование. Металлоиндикаторы. Осадительное титрование. Использование комплек-

сонометрического и осадительного титрования в анализе объектов окружающей среды.

Тема 10. Инструментальные методы анализа. Измерение аналитического сигнала. Полезный и фоновый сигналы. Чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций. Методы количественного определения концентрации определяемого компонента по измеренному аналитическому сигналу (метод градуировочного графика, добавок, внешнего стандарта).

Тема 11. Хроматографические методы анализа. Сущность хроматографического процесса разделения. Классификация хроматографических методов. Способы получения хроматограмм. Хроматографические параметры. Плоскостная хроматография. Газовая хроматография. Схема хроматографа. Подвижная и неподвижная фазы в газотвердофазной и газожидкостной хроматографии. Детекторы газовой хроматографии, типы, характеристики. Анализ и методы расчета хроматограмм. Применение газовой хроматографии в анализе объектов окружающей среды. Жидкостная колоночная хроматография. Элюенты. Особенности жидкостных хроматографов. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в анализе объектов окружающей среды.

Тема 12. Электрохимические методы анализа. Общая характеристика и классификация электрохимических методов. Потенциометрия, полярография, инверсионная вольтамперометрия, кулонометрия, кондуктометрия – сущность метода анализа, количественная зависимость аналитического сигнала от концентрации компонента, принципиальная схема прибора, идентификация и количественное определение веществ, область применения.

Тема 13. Спектроскопические методы анализа. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом. Общая характеристика и классификация спектроскопических методов.

Тема 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Аналитическая химия – один из разделов химии, в которой изучают свойства и процессы превращения веществ с целью установления их химического состава, т.е. аналитическая химия – это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения.

Методы аналитической химии позволяют отвечать на вопросы о том, из чего состоит вещество, какие компоненты входят в его состав и в каких количествах. Методы аналитической химии можно разделить на следующие: методы отбора проб, разложения проб, разделения и концентрирования компонентов проб, обнаружения и идентификации компонентов в пробе, количественного определения компонентов в пробе, обработки результатов анализа, различные гибридные методы (методы совмещенного отбора и концентрирования проб; методы разделения и определения компонентов проб – хроматографические, хромато-масс-спектрометрические).

Аналитическая химия – научная основа химического анализа, поэтому говорят, что аналитическая химия – это наука о методах и средствах химического анализа. Структура аналитической химии – качественный и количественный анализы.

Средства химического анализа: средства измерения; технологическое оборудование; стандартные образцы; посуда; реактивы; научно-техническая документация (НТД); методическая документация, программное обеспечение и т.д. Классифицировать методы анализа можно по характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала: химические; физические или физико-химические; биологические или микробиологические.

Классификация видов анализа может быть основана на природе обнаруживаемых или определяемых частиц (компонентов): изотопный; элементный; структурно-групповой (функциональный); молекулярный; вещественный; фазовый.

Компонент – любая дискретная частица, определяемая в анализируемой пробе (ион, атом, молекула или другая частица).

Классификация может базироваться на масштабе работы, объеме или массе пробы: макро-; полумикро-; микро-; субмикро-; ультрамикроанализы.

Создание новых методов, расширение возможностей аналитической химии привело к новым классификациям химического анализа: валовый, локальный; деструктивный – недеструктивный; контактный – дистанционный; дискретный – непрерывный.

Все методы анализа основаны на различных принципах, однако ко всем им предъявляются одинаковые основные требования: правильность и хорошая воспроизводимость результатов; низкий предел обнаружения компонентов; избирательность; экспрессность; возможность автоматизации; низкая стоимость.

Подробнее о методах и видах анализа, области использования химического анализа и задачах современной аналитической химии можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 4–12); [2] (с. 4–14).

Вопросы и задачи к теме 1

- 1.1. Что изучает аналитическая химия?
- 1.2. Перечислить методы аналитической химии?
- 1.3. В чем различие между химическими и физико-химическими методами анализа?
- 1.4. Какие требования предъявляются к методам анализа?
- 1.5. Что положено в основу химических методов анализа?
- 1.6. Что понимают под средствами анализа?
- 1.7. Что положено в основу физико-химических методов анализа?
- 1.8. Что может быть положено в основу классификации видов анализа?
- 1.9. Перечислить виды анализа по природе определяемых частиц.
- 1.10. В чем разница между молекулярным и вещественным анализом?
- 1.11. Какие виды анализа (по природе определяемых частиц) необходимо использовать, чтобы определить присутствуют ли в пробах следующие компоненты: Fe^{2+} ; NH_4NO_3 ; CH_3COOH ; Cr; KCl; SO_2 ?

1.12. В чем разница между элементарным и вещественным анализом?

1.13. В каких случаях при определении одного и того же компонента можно использовать элементарный и вещественный анализ? Привести пример.

1.14. Какие виды анализа (по природе определяемых частиц) необходимо использовать, чтобы определить присутствуют ли в пробах следующие компоненты: NH_4Cl ; Cr^{3+} ; NH_3 ; Fe ; $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$?

1.15. Какие виды анализа (по природе определяемых частиц) необходимо использовать, чтобы определить присутствуют ли в пробах следующие компоненты: CH_3COCH_3 ; NaCl ; O_3 ; Cu^{2+} ; Co ?

1.16. Какие виды анализа (по природе определяемых частиц) необходимо использовать, чтобы определить присутствуют ли в пробах следующие компоненты: As^{3+} ; H_2S ; CuSO_4 ; Mn ; CH_2O ?

1.17. Какие виды анализа (по природе определяемых частиц) необходимо использовать, чтобы определить присутствуют ли в пробах следующие компоненты: Mn^{2+} ; CH_3OH ; KCl ; CO ; Zn ?

1.18. Какие виды анализа (по природе определяемых частиц) необходимо использовать, чтобы определить присутствуют ли в пробах следующие компоненты: Co^{2+} ; NaNO_3 ; Ni ; CH_3COOH ; NO_2 ?

1.19. Области использования химического анализа.

1.20. Для определения каких из перечисленных компонентов надо использовать только вещественный анализ: NH_4NO_3 ; Ca^{2+} ; Cr^{3+} ; C_6H_6 ; Al^{3+} ?

Тема 2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК ПРОЦЕСС

Химический анализ – это совокупность действий или операций, направленных на получение информации о химическом составе объекта: постановка задачи; выбор метода и методики; отбор пробы; подготовка пробы к анализу; обнаружение и идентификация компонентов в пробе; определение содержания компонентов; обработка результатов.

Постановка задачи анализа. При постановке задачи анализа учитывают следующие факторы: 1) объект анализа – агрегатное состояние; 2) полный или частичный анализ; 3) предполагаемое со-

держание определяемых компонентов; 4) какая масса или объем пробы и есть ли возможность повторения анализа; 5) качественный или количественный анализ; 6) деструктивный или недеструктивный анализ; 7) вид анализа – элементный или вещественный; 8) точность анализа; 9) экспрессность анализа; 10) стоимость анализа.

Выбор метода и методики анализа. Под методом анализа понимают достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и к анализируемому объекту (например: данная лаборатория осуществляет анализ хроматографическими методами или электрохимическими методами). Когда говорят о методе анализа, то имеют в виду принцип, положенный в его основу, количественное выражение связи между составом и каким-либо измеряемым свойством; отработанные приемы осуществления, включая выявление и устранение помех; устройства для практической реализации и способы обработки результатов измерений.

Методика анализа – это подробное описание определения конкретного компонента в заданном объекте анализа конкретным методом. Например: «Методика определения нефтепродуктов в поверхностных водах методом инфракрасной спектроскопии».

Выбор метода и методики анализа производят с учетом всех факторов поставленной задачи, при этом в каждом конкретном случае любой из них может быть первостепенным. Кроме того, при выборе метода и методики необходимо учитывать, что концентрация определяемого компонента в анализируемых образцах может меняться в широких пределах (100–10 % – основной компонент, 10^{-3} – 10^{-6} % и менее – микроследы), при этом масса или объем самих проб могут быть не лимитированы или же очень малы. Следовательно, при выборе метода необходимо руководствоваться чувствительностью метода. Чувствительность метода или методики определяется тем минимальным количеством вещества, которое можно обнаружить данным методом по данной методике.

Подробнее о выборе метода и методики анализа можно прочитать в следующем источнике: [1] (кн. 1, с. 24–30).

Вопросы и задачи к теме 2

- 2.1. Дать определение химическому анализу как процессу.
- 2.2. Влияет ли на выбор метода и методики анализа агрегатное состояние объекта анализа?
- 2.3. Что понимают под чувствительностью метода и методики анализа?
- 2.4. Почему при выборе метода анализа необходимо учитывать его чувствительность?
- 2.5. Что понимают под экспрессностью анализа, от чего она зависит?
- 2.6. Почему при выборе метода анализа необходимо учитывать экспрессность анализа?
- 2.7. Почему при выборе метода анализа необходимо учитывать возможность автоматизации анализа?
- 2.8. Какие факторы необходимо учитывать при постановке задачи анализа? Перечислить.
- 2.9. Перечислить операции химического анализа.
- 2.10. Что такое метод анализа, привести примеры.
- 2.11. Дать определение методики анализа? Привести примеры.
- 2.12. Какие факторы необходимо учитывать при выборе метода анализа?
- 2.13. Почему при выборе метода и методики анализа важно знать предполагаемое содержание определяемого компонента?
- 2.14. Что необходимо знать, чтобы рассчитать количество анализируемого образца, которое может быть взято на анализ.
- 2.15. Какой фактор при выборе метода анализа является самым важным (первостепенным)? Почему?
- 2.16. С какой операции начинается любой химический анализ и почему?
- 2.17. Почему при выборе метода анализа необходимо учитывать является ли он деструктивным?
- 2.18. В каких случаях используют методы недеструктивного анализа?
- 2.19. С чего начинается процесс химического анализа?
- 2.20. Почему при выборе метода анализа необходимо учитывать стоимость анализа?

Тема 3. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

Проба – маленькая часть всего анализируемого объекта. По маленькой части судят о качестве всего объекта, поэтому любая проба должна быть, в первую очередь, представительной.

Пробу называют представительной, если ее состав и свойства идентичны среднему составу и свойствам всего анализируемого объекта.

Виды проб. Генеральная проба – первичная, отбирается от объекта анализа, она может быть большой (от 1 кг до 5 т), поэтому ее сокращают до лабораторной (от 25 г до 1 кг), которую делят на три части: для предварительных исследований; для непосредственного анализа (анализируемая проба); для арбитражного анализа (для повторного анализа другой аналитической лабораторией в случае несогласия заказчика с результатами анализа).

Отбор проб производится строго в соответствии с указаниями в методиках или в инструкциях: число проб для параллельных определений; материал пробоотборников (стекло, полиэтилен), его прозрачность; объем или масса пробы; требования консервирования; правила транспортировки (герметичность, термостатирование и др.). Отбор проб объектов окружающей среды производится двумя-тремя лицами, составляется акт отбора по соответствующей форме и подписывается всеми участниками.

Отбор газообразных проб. Газообразные пробы состоят из газов, паров летучих жидкостей, аэрозолей.

Аэрозоль – дисперсная система, состоящая из дисперсионной среды – газа, в которой распределена дисперсная фаза – жидкость (туман, облака) или твердая (дым, пыль).

Отбор проб производят с помощью аспираторов (насосы с регулируемой скоростью прокачки воздушных масс) в газовые пипетки; в сосуды Зайцева или Рихтера, заполненные поглотительными растворами; в трубки-ловушки с сорбентами; аэрозоли отбирают на аналитические фильтры АФА, АХА.

Отбор газообразных проб из замкнутой емкости (воздух рабочей зоны – цех, камера и т.д.) производят в разных точках и, в зависимости от цели анализа, смешивают или анализируют отдельно каж-

дую пробу. Отбор проб промышленных выбросов производится из потока методом продольных струй или методом поперечных сечений.

Отбор проб жидкостей. Различают гомогенные и гетерогенные жидкие системы.

Гомогенные жидкие системы в общей емкости по возможности тщательно перемешивают и отбирают в стеклянную или полиэтиленовую тару в одну общую или в несколько пробоотборников в соответствии с указаниями в методике или в инструкции. При невозможности перемешивания пробы отбирают на разной глубине и в разных местах батометрами.

Батометр – специальный пробоотборник, представляющий собой цилиндрический сосуд (1–3 л) с длинной ручкой, на которую нанесена шкала (м, см). Пластинки дна и крышки цилиндра при вертикальном погружении в толщу жидкости открываются, при извлечении – закрываются.

Отбор гомогенной жидкости из потока производят через определенные интервалы времени и в разных местах.

Жидкие гетерогенные системы гомогенизируют или проводят расслоение (центрифугирование, вибрация и др.) и отбирают для анализа и жидкую и твердую фазы.

Отбор проб твердых веществ. При отборе твердых проб различают объекты анализа, которые представляют собой монолиты, кусковые, сыпучие системы.

Для отбора представительной пробы монолитного объекта (слиток, стержень и т.д.) производят сверление в разных местах объекта, стружки, опилки собирают и перемешивают.

Кусковые – отбирают каждую двадцатую, пятидесятую, сотую тачку, вагонетку, упаковку из партии образца, подлежащего анализу, перемешивают, измельчают, усредняют, сокращают.

Масса представительной пробы $m = Kd^2$, где K – эмпирический коэффициент пропорциональности, характеризующий степень неоднородности распределения определяемого компонента в образце, меняется в пределах 0,02–1; d – наибольший диаметр неоднородных частиц.

Сыпучие материалы тщательно перемешивают и отбирают в разных местах емкости и на разной глубине специальными щупами пробоотборниками.

Хранение и консервация проб. Допустимый промежуток времени между отбором и анализом зависит от состава пробы, природы определяемых компонентов и условий хранения. Чем больше вероятность изменения состава и содержания определяемых компонентов в пробе, тем скорее должен быть проведен анализ. Если невозможно провести анализ сразу после отбора, пробу консервируют в соответствии с рекомендациями утвержденных инструкций.

Причины погрешностей при отборе, транспортировке, хранении проб:

- потери в виде пыли при измельчении (до 3 %);
- потери летучих продуктов (изменение температуры при измельчении, транспортировке или хранении);
- потери вследствие адсорбции компонентов на стенках пробоотборников;
- потери вследствие внесения загрязнений со стенок пробоотборников или ступок и пестиков при измельчении пробы;
- изменение состава анализируемого образца за счет химических реакций (взаимодействие с компонентами атмосферы, ОВР и др.).

Подробнее о видах проб, способах отбора проб, хранении и консервации, причинах погрешностей при отборе, транспортировке и хранении проб можно прочитать в следующем источнике: [1] (кн. 1, с. 59–67).

Подготовка пробы к анализу. Включает: 1) высушивание; 2) переводение пробы в раствор; 3) устранение влияния мешающих компонентов; 4) разделение и концентрирование компонентов.

Высушивание образцов. Для правильного установления состава объекта анализа и получения достоверных результатов необходимо удалить влагу из анализируемого образца: 1) высушить пробу до постоянной массы или 2) определить содержание воды в анализируемой пробе.

Вода в твердых пробах:

- адсорбированная (на поверхности пробы твердого вещества);
- сорбированная (щелями и капиллярами аморфных веществ);
- окклюдирующая (полостями при формировании вещества);

- кристаллизационная (неотъемлемая часть структуры вещества, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$);

- конституционная (неотъемлемая часть структуры вещества, выделяющаяся при нагревании, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$).

Высушивание производят в сушильных шкафах, ($105\text{--}120^\circ\text{C}$), в установках с инфракрасными источниками тепла, в вакуумных печах, в эксикаторах (над влагопоглощающими веществами: CaCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, P_4O_{10} , плавленный KOH , силикагель и др.).

Жидкости, содержащие относительно большое количество воды, высушивают в два этапа: сначала проводят экстракцию, или фракционную перегонку, или дистилляцию и т. д., а затем досушивают с помощью химических осушающих реагентов и сорбентов.

Газы осушают химическими реагентами и вымораживанием.

Для проведения анализа чаще всего требуется, чтобы проба представляла собой жидкий образец. В аналитической практике используют «мокрые» и «сухие» способы перевода проб веществ в раствор. Мокрые – 1) растворение в воде; в воде с небольшими добавками кислот для предотвращения гидролиза; в органических растворителях или их смесях; 2) разложение в сильных кислотах и их смесях. Сухие (термическое разложение) – пиролиз; сухое озонирование; сплавление.

Подробнее о подготовке проб к анализу можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 67–78); [2] (с. 91–99).

Вопросы и задачи к теме 3

- 3.1. Что называется пробой?
- 3.2. Какую пробу называют представительной?
- 3.3. Виды проб, их краткая характеристика.
- 3.4. Как и во что производится отбор проб газов?
- 3.5. Общие правила при отборе жидких проб.
- 3.6. Общие правила хранения проб.
- 3.7. Общие правила консервации проб. Какие вещества используются для консервации проб?
- 3.8. Причины погрешностей при отборе проб анализируемых объектов.
- 3.9. Особенности отбора проб твердых веществ.

3.10. Для чего необходимо высушивать пробы твердых веществ, прежде чем переводить их в раствор?

3.11. Как производится высушивание проб от влаги?

3.12. Какие вещества используются для перевода твердых проб анализируемых образцов в раствор путем растворения?

3.13. Что понимают под «мокрыми» способами разложения проб анализируемых образцов? Какие вещества используются для разложения проб?

3.14. В какой посуде производят мокрое разложение проб? Преимущества и недостатки.

3.15. Что понимают под термином «мокрая минерализация»? Когда используется?

3.16. Какие способы разложения проб называют «сухими»? Когда используются?

3.17. В чем различие между процессами пиролиза и озоления? Когда используют каждый из них?

3.18. В чем заключается разница при отборе проб гомогенных и гетерогенных водных объектов анализа?

3.19. Почему любая проба должна быть представительной?

3.20. От чего зависит масса генеральной пробы твердых образцов и как ее определить?

Тема 4. ТИПЫ РЕАКЦИЙ И ПРОЦЕССОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Большинство реакций, используемых в аналитической химии, протекает в водных растворах. Чтобы отыскать наиболее эффективные способы необходимых превращений, выбрать оптимальные условия для каждой операции, нужно знать закономерности процессов и явлений, происходящих в растворах. Особое внимание уделяется растворам в количественном анализе. Правильность приготовления растворов заданной концентрации является необходимым условием получения достоверных результатов анализа.

Растворы представляют собой однородные (гомогенные) смеси, включающие два и более компонентов. Компонент, содержащийся в растворе в наибольшем количестве, называют растворителем, остальные компоненты – растворенными веществами. Отношение

количества или массы вещества, содержащегося в растворе, к объему или массе растворителя или раствора называют концентрацией раствора. Единицей измерения количества вещества является моль.

Моль – количество вещества, которое содержит столько условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12, т.е. $6,02045 \cdot 10^{23}$. Условной частицей может быть молекула, ион, электрон, группы частиц, функциональные группы, часть молекулы, радикал, т.е. любая дискретная частица. Для обозначения количества вещества используют символ n .

Массу 1 моля вещества называют **молярной массой M** . Если имеется вещество массой m , то количество вещества

$$n = m/M, \quad M = m/n,$$

из чего следует, что молярная масса имеет размерность г/моль. Численно молярная масса равна относительной молекулярной массе, т.е. суммарной массе (отнесенной к 1/12 массы атома углерода) всех атомов в частице. Относительная молекулярная масса – безразмерная величина, ее легко вычислить по таблицам атомных масс элементов.

Способы выражения концентрации

Молярная концентрация c_B – отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора. Этот термин распространяется на все типы условных частиц. Молярную концентрацию выражают в моль/м³ или моль/л

$$c_B = \frac{m}{MV} = \frac{n}{V}.$$

Форма записи: $c_{\text{HCl}} = 0,1$ моль/л или 0,1 М раствор HCl.

Массовая концентрация ρ_B – отношение массы растворенного вещества к объему раствора. Единицы массовой концентрации кг/м³ или кг/л, а также кратные дольные единицы – г/л и мг/л:

$$\rho_B = \frac{m}{V}.$$

Форма записи: $\rho_{\text{HCl}} = 0,1$ мг/л.

Массовую концентрацию, выраженную в г/мл, называют **титром**. Эта единица дала название классическому методу анализа – титриметрия.

Молярная концентрация эквивалентов $c_{\text{ЭК}}(\text{В})$ – отношение числа молей эквивалентов вещества $n_{\text{ЭК}}$ к объему раствора.

$$c_{\text{ЭК}}(\text{В}) = \frac{n_{\text{ЭК}}}{V},$$

где $n_{\text{ЭК}} = \frac{m}{\mathcal{E}}$, m – масса вещества в граммах, \mathcal{E} – молярная масса эквивалента вещества.

Эквивалентом называют реальную или условную частицу вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождают или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярной массой эквивалента вещества (\mathcal{E}) называется масса одного моля эквивалентов этого вещества. Она равна произведению фактора эквивалентности вещества в реакции на молярную массу вещества:

$$\mathcal{E} = f_{\text{ЭК}} M.$$

Фактор эквивалентности $f_{\text{ЭК}}$ – это число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях.

Молярная концентрация эквивалентов записывается следующим образом: $c_{\text{ЭК}}(\text{KMnO}_4) = 0,1$ моль экв/л.

Часто состав раствора или других объектов выражают в доле компонента от общего количества вещества. Удобство такого способа выражения состава заключается в независимости от агрегатного состояния объекта. Доля означает отношение числа частей компонента к общему числу частей объекта и выражается в любых единицах. В зависимости от выбранной единицы различают молярную долю $\chi_{\text{В}}$, массовую долю $\omega_{\text{В}}$, объемную долю $\varphi_{\text{В}}$:

$$\chi_{\text{В}} = n_{\text{В}} / \sum n, \quad \omega_{\text{В}} = m_{\text{В}} / \sum m, \quad \varphi_{\text{В}} = V_{\text{В}} / \sum V.$$

Долю выражают :
в процентах, %

массовая доля, выраженная в процентах, указывает на содержание растворенного вещества в **граммах в 100 г раствора**;

в промилле, ‰

число частей компонента на тысячу частей объекта;

миллионных долях, ppm,

число частей компонента на миллион частей объекта (1 ppm соответствует $1 \cdot 10^{-4}$ % или 1 мг/кг);

миллиардных долях, ppb

число частей компонента на миллиард частей объекта.

Единицы промилле, ppm, ppb удобны для оценки малых концентраций веществ.

Примеры типовых расчетов

Любую задачу по расчету массы твердых реактивов или объема концентрированных растворов, необходимых для приготовления растворов заданной концентрации, можно разделить на две задачи. В первой задаче надо определить массу чистого компонента, необходимого для приготовления заданного объема раствора заданной концентрации этого компонента. Вторая задача сводится к вычислению массы имеющегося реактива или объема концентрированного раствора, в которой (ом) содержится масса чистого компонента, рассчитанная в первой задаче.

Примечание. При выполнении вычислений без экспериментального выполнения задач атомные массы элементов округлять до целых значений (исключение – хлор – 35,5).

Пример 1. Какую массу хлорида калия необходимо взять для приготовления 100 мл раствора с содержанием иона калия 2,0 г/л?

Решение

1. Находим массу калия для приготовления 100 мл раствора:

1) исходя из определения массовой концентрации $\rho_v = \frac{m}{V}$,

$$m_{K^+} = \rho_v \cdot V = 2,0 \text{ (г/л)} \cdot 100 \cdot 10^{-3} \text{ (л)} = 0,2 \text{ (г)};$$

или

2) составляя пропорцию

в 1000 мл раствора 2,0 г калия

в 100 мл m

$$m = 100 \cdot 2,0/1000 = 0,2 \text{ (г)}.$$

2. Рассчитываем массу хлорида калия, в которой содержится 0,2 г калия

$$M(\text{KCl}) = 39 + 35,5 = 74,5 \quad 39 \text{ (г) К}$$

$$m_{\text{KCl}} \quad 0,2 \text{ (г) К}$$

$$m_{\text{KCl}} = 0,2 \cdot 74,5/39 = 0,38 \text{ (г)}.$$

Ответ: 0,38 г.

В условиях некоторых задач не указывается плотность растворов солей с массовой долей до 10 %. Если же эта величина необходима для расчетов, принимать ее равной $1,0 \text{ г/см}^3$, поскольку большинство растворов солей с массовой долей до 10 % имеет плотность $1,0 \dots \text{ г/см}^3$.

Пример 2. Какая масса реактива перманганата калия марки «ч», с содержанием чистого вещества 98,2 %, необходима для приготовления 0,200 л раствора с массовой долей соли 2 %?

Решение

1. Находим массу KMnO_4 , необходимую для приготовления 0,200 л раствора с массовой долей соли 2 %:

исходя из определения массовой доли $\omega_{\text{в}} = \frac{m_{\text{в}}}{\sum m} \times 100 \text{ (}\%)$, где

величина $\sum m$ представляет массу раствора (масса вещества плюс масса растворителя) и равна произведению объема ($0,200 \cdot 10^3 \text{ мл}$) на плотность раствора ($1,0 \text{ г/см}^3$)

$$m_{\text{KMnO}_4} = \omega_{\text{в}} \cdot \sum m / 100 = (2 \cdot 0,2 \cdot 10^3 \cdot 1,0) / 100 = 4,0 \text{ (г)}.$$

2. Рассчитываем массу реактива перманганата калия марки «ч», в которой содержится 4,0 г чистого KMnO_4 , составляя пропорцию

4,0 г чистого KMnO_4 составит 98,2 % исходной навески реактива
 m_p г реактива марки «ч» 100 %

$$m_p = 4,0 \cdot 100/98,2 = 4,07 \text{ (г)}.$$

Ответ: 4,1 г.

При вычислении объемов концентрированных растворов кислот и оснований надо учитывать и плотности и массовые доли заданных для приготовления и исходных растворов. Плотности растворов кислот и оснований приводятся в таблицах (см. приложение), поэтому если в условии задачи указана массовая доля кислоты, ее плотность определяют по таблице, и наоборот, если указана плотность кислоты, ее массовую долю находят в таблице.

Пример 3. Сколько мл серной кислоты с массовой долей 78,04 % необходимо для приготовления 200 мл ее раствора с концентрацией 0,1 моль/л?

Решение

1. Рассчитываем массу чистой серной кислоты, необходимой для приготовления 200 мл ее раствора с концентрацией 0,1 моль/л:

$$\text{исходя из определения молярной концентрации } c_B = \frac{m}{MV},$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = c_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V = 0,1 \cdot 98 \cdot 200 \cdot 10^{-3} = 1,96 \text{ (г)}.$$

2. Рассчитываем объем раствора серной кислоты с массовой долей 78,04 %, в котором содержится 1,96 г серной кислоты:

$$\text{исходя из определения массовой доли } \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\sum m} \cdot 100 \text{ (}\%),$$

где величина $\sum m$ представляет массу раствора и равна произведению объема V (мл) на плотность раствора, соответствующую в таблице раствору серной кислоты с $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 78,04 \%$,

$$\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\sum m} \cdot 100 = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V \cdot \rho} \cdot 100; 78,04 = \frac{1,96}{V \cdot 1,71} \cdot 100,$$

$$V = \frac{1,96 \cdot 100}{78,04 \cdot 1,71} = 1,47 \text{ (мл)}.$$

Ответ: 1,47 мл.

Пример 4. Сколько мл серной кислоты с массовой долей 78,04 % необходимо для приготовления 200 мл ее раствора с массовой долей 11,6 %?

Решение

1. Рассчитываем массу чистой серной кислоты, необходимой для приготовления 200 мл ее раствора с массовой долей 11,6 % (плотность такого раствора – 1,08 г/см³ – находим в таблице):

исходя из определения массовой доли $\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\sum m} \cdot 100 (\%)$,

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot \sum m / 100 = 11,6 \cdot 200 \cdot 1,08 / 100 = 25,06 \text{ (г)}.$$

2. Рассчитываем объем раствора серной кислоты с массовой долей 78,04 %, в котором содержится 25,06 г серной кислоты: аналогично примеру 3

$$\omega_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{V \cdot \rho} \cdot 100, \quad 78,04 = \frac{25,06}{V \cdot 1,71} \cdot 100,$$

$$V = \frac{25,06 \cdot 100}{78,04 \cdot 1,71} = 18,78 \text{ (мл)}.$$

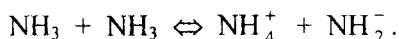
Ответ: 18,78 мл.

Сольватация. При растворении вещества происходит взаимодействие растворенного вещества и растворителя, называемое сольватацией или, в случае водных растворов, – гидратацией. Это взаимодействие между частицами в жидких растворах носит электростатический и частично химический характер и определяется свойствами как растворителя, так и растворенных частиц. Электростатические взаимодействия приводят к отклонениям в поведении системы от идеальной. Учет их производится с помощью приема, называемого методом активностей. Активность a_A – это проявляющаяся концентрация компонента А в растворе. Отношение активности компонента к его равновесной концентрации [А] называют коэффициентом активности

$$\gamma_A = \frac{a_A}{[A]}.$$

В растворах электролитов коэффициент активности служит мерой электростатического взаимодействия.

Автопротолиз. Наряду с процессами сольватации в растворах могут наблюдаться взаимодействия частиц растворителя между собой: одна молекула растворителя проявляет свойства кислоты, а другая – основания, идет реакция с переносом протона. Такие реакции называют реакциями автопротолиза. Катион, образующийся из молекулы растворителя, называют лионием (в случае воды – гидроксоний), а анион – лиатом (в случае воды - гидроксид).



Характеристикой равновесия автопротолиза служит константа автопротолиза. Для воды она называется ионным произведением воды и обозначается как K_w или $K_{\text{H}_2\text{O}}$ (ион гидроксония H_3O^+ в уравнениях для краткости записывают как H^+)

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ (25 }^\circ\text{C)}.$$

Соотношение активностей гидроксония и гидроксида определяет реакцию среды. Величину $-\lg a_{\text{H}^+}$ обозначают рН и называют показателем активности (концентрации) ионов водорода. Если

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{OH}^-}, \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = 7, \quad \text{среда нейтральная};$$

$$a_{\text{H}^+} > a_{\text{OH}^-}, \quad \text{pH} < \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} < 7, \quad \text{среда кислая};$$

$$a_{\text{H}^+} < a_{\text{OH}^-}, \quad \text{pH} > \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} > 7, \quad \text{среда щелочная},$$

где $\text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} = -\lg K_{\text{H}_2\text{O}}$.

Поскольку протекание всех химических реакций, будь то в природе или химической лаборатории, зависит от кислотности среды, поэтому важно знать реакцию среды, а иногда и поддерживать требуемую кислотность.

Буферные растворы. Буферными называют системы, поддерживающие определенное значение какого-либо параметра при изменении состава. При проведении химических реакций в растворах важно поддержание требуемой кислотности (рН). Для этой цели широко используются кислотно-основные буферные растворы,

представляющие собой смеси слабых кислот или оснований и их солей, смеси сильных кислот или оснований с их солями и растворы кислых солей при значительных концентрациях обоих компонентов. Например, ацетатный буферный раствор состоит из CH_3COOH и CH_3COONa . рН такого буферного раствора определяется уравнением

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл}} + \lg \frac{c_{\text{соли}}}{c_{\text{кисл}}}.$$

Кислотно-основные буферные растворы противодействуют изменению рН при добавлении к ним небольших количеств сильной кислоты или основания, а также при разбавлении раствора. Количественно эту сопротивляемость изменению рН выражают буферной емкостью (π), которая определяется числом молей эквивалентов сильной кислоты или основания, которые нужно добавить, чтобы изменить рН раствора на единицу:

$$\pi = - \frac{dc_{\text{кисл}}}{d\text{pH}} \quad \text{и} \quad \pi = \frac{dc_{\text{осн}}}{d\text{pH}},$$

где $dc_{\text{кисл}}$, $dc_{\text{осн}}$ – прирост концентрации сильной кислоты или основания, вызвавший изменение на $d\text{pH}$ (знак минус указывает на уменьшение рН при добавлении сильной кислоты).

Для раствора, содержащего слабую кислоту и ее соль, буферная емкость определяется как

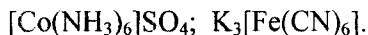
$$\pi = 2,3 [H^+] \frac{K_{\text{кисл}} \cdot c_{\text{буф}}}{(K_{\text{кисл}} + [H^+])^2},$$

где $c_{\text{буф}}$ – общая концентрация буферного раствора.

В аналитической практике используются следующие буферные растворы: формиатный ($\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$), аммонийный ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), ацетатный ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), фосфатный ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), хлористоводородный ($\text{HCl} + \text{KCl}$) и другие.

Подробнее о сольватации, активности, автопротолизе и буферных системах можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 97–106, 120–121, 130–137); [7] (с. 27–49).

Комплексные соединения. Сложные соединения, у которых имеются ковалентные связи, образованные по донорно-акцепторному механизму, называют комплексными или координационными. Комплексную частицу представляют в виде внутренней сферы, включающей центральный атом – комплексообразователь (атом металла), вокруг которого координируются лиганды, и внешней сферы, частицы которой не связаны с центральным атомом:

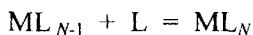
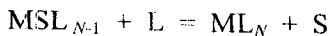
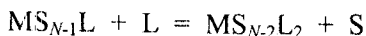
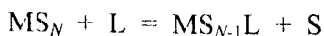


Атомы лиганда, посредством которых осуществляется связь с комплексообразователем, называются донорными. В аналитической химии наиболее часто используют лиганды с донорными атомами O, S, N. Любой лиганд должен содержать хотя бы один донорный атом, поэтому лиганды представляют собой анионы или полярные молекулы. В качестве лигандов могут выступать молекулы растворителя. Неорганические лиганды: OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NH_3 , H_2O . В органических лигандах донорные атомы входят в состав функциональных групп. Кроме того, для анализа желательно использовать те органические лиганды, которые содержат 2 и более функциональные группы – полидентатные лиганды, поскольку они могут образовывать хелатные комплексы.

Свойства комплексных соединений - устойчивость, интенсивная окраска, малая растворимость, летучесть – широко используют для получения информации о качественном и количественном составе анализируемых проб.

Устойчивость. Определяется природой комплексообразователя и лигандов, температурой, природой растворителя, ионной силой раствора, составом раствора. Количественной характеристикой устойчивости комплекса служит константа устойчивости.

При описании равновесий комплексообразования следует учитывать, что ионы в растворе всегда сольватированы, поэтому образование комплекса можно представить как последовательное замещение молекул растворителя (S) на молекулы или ионы лиганда (L)



Каждая ступень описывается константой равновесия, называемой ступенчатой константой устойчивости K_i , суммарная константа устойчивости β_N равна произведению ступенчатых констант устойчивости

$$\beta_N = K_1 K_2 \dots K_{N-1} = \frac{a_{ML_N}}{a_M \times a_L^N}$$

Константы устойчивости комплексных соединений приводятся в справочных таблицах и используются для выбора реагентов при проведении анализа.

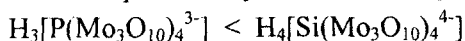
Оптические свойства. В аналитической химии используется ряд методов анализа, в основе которых лежат оптические свойства веществ. При определении ионов металлов формой, обладающей требуемыми оптическими свойствами, обычно служат их комплексы. Два важнейших оптических свойства комплексов – это способность поглощать свет (окраска) и способность испускать свет под действием внешнего источника энергии (люминесценция).

Окраска соединений обусловлена возможностью переходов электронов между орбиталями, разность энергий которых соответствует энергиям фотонов видимой области электромагнитного спектра. Молекулярные орбитали комплекса, обуславливающие их окраску, могут быть локализованы на центральном атоме или лиганде либо принадлежать всему комплексу в целом, т. е. существует возможность оптических электронных переходов между орбиталями центрального атома (характерны для атомов лантанидов и актинидов, имеющих частично заполненные f -орбитали), между орбиталями лиганда (характерны для лигандов, имеющих хромофорные группировки – $C=C-C=C$, $N=N$ и др.) или переходы с переносом заряда (характерны для комплексов, образованных только переходными металлами).

Люминесценция – испускание света, обусловленное электронными переходами в частице, при возвращении ее из возбужденного состояния в основное. Люминесценция комплексов обусловлена переходами между орбиталями, локализованными на центральном атоме (собственная люминесценция, характерна для комплексов f -элементов) или на лиганде (люминесцируют производные δ -

оксихинолина, полиоксифлавоны, родамины и комплексы с различными ионами).

Растворимость комплексов. Растворимость зависит от природы комплекса и природы растворителя. Для заряженных комплексов растворимость в воде возрастает с увеличением заряда



и уменьшается с увеличением его размера. Для незаряженных комплексов растворимость зависит соотношения гидрофильных и гидрофобных фрагментов. В аналитической практике используются обычно или хорошо растворимые или практически нерастворимые комплексы.

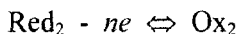
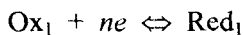
Летучесть комплексов. Летучими называются соединения, способные испаряться и конденсироваться без изменения состава при температуре ниже 700–800 °С. Многие металлы образуют летучие комплексы с такими лигандами, как галогениды, борогидриды, β-дикетоны, диалкилдитиокарбаминаты и др. Они используются в газовой хроматографии, масс-спектрометрическом анализе, для разделения и концентрирования сублимацией.

Органические реагенты в анализе. Это соединения, которые в результате химического взаимодействия с компонентами анализируемой пробы образуют комплексные соединения или новые органические вещества с различными свойствами, позволяющими обнаружить или количественно определить заданный компонент. Их также применяют для разделения и концентрирования, растворения на этапе пробоподготовки, осаждения и маскирования мешающих компонентов. В качестве органических реагентов используются соединения разных классов: предельные и непредельные линейные и циклические соединения с функционально-аналитическими группировками.

Подробнее о комплексных соединениях и органических реагентах в анализе можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 138–176); [8] (с. 53–67).

Окислительно-восстановительные процессы в анализе

Реакции с изменением степеней окисления реагирующих веществ называют окислительно-восстановительными (редокс-реакции). Процессы присоединения и отдачи электронов



рассматривают как полуреакции восстановления и окисления соответственно. Способность отдавать и принимать электроны у разных веществ различна. Полуреакции восстановления и окисления можно разделить в пространстве, поскольку при переносе электронов возникает электрический ток – энергия химической реакции преобразуется в электрическую (гальванический элемент). Поэтому для оценки окислительно-восстановительной способности веществ используют величину электродвижущей силы гальванического элемента – потенциал. Стандартные потенциалы множества окислительно-восстановительных пар (измеренные относительно водородного электрода) приводятся в таблицах. Чем больше $E^0_{\text{Ox/Red}}$, тем более сильным окислителем является форма Ox и более слабым восстановителем форма Red.

Окислительно-восстановительные реакции используются на стадии пробоподготовки, в качественном анализе, в титриметрическом анализе.

Подробнее об окислительно-восстановительных реакциях в аналитической химии можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 177–203); [3] (с. 85–103).

Вопросы и задачи к теме 4

- 4.1. Какие типы реакций используются в аналитической химии?
- 4.2. Какой процесс называют сольватацией?
- 4.3. Как влияет сольватация на поведение растворенных частиц в растворе?
- 4.4. Какие реакции называют реакциями автопротолиза? Привести примеры.
- 4.5. Что понимают под активностью ионов в растворе? Почему введено понятие активности?
- 4.6. Ионное произведение воды. Что означает «рН», что характеризует?
- 4.7. Чему равно рН в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты и в 0,1 М растворе гидроксида аммония?

4.8. Чему равно рН в 0,1 М растворе уксусной кислоты и в 0,1 М растворе гидроксида натрия?

4.9. Что такое ареометры и для чего используются в аналитической химии?

4.10. Какие системы называют буферными? Для чего используются в аналитической химии?

4.11. Что представляют собой кислотно-основные буферные растворы и для чего они используются?

4.12. Как рассчитать рН буферного раствора? Что означает «буферная емкость»?

4.13. Какие соединения называют комплексными?

4.14. Что такое «лиганды» и какие соединения используются в их качестве?

4.15. Что такое «комплексообразователь»? Какие компоненты могут выступать в их роли и почему?

4.16. Какие факторы определяют максимальное и характеристическое координационные числа металла?

4.17. Какие факторы определяют устойчивость комплексов?

4.18. Чем обусловлены оптические свойства комплексов?

4.19. Благодаря каким свойствам комплексные соединения получили широкое применение в аналитической химии?

4.20. С какой целью используются комплексные соединения в аналитической химии?

4.21. Почему в аналитической химии широко используются органические соединения?

4.22. Какую величину используют для оценки окислительно-восстановительного равновесия и почему?

4.23. Как можно определить направление окислительно-восстановительной реакции? Пример.

4.24. Могут ли существовать в водных растворах окислители с $E^\circ > 1,2 \text{ В}$ и восстановители с $E^\circ < 0 \text{ В}$ и почему?

4.25. Как можно изменить направление окислительно-восстановительной реакции? Пример.

4.26. С какой целью используются окислительно-восстановительные реакции в аналитической химии?

4.27. Какие растворы называют насыщенными? Пример.

4.28. Что такое растворимость и какие факторы влияют на растворимость соединений?

4.29. Почему растворимость большинства соединений увеличивается с повышением температуры?

4.30. Что такое коэффициент активности?

4.31. Какую массу в граммах технического карбоната калия, содержащего 80 % чистого K_2CO_3 , надо взять для приготовления 200 мл раствора, содержащего 1,20 г/л иона калия?

4.32. Какую массу в граммах перманганата калия, содержащего 92,4 % чистого вещества, надо взять для приготовления 180 мл 0,5 М раствора?

4.33. Какую массу в граммах дигидрата щавелевой кислоты нужно взять, чтобы приготовить 160 мл 1,5 М раствора щавелевой кислоты?

4.34. Какова должна быть навеска в граммах $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, чтобы приготовить раствор с массовой долей соли 8 %?

4.35. Какую массу в граммах дигидрата щавелевой кислоты нужно взять, чтобы приготовить 0,200 л раствора щавелевой кислоты (плотность принять равной 1 г/см^3) с массовой долей соли 12 %?

4.36. Какую массу в граммах буры ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) следует взять для приготовления 250 мл 0,1 М раствора?

4.37. Какую массу в граммах перманганата калия, содержащего 98,27 % чистого вещества, надо взять для приготовления 300 мл раствора с массовой долей 2 %?

4.38. Какую массу в граммах $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и воды надо взять для приготовления 200 мл раствора сульфата меди, в котором массовая доля $CuSO_4$ составляет 5 %?

4.39. Какую массу в граммах нитрата свинца необходимо взять для приготовления 200 мл раствора нитрата свинца с концентрацией иона свинца 2 мг/л?

4.40. Какую массу в граммах гидроксида калия, содержащего 1,5 % примесей, необходимо взять для приготовления 500 мл 0,4 М раствора щелочи?

4.41. Какую массу в граммах кристаллогидрата ацетата натрия ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) необходимо взять для приготовления 0,20 л раствора соли с массовой долей 4 %?

4.42. Какую массу в граммах гептагидрата сульфата магния необходимо взять для приготовления 0,200 л раствора с массовой долей соли 6 %?

4.43. Какую массу в граммах нитрата стронция необходимо взять для приготовления 100 мл раствора нитрата стронция с концентрацией иона стронция 2 мг/л?

4.44. Какую массу в граммах кристаллогидрата тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) надо взять для приготовления 300 г раствора, в котором массовая доля тиосульфата натрия равна 0,5 %?

4.45. Какую массу в граммах нитрата калия необходимо взять для приготовления 100 мл раствора нитрата калия с концентрацией иона калия 2 мг/л?

4.46. Сколько миллилитров серной кислоты с плотностью $1,76 \text{ г/см}^3$ необходимо для приготовления 0,1 л раствора с массовой долей серной кислоты 2,3 %?

4.47. Какой объем хлороводородной кислоты с массовой долей HCl , равной 20 %, необходимо взять для приготовления 500 мл 0,1 М раствора HCl ?

4.48. Имеется раствор с массовой долей фосфорной кислоты, равной 40 %. Какой его объем понадобится для приготовления 45 мл 1,2 М раствора?

4.49. Сколько миллилитров концентрированной серной кислоты потребуется для приготовления 500 мл раствора кислоты с массовой долей кислоты 30 %?

4.50. Сколько миллилитров серной кислоты с плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ необходимо для приготовления 200 мл 0,8 М раствора кислоты?

4.51. Сколько миллилитров концентрированной хлороводородной кислоты потребуется для приготовления 0,100 л раствора кислоты с массовой долей кислоты 12 %?

4.52. Сколько миллилитров концентрированной азотной кислоты потребуется для приготовления 200 мл раствора кислоты с концентрацией 0,2 моль/л?

4.53. Сколько миллилитров хлороводородной кислоты с массовой долей 24 % надо взять для приготовления 600 мл 0,8 М раствора кислоты?

4.54. Взят поровну 0,5 %-й раствор уксусной кислоты и вода. Вычислить молярную концентрацию раствора.

4.55. Взят поровну 0,3 %-й раствор аммиака и вода. Вычислить молярную концентрацию раствора.

4.56. Сколько миллилитров азотной кислоты плотности $1,45 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 0,15 л раствора с массовой долей кислоты 17,10 %?

4.57. Сколько миллилитров азотной кислоты плотности $1,5 \text{ г/см}^3$ необходимо взять для приготовления 50 мл 1,2 М ее раствора?

4.58. Сколько миллилитров раствора серной кислоты с массовой долей 41,50 % необходимо взять для приготовления 100 мл 0,2 М раствора кислоты?

4.59. Какой объем хлороводородной кислоты с массовой долей HCl, равной 20 %, необходимо взять для приготовления 60 мл 0,2 М раствора HCl?

4.60. Сколько мл раствора аммиака с концентрацией 4 моль/л необходимо взять для приготовления 50 мл раствора аммиака с массовой долей 0,75 %?

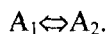
Тема 5. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Задачей аналитической химии является идентификация различных компонентов в анализируемой пробе и определение их количественного содержания. Однако при совместном присутствии нескольких компонентов в анализируемой пробе одни компоненты могут мешать определению других. Поэтому перед качественным и количественным анализом часто приходится производить разделение определяемых компонентов.

Разделение – это операция, в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга, при этом концентрации компонентов могут быть близки друг к другу, но могут и отличаться. Иногда в анализируемом растворе содержание определяемых компонентов меньше, чем пределы их обнаружения.

В этом случае перед определением таких компонентов необходимо проводить их концентрирование. Концентрирование – операция, в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

Если вещество А распределено между двумя фазами 1 и 2, то имеется равновесие



Отношение общих концентраций вещества А в обеих фазах называют коэффициентом распределения и обозначают буквой D :

$$D_A = \frac{c_{A(2)}}{c_{A(1)}}.$$

Эффективность извлечения вещества А из одной фазы в другую выражают степенью извлечения R :

$$R = \frac{n_2}{n_2 + n_1},$$

где n_1, n_2 – количество вещества в фазах 1 и 2. Величину R обычно выражают в процентах. На практике извлечение считают количественным, если $R > 99,9\%$.

Количественной характеристикой разделения веществ А и В, для которых устанавливается равновесие между фазами 1 и 2, является коэффициент разделения $K_{A/B}$:

$$K_{A/B} = D_A/D_B.$$

Степень разделения веществ тем больше, чем выше коэффициент разделения $K_{A/B}$, при этом произведение $D_A \cdot D_B$ должно быть близким к единице.

Для оценки эффективности концентрирования вещества служит коэффициент концентрирования

$$S_K = \frac{n_{\text{микрок}}^* / n_{\text{макрок}}^*}{n_{\text{микрок}} / n_{\text{макрок}}},$$

где $n_{\text{микрок}}^*$, $n_{\text{макрок}}^*$ — количество микрокомпонента в концентрате и пробе; $n_{\text{микрок}}$, $n_{\text{макрок}}$ — количество макрокомпонента в концентрате и пробе.

Коэффициент концентрирования показывает, во сколько раз изменяется отношение абсолютных количеств макро- и микрокомпонентов в концентрате по сравнению с этим же отношением в исходной пробе.

Существует много различных методов разделения и концентрирования: осаждение, соосаждение, экстракция, сорбция, методы испарения (дистилляция, отгонка, возгонка), диффузионные методы, хроматографические методы. Выбор наиболее подходящего метода зависит от количественного соотношения компонентов в пробе, от заданной точности анализа, наличия необходимых реагентов и аппаратуры и от других факторов.

Осаждение — разделение веществ путем осаждения основано на различной растворимости соединений разделяемых ионов при действии специфических или групповых реагентов. Для повышения селективности осаждения варьируют рН раствора, используют комплексообразование, изменение степени окисления элементов и др.

Метод обычно применяют для разделения неорганических веществ, при этом используются органические и неорганические осадители.

Соосаждение — это распределение микрокомпонента между раствором (жидкая фаза) и осадком (твердая фаза), причем микрокомпонент не образует в данных условиях собственной твердой фазы.

Соосаждение — один из самых эффективных методов концентрирования при определении неорганических веществ. В анализируемую пробу вводят в достаточном количестве соль отсутствующего в пробе металла (коллектор) и осаждают последний подходящим реагентом. Образующийся осадок увлекает с собой и микрокомпонент — определяемый металл. Выпавший осадок растворяют в возможно меньшем объеме необходимого растворителя и анализируют

полученный концентрат. Так можно достигнуть повышения концентрации в десятки тысяч раз.

Соосаждение вызывается разными причинами: адсорбцией, окклюзией, изоморфизмом, образованием химических соединений и др. видами взаимодействия микрокомпонентов с компонентами осадка. На соосаждение влияют структура, поверхность, кислотность раствора, порядок сливания и др. факторы.

Неорганические коллекторы: гидроксиды, сульфиды, фосфаты и др., т.е. преимущественно соединения, образующие аморфные осадки с большой развитой поверхностью.

Органические коллекторы: малорастворимые ассоциаты, хелаты и индифферентные органические соединения. Эффективность органических коллекторов выше неорганических, кроме того, преимущество органических коллекторов состоит в простоте отделения органической фазы: из концентрата можно легко выгнать органическое вещество или концентрат растворить в органическом растворителе.

Подробнее об осаждении и соосаждении можно прочесть в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 212–216); [2] (с. 100–106).

Экстракция – это метод разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами. В качестве одной из фаз обычно используют воду, в качестве второй – органический растворитель.

При экстракции одновременно протекают процессы образования экстрагируемых соединений, распределения экстрагируемых соединений между водной и органической фазами, реакции в органической фазе (диссоциация, ассоциация, полимеризация).

Соединение (обычно в органической фазе), ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют экстрагентом. Инертные органические растворители, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют разбавителями. Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют экстрактом. Перевод вещества из органической фазы в водную называют реэкстракцией, а раствор, используемый для реэкстракции, – реэкстрагентом.

В качестве экстрагентов применяют полидентатные органические реагенты (дитизон, диэтилдитиокарбаминат натрия, 8-

оксихинолин, ацетилацетон и др.), образующие с ионами металлов внутрикомплексные соединения, малорастворимые в воде, и хорошо растворимые в органических растворителях.

В качестве разбавителей используют органические растворители различной природы: углеводороды (гексан, циклогексан, бензол, толуол); хлорпроизводные углеводородов (хлороформ, четыреххлористый углерод, хлорбензол); спирты (изоамиловый, н-бутиловый, изобутиловый, циклогексанол); простые и сложные эфиры (диэтиловый эфир, амилацетат, бутилацетат); кетоны (метилизобутилкетон, метилэтилкетон, циклогексанон).

Экстракцию проводят в делительных воронках. Эффективность экстракции характеризуют степенью извлечения R .

Подробнее об экстракции можно прочитать в следующем источнике: [1] (кн. 1, с. 216–238).

Сорбция – метод разделения и концентрирования, в основе которого лежат процессы поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми сорбентами или жидкими поглотителями на твердом носителе.

Классификация сорбционных методов основана на различии механизма взаимодействия вещества с сорбентами. Различают физическую адсорбцию (молекулярную), основанную на действии межмолекулярных сил между сорбентом и сорбируемым веществом, хемосорбцию (ионный обмен, комплексообразование, окисление-восстановление и т. д.), основанную на протекании химических реакций между сорбентом и сорбируемым веществом и капиллярную конденсацию – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров вещества. Однако в чистом виде каждый из перечисленных механизмов не реализуется и обычно наблюдаются смешанные механизмы сорбции.

В аналитической практике используют разнообразные сорбенты: активные угли, ионообменные и хелатообразующие синтетические смолы, пористые полимерные сорбенты, кремнеземы, оксид алюминия и др. Сорбционно-десорбционные свойства сорбента определяются полярностью его поверхности, величиной удельной поверхности сорбента, эффективным радиусом пор и их формой.

Подробнее о сорбции и сорбентах можно прочитать в следующем источнике: [1] (кн. 1, с. 239–252).

Электролитическое выделение (электролиз) – основано на осаждении вещества электрическим током при контролируемом потенциале, при этом отделяемый или концентрируемый компонент выделяется на твердых электродах в элементном состоянии или в виде какого-то соединения.

Метод цементации – заключается в восстановлении микрокомпонентов на металлах-цементаторах (имеющих высокие отрицательные потенциалы – алюминий, магний и др.), которые при этом переходят в раствор, что облегчает в дальнейшем определение сконцентрированных микрокомпонентов атомно-эмиссионным методом.

Электрофорез – основан на различиях в скоростях движения частиц разного заряда, формы и размера в электрическом поле, что положено в основу современного метода анализа – капиллярного электрофореза.

Методы испарения. Дистилляция – метод разделения основан на разной летучести веществ (различие в температурах кипения). Вещество переходит из жидкого состояния в газообразное, а затем конденсируется, образуя снова жидкую или иногда твердую фазу.

Отгонка. Простая отгонка (выпаривание) – одноступенчатый процесс разделения и концентрирования. При выпаривании удаляются вещества, которые находятся в форме летучих соединений. Это могут быть макроэлементы (отгонка матрицы) и микрокомпоненты, отгонку которых применяют реже. Выпаривание можно производить на водяной бане, под инфракрасной лампой.

В органическом анализе метод отгонки является основным методом концентрирования микроэлементов. При термическом разложении проб органических веществ матрица отгоняется в виде летучих продуктов, а микроэлементы остаются в золе при концентрации, во много раз более высокой, чем в исходном материале.

Разновидность испарения – сушка под вакуумом в замороженном состоянии (лиофильная сушка).

Подробнее об электрохимических, методах испарения и других методах разделения и концентрирования можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 252–263); [2] (с. 118–121).

Вопросы и задачи к теме 5

- 5.1. Что такое разделение, концентрирование веществ?
- 5.2. С какой целью применяют методы разделения и концентрирования веществ?
- 5.3. Какие методы используются для разделения макрокомпонентов и концентрирования микрокомпонентов?
- 5.4. Что характеризует коэффициент распределения и как определяется?
- 5.5. Что характеризует коэффициент разделения и как определяется?
- 5.6. Что характеризует коэффициент концентрирования и как определяется?
- 5.7. Какой величиной характеризуется эффективность извлечения вещества из одной фазы в другую и как определяется?
- 5.8. На чем основано разделение веществ методом осаждения? Какие вещества используются в качестве осадителей?
- 5.9. Можно ли использовать метод осаждения для концентрирования макрокомпонентов, микрокомпонентов? Почему?
- 5.10. Что представляет собой процесс соосаждения и для чего используется?
- 5.11. В каких случаях рекомендуется использовать органические коллекторы?
- 5.12. Экстракция (полное определение).
- 5.13. Что такое «экстрагент»? Пример экстрагента.
- 5.14. Что такое «экстракт»? Пример.
- 5.15. Что понимают под рекстракцией? Пример.
- 5.16. Способ практического выполнения экстракции (в чем и каким образом).
- 5.17. От чего зависит эффективность извлечения вещества из водной фазы в органическую? Как можно увеличить степень извлечения вещества из одной фазы в другую (в экстракции)?
- 5.18. Как получают активные угли?
- 5.19. Что представляют собой ионообменники?
- 5.20. Область применения экстракции?
- 5.21. Для сорбции каких веществ используют активные угли, ионообменники?
- 5.22. Сорбция (определение).

5.23. Какие виды взаимодействия существуют между веществом и сорбентом? В каком случае преобладает тот или иной механизм взаимодействия?

5.24. Какие вещества называют сорбентами?

5.25. Какими параметрами характеризуются сорбенты?

5.26. Чем объясняется адсорбция веществ на сорбентах?

5.27. Что понимают под хемосорбцией?

5.28. Что понимают под капиллярной конденсацией?

5.29. Способы десорбции веществ с сорбентов.

5.30. Привести примеры природных и полимерных сорбентов.

Тема 6. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ – раздел аналитической химии, задачей которого является установление из каких элементов, групп элементов или ионов состоит исследуемое вещество. Для обнаружения какого-либо компонента используются различные химические и физико-химические методы. Химические методы основаны на проведении аналитических реакций и визуальном наблюдении аналитического сигнала (образование осадка, изменение окраски, выделение пузырьков газа, появление специфического запаха). В качестве аналитических используют любые химические реакции с хорошо наблюдаемым аналитическим сигналом. В физико-химических методах характерные свойства анализируемых компонентов фиксируются с помощью приборов.

Характеристиками методов анализа и реакций, используемых для обнаружения компонентов, являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Предел обнаружения – минимальная концентрация или минимальное количество вещества (в единицах массы), которое может быть обнаружено данным методом с какой-то допустимой погрешностью. Эта величина не является постоянной, а зависит от условий протекания реакции: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия посторонних веществ, температуры, времени наблюдения и др.

Чувствительность характеризует изменение аналитического сигнала при изменении концентрации определяемого компонента.

Избирательность характеризует возможность получения аналитического сигнала от искомого компонента в присутствии других компонентов. Различают специфические и избирательные (селективные) методы, реакции и реагенты. Специфическими называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество. Например: крахмал для обнаружения I_2 ; NaOH или KOH для обнаружения NH_4^+ .

Избирательными или селективными называют те методы, реакции и реагенты, с помощью которых в определенных условиях можно обнаружить небольшое число веществ. Например: диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II). Реакцию или реагент можно сделать более избирательными или иногда даже специфическими варьированием pH, концентрации, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры.

На применении специфических и селективных реагентов основан метод дробного обнаружения ионов. Дробным называют анализ, в котором для обнаружения каждого иона используется отдельная порция анализируемого раствора, при этом последовательность проведения реакций обнаружения не имеет значения. Дробное обнаружение ионов возможно, если в пробе присутствуют не более 5 ионов и при этом предположительно известно, какие это ионы. Часто для дробного обнаружения ионов с использованием селективных реагентов без разделения на группы необходимо маскирование мешающих ионов, изменение pH и других условий.

Для анализа многокомпонентных проб химическим методом используется систематический анализ. Систематический анализ – это совокупность последовательных операций по разделению ионов на группы и подгруппы, отделению мешающих компонентов внутри подгрупп и определению каждого иона с помощью характерных реакций. Порядок выполнения операций обязателен. Для разделения ионов на аналитические группы используют групповые реагенты – соединения, образующие малорастворимые вещества с большой группой ионов.

Химические реакции обнаружения различаются по технике и методике выполнения и способу наблюдения. Реакции можно выполнять «мокрым» и «сухим» путем. Чаще применяют анализ «мокрым» путем; при этом реакции проводят в пробирках, на предметном стекле или фильтровальной бумаге (капельные и микрокристаллоскопические реакции).

Реакции «сухим» путем, т.е. без перевода пробы в раствор, иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний. К таким реакциям относятся испытание способности анализируемых веществ окрашивать бесцветное пламя горелки в характерный цвет или растирание сухих образцов с твердыми реагентами.

Подробнее о методах качественного анализа можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 212–216); [2] (с. 124–128); [4] (с. 47–64); [5] (с. 5–12).

Анализ неорганических веществ. Неорганические соединения в водных растворах чаще всего представлены ионами, поэтому их идентификация сводится к определению катионов и анионов. Поскольку в реальных пробах одновременно присутствует много разных ионов принято делить их на аналитические группы.

Аналитическая классификация катионов связана с их систематическим разделением на аналитические группы при последовательном действии на смесь катионов групповыми реагентами. Наиболее изученные методы разделения катионов на группы осаждением следующие: сероводородный; кислотнo-щелочной и фосфатный. В основе всех этих методов лежит различная растворимость соединений в воде, кислотах, щелочах, аммиаке; амфотерные свойства некоторых элементов; способность к комплексообразованию.

Аналитической классификации анионов не существует. Отсутствуют классические схемы систематического разделения анионов. Их определяют по характерным свойствам дробным методом. Однако, для получения аналитического сигнала о предположительном присутствии или отсутствии данного аниона в анализируемой пробе, последнюю делят на части и проверяют их солями бария и серебра.

В анализе органических веществ используются преимущественно инструментальные методы анализа: хроматографические, хромато-масс-спектрометрические, спектроскопические.

Подробнее о химических методах качественного анализа можно прочитать в следующих источниках: [5] (с. 6–118); [6].

Вопросы и задачи к теме 6

6.1. Что понимают под сухими методами качественного анализа?

6.2. Капельный анализ, сущность, когда используется.

6.3. Бесстружковый анализ, сущность, когда используется.

6.4. Микрорентгенофлуоресцентный анализ, сущность, когда используется.

6.5. Типы реакций, используемых в качественном анализе?

6.6. Каким требованиям должны удовлетворять качественные аналитические реакции?

6.7. Что понимают под аналитическим сигналом?

6.8. Что понимают под терминами «обнаружение» и «идентификация» ионов?

6.9. Что положено в основу аналитической классификации катионов?

6.10. Что означает дробный анализ?

6.11. Что такое систематический анализ?

6.12. Когда применяют дробный, систематический анализы?

6.13. Какие групповые реагенты используют для разделения катионов на группы по сероводородному методу.

6.14. Какие групповые реагенты используют для разделения катионов на группы по кислотно-основному методу.

6.15. Каким методом определяют катионы щелочных металлов?

6.16. Какие приемы и свойства веществ используют для разделения ионов на группы и идентификации индивидуальных компонентов?

6.17. Какие приемы используются при обнаружении и идентификации анионов?

6.18. С какой целью к части анализируемой пробы добавляют раствор соли бария?

6.19. Какую информацию можно получить, если к части анализируемой пробы добавить раствор соли серебра?

6.20. С какой целью выполняют предварительные испытания проб?

6.21. Какие реагенты (реакции) называют специфическими? Привести примеры.

6.22. Какие реагенты (реакции) называют селективными? Привести примеры.

6.23. Какие реагенты (реакции) называют групповыми? Привести примеры.

Тема 7. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Задачей количественного химического анализа является определение содержания отдельных компонентов в анализируемом объекте. Главное требование к анализу заключается в том, чтобы полученные результаты отражали истинное содержание компонентов в пробе. Результаты анализа будут удовлетворять этому требованию только в том случае, если все операции анализа выполнены правильно. Однако любому измерению присуща некоторая погрешность. Химический анализ представляет собой сложный многостадийный процесс, включающий такие этапы как отбор проб, подготовка проб к анализу, разделение и концентрирование компонентов проб, проведение измерений и др. Каждый из этих этапов, в свою очередь, сложный и состоит из многих отдельных операций, на которых могут возникать ошибки. Результат единичного измерения не может служить достоверной оценкой содержания определяемого компонента в пробе. Для получения надежного результата при проведении химического анализа обычно проводят несколько параллельных определений (как правило, $n = 3-5$) для одной и той же пробы в одинаковых условиях. За **результат измерений** (или **результат анализа**) принимают среднее арифметическое параллельных измерений (определений), в которые предварительно введены поправки для исключения систематических погрешностей, и обозначают буквой \bar{A} . Измеряемой величиной в химическом анализе

может быть как содержание компонента, так и аналитический сигнал: оптическая плотность, сила тока, интенсивность линии спектра, масса осадка и т.д. Результат анализа \bar{A} рассчитывается по формуле

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n},$$

где A_i – значение величины i -го определения; n – число параллельных определений.

Отклонение результата анализа от истинного значения определяемой величины $A_{\text{ист}}$ называют погрешностью или ошибкой определения и обозначают символом Δ . Погрешность химического анализа выражают абсолютной и относительной величинами.

Абсолютная погрешность равна разности результата анализа и истинного значения этой величины

$$\Delta = \bar{A} - A_{\text{ист}}.$$

В отдельных случаях, если это необходимо, рассчитывают погрешности единичных определений

$$\Delta_i = A_i - A_{\text{ист}}.$$

В зависимости от того, завышает или занижает погрешность результат анализа, погрешности могут быть положительные и отрицательные. Абсолютная погрешность имеет размерность измеряемой величины.

Относительная погрешность – это отношение значения абсолютной погрешности по модулю к истинному значению измеряемой величины:

$$\Delta_{\text{отн}} = \frac{|\Delta|}{A_{\text{ист}}} \quad \text{или} \quad \Delta_{\text{отн}, \%} = \frac{|\Delta|}{A_{\text{ист}}} 100.$$

Относительная погрешность может быть выражена в долях или в процентах.

После завершения химического анализа результат анализа должен быть представлен в виде

$$\bar{A} \pm \Delta.$$

Если величина погрешности Δ мала, т.е. полученный результат близок к истинному значению определяемой величины, говорят о правильности результата анализа.

Истинное значение обычно неизвестно. При сравнении за истинное значение определяемой величины принимают экспериментально полученное или расчетное действительное значение, настолько близкое к истинному, что может быть использовано вместо него. Получение действительного значения – очень трудоемкий процесс, поэтому на практике при определении содержания компонентов в разнообразных объектах анализа производят параллельные испытания и оценивают достоверность полученных результатов с использованием методов математической статистики.

Погрешности химического анализа. Общая погрешность химического анализа складывается из погрешностей на всех операциях анализа. Чтобы оценить величину погрешностей, необходимо знать их природу или их источники. По характеру причин, их вызывающих, погрешности делят на промахи, систематические и случайные.

Промахи или грубые погрешности. Иногда в серии параллельных определений один из результатов представляется сомнительным, так как значительно отличается от всех других. Причиной появления такого рода ошибок является небрежность в работе или некомпетентность аналитика. В таких случаях необходимо решить, оставлять ли этот результат для вычисления среднего или отбросить как промах. Простейший прием, применяемый при числе определений $n \geq 5$, заключается в отбрасывании наибольшего или наименьшего результата. Более строгий подход для выявления промахов основан на использовании статистических методов. Один из наиболее простых – метод с применением Q -критерия. Суть этого метода заключается в следующем. Рассчитывают величину $Q_{\text{эсп}}$, равную отношению разности сомнительного и ближайшего (по величине) к нему результата к разности наибольшего и наименьшего из серии результатов (размах варьирования). Полученное значение $Q_{\text{эсп}}$ сравнивают с критическим значением $Q_{\text{крит}}$ при заданной доверительной вероятности. Если $Q_{\text{эсп}} > Q_{\text{крит}}$, то сомнительный результат является промахом, его отбрасывают. Величина $Q_{\text{крит}}$ является справочной величиной и приведена в Приложении.

Если выборка мала ($n < 5$), при наличии сомнительного результата следует провести дополнительные измерения и включить их в выборку для расчета среднего выборки.

Пример. При определении содержания меди в сплаве получены следующие значения (%): 1,29; 1,24; 1,18; 1,51; 1,20. Является ли промахом результат 1,51 ($P = 0,95$).

Решение

1. Располагаем результаты определений в порядке возрастания: 1,18; 1,20; 1,24; 1,29; 1,51.

2. Рассчитываем $Q_{\text{экс}}$

$$Q_{\text{экс}} = \frac{1,51 - 1,29}{1,51 - 1,18} = 0,67.$$

3. По таблице находим (при $n = 5$ и $P = 0,95$) $Q_{\text{крит}} = 0,64$.

4. Сравниваем значения $Q_{\text{экс}}$ и $Q_{\text{крит}}$, так как $Q_{\text{экс}} > Q_{\text{крит}}$, следовательно, результат 1,51 является промахом, его необходимо отбросить и не учитывать при расчете результата анализа.

Ответ: результат 1,51 является промахом, т.к. $Q_{\text{экс}} (0,67) > Q_{\text{крит}} (0,64)$.

Систематические погрешности. Величина систематической погрешности служит оценкой правильности измерения или метода измерения.

К систематическим относят погрешности, которые вызваны постоянно действующей причиной, постоянны во всех измерениях или меняются по постоянно действующему закону. К систематическим погрешностям относят: индивидуальные погрешности исполнителя анализа (например, восприятие цветов при переходе окраски индикатора в титровании); индикаторные погрешности (возникают в связи с тем, что выбранный для титрования индикатор вступает в реакцию взаимодействия с титрантом либо чуть раньше, либо чуть позже достижения точки эквивалентности); инструментальные погрешности (например, погрешность взвешивания на аналитических весах, неправильно откалиброванная мерная посуда и т.д.); реактивные погрешности (примеси посторонних веществ в растворах и реагентах); погрешности стандартных образцов, обусловленные

различием общего химического состава анализируемой пробы и стандартного образца.

Так как основным признаком систематической погрешности является то, что она постоянна во всех измерениях или меняется по постоянно действующему закону, такие ошибки можно при внимательном отношении к работе выявить, оценить и устранить или учесть в расчетах. Например, индикаторные ошибки, ошибки измерения объемов в титриметрии, ошибки взвешивания в гравиметрии и др. можно рассчитать до определения компонента и учесть введением соответствующей поправки; инструментальные, реактивные и др. ошибки можно уменьшить или устранить путем проведения холостого опыта.

Тем не менее, абсолютно исключить систематические погрешности нельзя, остаются неустраненные (или неисключенные) систематические погрешности, которые образуются из неисключенных погрешностей метода или средств измерений. В качестве границ составляющих неисключенных систематических погрешностей принимают, например, пределы допускаемых погрешностей средств измерений. При суммировании таких составляющих неисключенные систематические погрешности средств измерений каждого типа и погрешности поправок рассматривают как случайные величины, рассчитывают с помощью методов математической статистики и учитывают при расчете общей погрешности результата анализа.

Границы неисключенной систематической погрешности Θ результата измерения вычисляют по формуле

$$\Theta = k \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^m \Theta_i^2},$$

где Θ_i – граница i -й неисключенной погрешности; k – коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью (при доверительной вероятности $P = 0,95$ коэффициент k принимают равным 1,1).

Случайные погрешности. Случайные погрешности – это ошибки, причины появления которых неизвестны. Они возникают из-за неконтролируемых изменений в условиях измерения, источники случайных ошибок многообразны, их нельзя предусмотреть и устранить. Случайные ошибки нельзя измерить и исключить, но их

можно оценить по законам математической статистики, рассматривая результаты параллельных определений как случайные величины.

В математической статистике серию результатов и параллельных измерений называют выборкой. Случайные погрешности характеризуют разброс результатов в выборке и определяют воспроизводимость измерений или метода. Критерием воспроизводимости служат величины: отклонение от среднего значения, среднее отклонение от среднего, отклонение и среднее отклонение от медианы, размах варьирования, стандартное отклонение, дисперсия.

Наиболее строгими критериями воспроизводимости являются дисперсия и стандартное отклонение. И дисперсия, и стандартное отклонение характеризуют рассеяние результатов относительно среднего значения \bar{A} .

Дисперсию V (математическое ожидание квадрата ошибки) выборки вычисляют по формуле

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}.$$

Стандартное отклонение выборки равно квадратному корню из дисперсии, взятому с положительным знаком

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}},$$

где s – стандартное отклонение; \bar{A} – среднее значение n определений; A_i – значение величины i -го определения; n – число определений.

Стандартное отклонение имеет размерность измеряемой величины. Для серии определений, проведенных тщательно и в одинаковых условиях, величина стандартного отклонения практически не зависит от числа определений (при большом числе определений особенно), но зависит часто от величины содержания компонента в пробе и его состава. В этом случае случайную ошибку выражают

относительной величиной, рассчитывая относительное стандартное отклонение s_r , которое выражается в долях определяемой величины или в процентах

$$s_r = \frac{s}{A} \quad \text{или} \quad s_r = \frac{s}{A} \cdot 100 \% .$$

Пример. При определении содержания сульфат-ионов в поверхностных водах были получены следующие результаты (мг/л): 425; 467; 432; 456. Методическая погрешность по воспроизводимости 6%. Добросовестно ли выполнен анализ?

Решение

Методическая погрешность по воспроизводимости оценивается величиной относительного стандартного отклонения.

1. Рассчитываем результат анализа

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} = \frac{425 + 467 + 432 + 456}{4} = 445 \text{ (мг/л)}.$$

2. Рассчитываем стандартное отклонение

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} =$$

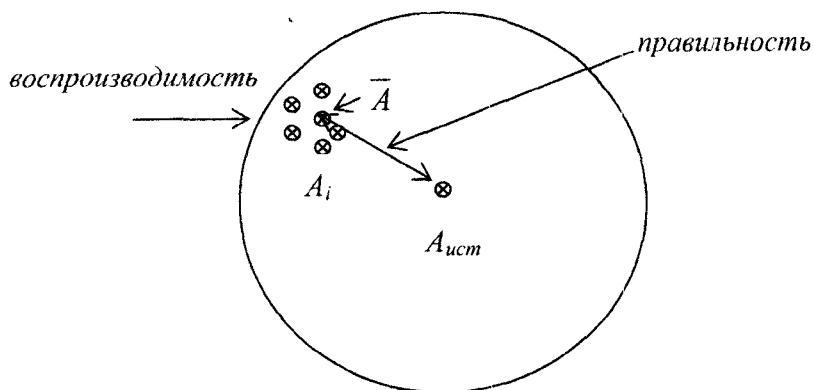
$$\sqrt{\frac{\sum [(425 - 445)^2 + (467 - 445)^2 + (432 - 445)^2 + (456 - 445)^2]}{4-1}} =$$
$$= 19,8 \text{ (мг/л)}.$$

3. Рассчитываем относительное стандартное отклонение

$$s_r = \frac{s}{A} \cdot 100 \% = \frac{19,8}{445} \cdot 100 = 4,4 \% .$$

Ответ: анализ выполнен добросовестно, т.к. $s_r = 4,4 \% < 6 \%$ (методической погрешности).

Оценка достоверности результата анализа. Достоверность результата химического анализа оценивают такими метрологическими характеристиками, как воспроизводимость и правильность.



Воспроизводимость характеризует степень близости друг к другу результатов единичных определений, рассеяние единичных результатов относительно среднего, оценивается величиной стандартного отклонения и является оценкой случайных погрешностей.

Правильность характеризует отклонение полученного результата анализа от истинного значения определяемой величины. Правильность – это качество химического анализа, отражающего близость к нулю систематической погрешности. Так как чаще всего истинное значение неизвестно, оценка правильности проводится с использованием данных по воспроизводимости. Оценка правильности при этом заключается в нахождении доверительных границ, в пределах которых с определенной доверительной вероятностью P находится истинное значение. Интервал, ограниченный этими пределами, называют доверительным интервалом и обозначают буквой ε . Доверительная вероятность P показывает, сколько результатов из 100 попадает в данный интервал.

Величина доверительного интервала ε определяется воспроизводимостью результатов, числом их и доверительной вероятностью. Связь между этими величинами выводится на основе законов нормального распределения для генеральной совокупности и t -распределения для выборочной совокупности

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}},$$

где s – стандартное отклонение выборочной совокупности из n обрабатываемых величин; $t_{p,f}$ – t -распределение или коэффициент Стьюдента (справочная величина, приведена в приложении).

Величина $(\bar{A} - \varepsilon)$ – нижняя доверительная граница.

Величина $(\bar{A} + \varepsilon)$ – верхняя доверительная граница.

Доверительную вероятность P обычно принимают равной 0,95, хотя в зависимости от решаемых задач она может быть равна 0,90; 0,99 или какой-то другой величине.

Пример. При фотоколориметрическом определении нитратов в пробе были получены следующие результаты (в мг/л): 34,0; 36,0; 31,0; 33,0. Истинное содержание нитритов в пробе 30,5 мг/л. Установить, имеется ли систематическая ошибка.

Решение

Чтобы установить, имеется ли систематическая ошибка, необходимо определить доверительный интервал по результатам параллельных определений. Если истинное значение попадает в этот интервал, систематическая ошибка отсутствует, если нет – систематическая ошибка имеется.

1. Рассчитываем результат анализа

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} = \frac{34,0 \div 36,0 \div 31,0 \div 33,0}{4} = 33,5 \text{ (мг/л)}.$$

2. Рассчитываем стандартное отклонение s

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} =$$

$$\sqrt{\frac{\sum [(34,0 - 33,5)^2 + (36,0 - 33,5)^2 + (31,0 - 33,5)^2 + (33,0 - 33,5)^2]}{4 - 1}} = 2,1 \text{ (мг/л)}.$$

3. Рассчитываем доверительный интервал

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 2,1}{\sqrt{4}} = \pm 3,3 \text{ (мг/л)},$$

тогда нижняя доверительная граница

$$\bar{A} - \varepsilon = 30,2 \text{ (мг/л)},$$

верхняя доверительная граница

$$\bar{A} + \varepsilon = 36,8 \text{ (мг/л)}.$$

Ответ: систематической ошибки нет, так как истинное значение 30,5 мг/л попадает в интервал 30,2–36,8 (мг/л).

Представление результата анализа. Суммарная погрешность результата анализа складывается из неисключенной систематической Θ и случайной погрешностей. Так как практически всегда неисключенная систематическая погрешность значительно меньше случайной, ею пренебрегают и принимают, что граница погрешности результата анализа $\Delta = \varepsilon$.

Результат анализа представляют в форме

$$(\bar{A} \pm \Delta), P,$$

где \bar{A} – результат измерения; $\Delta = \varepsilon$ – погрешность анализа; P – доверительная вероятность.

Числовое значение погрешности Δ должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение результата анализа.

Примечание. Приведенную методику обработки результатов анализа для определения достоверности результата измерения можно использовать при решении задач. В лабораторной практике в настоящее время результаты анализов оформляются в протокол с указанием неопределенности, которая рассчитывается по международной методике.

Точность результата анализа. Под «точностью» анализа подразумевают величину, равную

$$\left(1 - \frac{|\Delta|}{A_{\text{ист}}}\right) \cdot 100 \% \quad \text{или} \quad \left(1 - \frac{|\varepsilon|}{A}\right) \cdot 100 \% .$$

Пример. При определении содержания сульфат-ионов в поверхностных водах были получены следующие результаты (мг/л): 425; 467; 432; 456. С какой точностью выполнен анализ?

Решение

Так как истинное значение содержания сульфатов неизвестно, для определения точности анализа необходимо рассчитать величину доверительного интервала.

1. Рассчитываем результат анализа

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^n A_i}{n} = \frac{425 + 467 + 432 + 456}{4} = 445 \text{ (мг/л)}.$$

2. Рассчитываем стандартное отклонение s

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum [(425 - 445)^2 + (467 - 445)^2 + (432 - 445)^2 + (456 - 445)^2]}{4-1}} = 19,8 \text{ (мг/л)}.$$

3. Рассчитываем доверительный интервал

$$\varepsilon = \pm \frac{t_{p,f} \cdot s}{\sqrt{n}} = \frac{3,18 \cdot 19,8}{\sqrt{4}} = \pm 31,5 \text{ (мг/л)}.$$

4. Рассчитываем точность анализа

$$\left(1 - \frac{\varepsilon}{A}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{31,5}{445}\right) \cdot 100 = (1 - 0,07) \cdot 100 = 93 (\%).$$

Ответ: точность 93 %.

Значащие цифры и правила округления. В химическом анализе принято экспериментальные данные и результаты расчетов выражать только значащими цифрами. Значащими называют все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных.

Пример. Получены следующие значения определяемой величины в четырех параллельных определениях: 17,58; 17,39; 17,46; 17,43. Вторая цифра после запятой является недостоверной, следовательно, среднее значение, равное 17,465, необходимо округлять до второй цифры после запятой. Округление производят по общим правилам, если же вторая недостоверная цифра 5, как в данном случае, округление надо производить таким образом: поскольку первая недостоверная цифра 6 – четная, округлять до четной недостоверной – 17,46; при округлении же числа 17,475, в котором первая недостоверная цифра 7 – нечетная цифра, округлять до ближайшей большей четной 17,48.

Рекомендуется округлять конечный результат после выполнения всех арифметических действий.

При проведении промежуточных расчетов округление в промежуточных расчетах производить до второй недостоверной цифры.

Подробнее о погрешностях анализа можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 1, с. 35–55); [7] (с. 14–25); [8] (с. 178–200).

Вопросы и задачи к теме 7

7.1. Что принимается за результат анализа и почему? Как рассчитывается?

7.2. Что такое «правильность» анализа? Какой величиной характеризуют правильность результата анализа?

7.3. Чем обусловлены случайные ошибки? Можно ли их выявить и устранить?

7.4. Как учесть случайные ошибки при обработке результатов анализа?

- 7.5. Какими единицами измерения выражаются погрешности результата анализа?
- 7.6. Что такое погрешность результата анализа?
- 7.7. Какими величинами выражается погрешность анализа? Как рассчитываются?
- 7.8. Количественной мерой чего является величина стандартного отклонения? Что она показывает?
- 7.9. Чем обусловлены систематические погрешности?
- 7.10. Привести примеры систематических погрешностей.
- 7.11. Что понимают под термином «достоверность» результата анализа?
- 7.12. Какие ошибки обуславливают погрешность анализа?
- 7.13. Что такое «доверительный интервал» и «доверительные границы»?
- 7.14. Какая величина характеризует точность анализа и как она определяется?
- 7.15. О наличии каких ошибок свидетельствует плохая воспроизводимость?
- 7.16. Чем обусловлены грубые ошибки и как их определяют?
- 7.17. О наличии или отсутствии каких ошибок судят по величине правильности результата анализа?
- 7.18. Какими величинами определяется воспроизводимость? Как рассчитываются?
- 7.19. Как рассчитать абсолютную погрешность? Единицы измерения абсолютной погрешности.
- 7.20. Как рассчитать относительную погрешность? Единицы измерения относительной погрешности.
- 7.21. В стандартном образце сплава с содержанием цинка 0,47 % спектрофотометрическим методом найдено 0,43 % цинка. Определить абсолютную и относительную погрешности.
- 7.22. При определении кадмия полярографическим методом в пробе было найдено следующее содержание элемента (в мг/л): 0,77; 0,72; 0,70; 0,74. Определить абсолютную и относительную погрешности.
- 7.23. При определении взвешенных веществ в поверхностной воде были получены следующие результаты (мг/л): 541,6; 554,9; 538,9. С какой точностью выполнен анализ?

7.24. При определении фенола в водной пробе методом газовой хроматографии было обнаружено содержание его 0,028 мг/л. Истинное содержание фенола в пробе 0,030 мг/л. С какой точностью был выполнен анализ?

7.25. При гравиметрическом определении бария в растворе хлорида бария студент потерял при перенесении осадка на фильтр 2,1 мг осадка сульфата бария. Найти абсолютную и относительную погрешности, если исходная проба содержала 0,3400 г бария.

7.26. Оценить воспроизводимость результатов определения хлорид-ионов в сточной воде (мг/л): 302; 281; 335; 320.

7.27. При определении нефтепродуктов в поверхностной воде фотолюминесцентным методом были получены следующие результаты (мг/л): 0,6; 0,9; 0,7. С какой точностью выполнен анализ?

7.28. При анализе железной руды были найдены следующие значения (% Fe_2O_3): 78,7; 83,9; 71,6; 75,7; **58,8**. Установить, является ли подозрительный результат (выделено) грубой ошибкой ($P = 0,95$).

7.29. В результате определения меди в магниевых сплавах были установлены следующие значения (% Cu): 0,17; 0,19; 0,16; **0,15**; 0,17. Можно ли включать результат 0,15 в расчет среднего значения ($P = 0,95$)?

7.30. При фотометрическом определении ортофосфатов в поверхностной воде были получены такие результаты (мг/л): 8,7; 7,8; 8,1; 9,3; 8,9. С какой точностью выполнен анализ?

7.31. Раствором бромата калия титровали непредельные углеводороды. Были получены следующие значения бромных чисел: 0,63; 0,66; 0,61; 0,67; 0,64. Оценить воспроизводимость результатов измерения.

7.32. При гравиметрическом определении бария в хлористом барии было найдено следующее содержание элемента в одном образце (в %): 61,8; 60,8; 64,5; 62,5. Методическая погрешность по воспроизводимости 6,4 %. Добросовестно ли выполнен анализ?

7.33. При определении меди в гальванических стоках были получены следующие результаты (мг/дм³): 5,7; 5,1; 4,9; 5,5. рассчитать погрешность анализа.

7.34. При определении калия перхлоратным методом получены следующие результаты (в %): 50,11; 50,03; 50,18; 50,09. Определить доверительный интервал и доверительные границы.

7.35. При фотометрическом определении нитратов в поверхностной воде были получены следующие результаты (мг/дм^3): 57,7; 61,1; 49,6; 52,5. Методика допускает погрешность 25 %. С достаточной ли точностью проведен анализ?

7.36. Объемным методом определяли содержание свободной серы в тиоколе; при этом были получены следующие результаты (в %): 0,38; 0,38; 0,32; 0,36 и 0,34. Определить точность анализа.

7.37. Сероводородная сера в некоторых керосиновых фракциях нефти определялась потенциометрически и были получены такие результаты (в %): 0,23; 0,27; 0,29; 0,24. С достаточной ли точностью проведен анализ, если методика допускает погрешность 7,8 %?

7.38. При экстракционно-полярографическом определении свинца в руде получены следующие результаты (в %): 0,26; 0,30; 0,28; 0,34. Установить, имеется ли систематическая ошибка, если истинное содержание свинца в образце 0,33 %.

7.39. Систематическая погрешность при определении рН из-за неправильной настройки рН-метра составляет 0,1 единицы рН. Какова абсолютная и относительная погрешности при измерении рН в $1,0 \cdot 10^{-4}$ М растворе соляной кислоты?

7.40. При определении ХПК в сточной воде были получены следующие результаты ($\text{мг O}_2/\text{л}$): 6,84; 6,87; 6,92; 6,81. Методика допускает погрешность 5 %. С достаточной ли точностью проведен анализ?

7.41. При фотометрическом определении нитритов в сточной воде были получены следующие результаты (мг/дм^3): 27,17; 27,12; 27,19; 27,25. Методика допускает погрешность 25 %. С достаточной ли точностью проведен анализ?

7.42. При фотоколориметрическом определении нитритов в пробе были получены следующие результаты (в мг/л): 0,49; 0,44; 0,44; 0,42. Истинное содержание нитритов в пробе 0,47 мг/л . Установить, имеется ли систематическая ошибка.

7.43. При определении формальдегида хроматографическим методом в контрольной пробе были получены следующие результаты (мкг): 2,3; 2,5; 2,2; 2,6; 2,4. Методика допускает погрешность 11,4 %. С достаточной ли точностью проведен анализ?

7.44. При определении сухого остатка в сточной воде гравиметрическим методом были получены следующие результаты (мг/л): 560; 576; 582; 544; 536; 595. Методика допускает погрешность 10 %. С достаточной ли точностью выполнен анализ?

7.45. При фотометрическом определении фосфатов в сточной воде были получены следующие результаты (мг/дм³): 14,6; 14,9; 13,9; 15,2; 14,3. Истинное содержание фосфатов в пробе 14,27 мг/л. Установить, имеется ли систематическая ошибка.

7.46. При определении нефтепродуктов в сточной воде методом ИК спектроскопии были получены следующие результаты (мг/л): 54,6; 54,9; 53,9; 55,2; 54,3. С какой точностью выполнен анализ?

7.47. При определении свинца в контрольной пробе воды атомно-абсорбционным методом были получены следующие результаты (мг/дм³): 0,65; 0,69; 0,61; 0,67; 0,68. Содержание свинца в пробе 0,63 мг/л. Найти ошибку анализа.

7.48. При определении хлоридов в сточной воде титриметрическим методом были получены следующие результаты (мг/дм³): 22,9; 22,3; 22,7; 24,1; 22,6; 22,0. Методика допускает погрешность 10 %. Достоверны ли полученные результаты?

7.49. При определении гваякола в сточной воде методом ГЖХ были получены следующие результаты (мг/дм³): 0,42; 0,47; 0,40; 0,48; 0,49. Определить относительную ошибку анализа.

7.50. При фотометрическом определении азота аммонийного в сточной воде были получены такие результаты (мг/л): 8,7; 7,8; 8,6; 8,7; 8,9. С какой точностью выполнен анализ?

Тема 8. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гравиметрию относят к классическим методам количественного анализа. Это простой и точный метод, сущность которого заключается в выделении вещества в чистом виде, либо в виде соединения определенного состава и его взвешивании. Гравиметрические методы подразделяют на методы отгонки и осаждения. Гравиметрия — это абсолютный (безэталоный) метод. Погрешность определения не превышает 0,1–0,2 %. Недостатком гравиметрических методов является длительность анализа, а также малый выбор специфических реагентов-осадителей. В настоящее время гравиметрическими ме-

годами определяют влажность веществ, содержание взвешенных и растворенных веществ в воде, содержание пыли в воздухе, содержание нефтепродуктов, сульфатов, бария, алюминия и др. металлов в воде.

Гравиметрическое определение методом осаждения используется в аналитической практике чаще и состоит из нескольких этапов.

Взятие навески. Навеска – небольшая точно взвешенная часть анализируемого вещества. Величина навески зависит от характера осаждаемой формы. Осадок должен выделяться в таких количествах, чтобы его можно было легко отфильтровать и промыть. Поэтому, если речь идет о кристаллических осадках (типа BaSO_4), то нужно брать такую навеску, чтобы масса гравиметрической формы составляла 0,3–0,5 г. Если выделяется объемный аморфный осадок (например, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), то навеска анализируемого вещества должна быть такой, чтобы масса гравиметрической формы составляла 0,1–0,2 г. Массу навески рассчитывают по формуле

$$g = \frac{mF}{\omega} \cdot 100,$$

где g – искомая навеска (в граммах), m – масса (в граммах) гравиметрической формы, ω – массовая доля (в процентах) определяемого компонента в анализируемом веществе, F – гравиметрический фактор, отражает содержание определяемого компонента в гравиметрической форме, выражается формулой

$$F = \frac{a \cdot (\text{мол. масса определяемого компонента})}{b \cdot (\text{мол. масса гравиметр. формы})},$$

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

Навески твердых веществ берут обычно в бюксах, стеклянных стаканчиках, на часовых стеклах. Бюксами пользуются обязательно при взвешивании гигроскопичных и летучих веществ.

Осаждение определяемого компонента в виде малорастворимого соединения (осаждаемая форма). В гравиметрии применяют различные осадители: неорганические реагенты (соляная или серная кислота – для осаждения ионов серебра или бария, хлорид бария –

для осаждения сульфат-ионов, водный раствор аммиака – для осаждения гидроксидов и т. д.; большое значение имеют органические осадители (8-оксихинолин, диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол, тетрафенилборат натрия и др.), образующие практически нерастворимые осадки с большой молекулярной массой. Осаждение проводят в химических стаканах вместимостью 200–400 мл, как правило, из горячих разбавленных растворов медленным добавлением раствора осадителя при непрерывном перемешивании. Перед осаждением в раствор добавляют вещества, повышающие растворимость осадка (в случае осаждения кристаллических осадков), или способствующие коагуляции коллоидных растворов (в случае осаждения аморфных осадков).

Фильтрование полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости. Кристаллические осадки отфильтровывают после их настаивания под маточным раствором в течение нескольких часов (старение осадка). Аморфные осадки склонны к загрязнению при выдерживании под маточным раствором, поэтому их отфильтровывают сразу же после осаждения. Для фильтрования чаще всего применяют специальные беззольные бумажные фильтры. После сжигания таких фильтров остается зола, масса которой мала (около 0,1 мг) и заведомо известна, поэтому при необходимости в результате взвешивания можно внести поправку. Беззольные фильтры выпускаются разной степени пористости, которую обозначают специальной лентой, опоясывающей пачку фильтров. Различают фильтры с синей лентой («синяя лента») – это наиболее плотные фильтры, на них отфильтровывают мелкокристаллические осадки типа $BaSO_4$. Фильтры с «белой лентой» служат для отфильтровывания осадков средней дисперсности, фильтры с «красной лентой» наименее плотные, на них отфильтровывают крупнокристаллические и аморфные осадки.

Промывание осадка. Для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности осадок промывают декантацией. В качестве промывной жидкости используют воду или разбавленные растворы электролитов, которые при высушивании или прокаливании осадка улетучиваются.

Высушивание, прокаливание осадка. Для удаления влаги из осадка производят высушивание при низкой температуре или прокаливании в тиглях при высокой температуре для превращения

осадка в более подходящую для взвешивания форму (гравиметрическую форму).

Взвешивание полученного осадка. Высушивание, прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы тигля с осадком.

Обработка результатов измерения. Результаты гравиметрических определений чаще всего выражают в абсолютных величинах или в процентах к навеске вещества. Содержание определяемого компонента X в анализируемом веществе рассчитывают по формуле

$$X, \% = \frac{mF}{g} \cdot 100,$$

где m – масса (в граммах) гравиметрической формы; F – гравиметрический фактор; g – навеска (в граммах).

Подробнее о гравиметрическом методе анализа можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 2, с. 5–28); [5] (с. 199–211).

Вопросы и задачи к теме 8

- 8.1. Что лежит в основе гравиметрического метода анализа?
- 8.2. Средства измерения в гравиметрическом анализе.
- 8.3. Достоинства и недостатки гравиметрического метода анализа.
- 8.4. Что такое навеска, аликвота?
- 8.5. Как рассчитать величину минимальной навески пробы для гравиметрического анализа?
- 8.6. Что означает выражение «количественно перенести навеску» в мерную колбу?
- 8.7. Что такое «осаждаемая» и «гравиметрическая» формы анализируемого компонента в гравиметрическом анализе?
- 8.8. Какие требования предъявляются к гравиметрической форме анализируемого компонента?
- 8.9. Какие требования предъявляются к осадителю в гравиметрическом анализе?
- 8.10. Условие полного осаждения иона в гравиметрическом анализе.

8.11. Почему введены понятия «осаждаемая» и «гравиметрическая» формы определяемого компонента? Чем они отличаются?

8.12. Способы отделения осадков от растворов в гравиметрическом анализе.

8.13. Что в гравиметрическом анализе понимают под загрязнением осадков соосаждением?

8.14. Что в гравиметрическом анализе понимают под загрязнением осадков по механизму адсорбции?

8.15. Что в гравиметрическом анализе понимают под загрязнением осадков по механизму изоморфизма?

8.16. Что в гравиметрическом анализе понимают под загрязнением осадков по механизму окклюзии?

8.17. Правила высушивания, озоления, прокаливания осадков.

8.18. Как произвести расчет определяемого компонента по полученной массе гравиметрической формы: (например, алюминия, если гравиметрическая форма осадка Al_2O_3).

8.19. Использование гравиметрических определений в анализе объектов окружающей среды.

8.20. Что означает операция доведения до постоянной массы?

8.21. Как определить влажность вещества?

8.22. Рассчитать минимальную навеску фосфорита, содержащего около 20 % P_2O_5 , для определения фосфора в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

8.23. Какую минимальную навеску полевого шпата, содержащего около 8 % алюминия, необходимо взять для определения в нем оксида алюминия?

8.24. Рассчитать навеску сплава, содержащего около 5 % магния, для анализа на содержание магния в виде $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

8.25. Какую минимальную навеску нитрата серебра, содержащего 5 % примесей, нужно взять для анализа на содержание серебра в виде AgCl ?

8.26. Сколько мл 3,3 %-го раствора аммиака надо взять для осаждения гидроксида алюминия из раствора, содержащего 0,9865 г алюмокалиевых квасцов $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$?

8.27. Вычислить массовую долю в % бария в техническом BaCl_2 , если из навески массой 0,300 г получена гравиметрическая форма BaSO_4 массой 0,1015 г.

8.28. Вычислить минимальную навеску сплава, содержащего около 70 % железа, если железо определяется в виде Fe_2O_3 .

8.29. Сколько мл 4 %-ного раствора Na_2HPO_4 надо взять, чтобы осадить магний в виде MgNH_4PO_4 из 0,4456 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

8.30. Вычислить массовую долю в % фосфора в удобрениях, если из навески массой 0,500 г получена гравиметрическая форма MgNH_4PO_4 массой 0,2410 г.

8.31. Техническая поваренная соль содержит около 5 % примесей. Какую нужно взять навеску для определения в ней хлора в виде AgCl ?

8.32. Какую навеску $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ надо взять для анализа, чтобы получить 0,20 г осадка CaO ?

8.33. Какова должна быть навеска угля, содержащего около 1 % серы, для анализа на содержание серы в виде BaSO_4 ?

8.34. Технический сульфат алюминия содержит около 4 % алюминия. Какую нужно взять навеску для определения в ней алюминия в виде $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$?

8.35. Вычислить минимальную навеску карналлита, содержащего около 3 % магния, для определения магния в виде $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$?

8.36. Какова должна быть минимальная навеска пирита, содержащая около 40 % железа, для определения в ней железа в виде Fe_2O_3 ?

8.37. Какой объем 0,10 М раствора азотнокислого серебра потребуется для осаждения хлорид-ионов из навески хлористого натрия массой 0,12 г?

8.38. Какова должна быть масса навески химически чистого железа, чтобы масса прокаленного осадка Fe_2O_3 составила 0,4236 г?

8.39. Из образца, содержащего Al , Mg и Pb , получили 0,5620 г $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$, 0,4380 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и 0,5220 г PbSO_4 . Вычислить массу каждого компонента в образце.

8.40. Из раствора, содержащего соли марганца и железа, получили 0,2836 г MnS и 0,1823 г Fe_2O_3 . Вычислить массу марганца и железа в растворе.

8.41. После обработки и прокаливания 0,6254 г глины получили 0,2484 г CaO и 0,0754 г MgO . Вычислить массовую долю кальция и магния в глине.

Тема 9. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Сущность титриметрии. Титриметрический анализ основан на точном измерении количества реагента, израсходованного на реакцию с эквивалентным количеством определяемого вещества.

Согласно закону эквивалентов вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах ($n_1 = n_2$). Так как количество вещества $n = cV$, где c – молярная концентрация эквивалента, а V – объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо соотношение

$$c_1 V_1 = c_2 V_2.$$

Следовательно, можно найти неизвестную концентрацию одного из веществ (допустим c_2), если известны объем его раствора (V_2) и объем и точная концентрация прореагировавшего с ним вещества (V_1 и c_1):

$$c_2 = c_1 V_1 / V_2.$$

Зная молекулярную массу эквивалента $M_{\text{ЭКВ}}$ определяемого вещества, можно найти его массу

$$m_2 = c_2 V_2 M_{\text{ЭКВ}} = c_1 V_1 M_{\text{ЭКВ}}.$$

Раствор точно известной концентрации называют стандартным раствором. Процесс добавления стандартного раствора небольшими порциями при постоянном перемешивании к раствору определяемого вещества называют титрованием, а стандартный раствор – титрантом. Момент завершения реакции между титрантом и определяемым веществом (конец реакции) называют точкой стехиометричности или точкой эквивалентности (ТЭ). Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям: 1) быть строго стехиометричной; 2) протекать быстро; 3) протекать количественно, т.е. быть практически необратимой; 4) должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности. Экспериментально конец титрования устанавливают по изменению цвета индикатора или какого-либо физико-химического свойства раствора.

По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя. При прямом титровании титрант непо-

средственно добавляют к титруемому веществу. В приеме обратного титрования к определяемому веществу X добавляют заведомый избыток титранта T_1 , который взаимодействует с определяемым веществом. После окончания реакции количество непрореагировавшего титранта T_1 определяет титрованием другим титрантом T_2 . Количество определяемого вещества рассчитывается по формуле

$$c_X V_X = c_{T_1} V_{T_1} - c_{T_2} V_{T_2}.$$

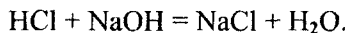
Кислотно-основное титрование. Методы кислотно-основного титрования основаны на использовании реакции нейтрализации между кислотами и основаниями:



т.е. в кислотно-основном титровании конец реакции или точка эквивалентности наступает тогда, когда к эквивалентному количеству кислоты будет прибавлено эквивалентное количество основания или наоборот.

В процессе титрования реакция среды системы, в которую добавляется титрант, постоянно изменяется, рН среды в точке эквивалентности может быть нейтральной, кислой или щелочной в зависимости от природы вступающих в реакцию нейтрализации кислоты и основания.

Графическое изображение зависимости рН среды от объема добавленного в процессе титрования титранта называют кривой титрования. При титровании сильной кислоты сильным основанием продуктами реакции являются соль, не подвергающаяся гидролизу, и вода:



Следовательно, раствор в точке эквивалентности имеет нейтральную реакцию – точка эквивалентности совпадает с точкой нейтральности ($pH_{TЭ} = 7$). В этом случае ветви кривой титрования симметричны относительно линии нейтральности (рис. 9.1).

Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение значения рН. Область резкого изменения значения рН при добавлении очень малого количества титранта называют скачком титрования. Его величина зависит от концентрации титруемого раствора и титранта, а также от температуры.

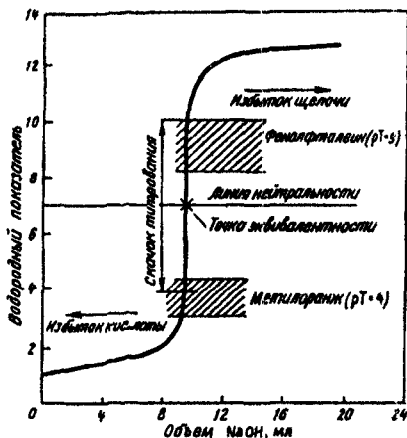
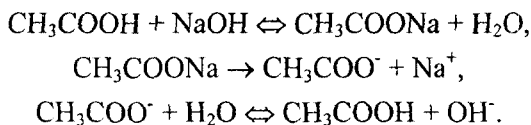


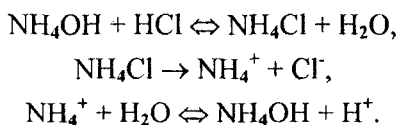
Рис. 9.1. Кривая титрования сильной кислоты сильным основанием

При титровании слабой кислоты сильным основанием образуются соль, подвергающаяся гидролизу, и вода:



Вследствие гидролиза соли по аниону реакция среды в точке эквивалентности становится слабощелочной ($\text{pH}_{\text{TЭ}} > 7$), т.е. точка эквивалентности смещается с линии нейтральности в щелочную область. Скачок титрования сужается и будет тем уже, чем слабее титруемая кислота.

Если титруется слабое основание сильной кислотой, то образуется соль, подвергающаяся гидролизу по катиону:



Гидролиз соли обуславливает кислую реакцию раствора в точке эквивалентности, т.е. $\text{pH}_{\text{TЭ}} < 7$, точка эквивалентности смещается в кислую область.

При взаимодействии слабой кислоты и слабого основания изменение рН происходит постепенно на протяжении всего процесса титрования, область скачка рН на кривой титрования отсутствует, и точно определить момент эквивалентности невозможно. Поэтому растворы слабых кислот и оснований не используются в качестве титрантов при кислотно-основном титровании.

Фиксирование точки эквивалентности в процессе титрования производят визуально с помощью кислотно-основных индикаторов или используют инструментальные методы для фиксирования изменения рН.

Индикаторы кислотно-основного титрования представляют собой слабые органические кислоты, которые в растворах могут существовать в ионной и молекулярной формах, причем эти формы окрашены в разный цвет и находятся в равновесии, зависящем от рН среды. Изменение кислотности раствора в процессе титрования приводит к смещению этого равновесия, что сопровождается изменением соотношения молекулярной и ионной форм индикатора и, следовательно, изменением окраски раствора. Изменение окраски происходит в определенном интервале значений рН, который называют интервалом перехода окраски индикатора ΔpH , а величина его определяется выражением

$$\Delta pH = pK \pm 1,$$

где K – константа диссоциации индикатора.

Значение рН в пределах интервала перехода окраски, при котором наблюдается наиболее резкое изменение цвета индикатора, называют показателем титрования pT . Показатель титрования обычно равен рН раствора, при котором концентрации обеих форм индикатора равны, т.е. $pT = pK$.

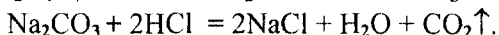
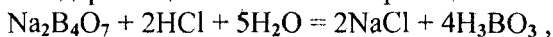
Так как разные индикаторы изменяют свой цвет при разных значениях рН, можно подобрать для измерения рН во всем диапазоне шкалы соответствующий индикатор. Для фиксирования точки эквивалентности пригоден любой индикатор, интервал перехода окраски которого попадает в область скачка рН на кривой титрования, но наиболее пригоден тот индикатор, у которого показатель титрования pT находится наиболее близко к точке эквивалентности. В лабораторной практике часто используются метиловый оранжевый, метиловый красный, феноловый красный, фенолфталеин.

Стандартизация титрантов. В зависимости от титранта различают методы ацидиметрического и алкалиметрического титрования. В ацидиметрии в качестве титрантов применяют 0,1 М растворы сильных кислот, обычно хлористоводородной HCl и серной H₂SO₄. В алкалиметрии титрантами служат 0,1 М растворы щелочей, обычно гидроксида натрия NaOH и гидроксида калия KOH.

Стандартные растворы сильных кислот и щелочей нельзя готовить сразу по точной навеске или точному объему более концентрированного раствора. Поэтому сначала готовят растворы приближительной концентрации, а затем их стандартизируют.

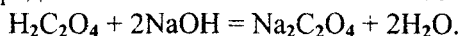
В качестве первичных стандартов для стандартизации растворов кислот используют декагидрат тетрабората натрия Na₂B₄O₇ · 10H₂O (бура), карбонат натрия безводный Na₂CO₃ или его декагидрат Na₂CO₃ · 10H₂O.

В основе стандартизации кислот лежат реакции



При обоих титрованиях в качестве индикатора используют метилоранж, так как в точке эквивалентности получается солевой раствор слабой кислоты, т.е. среда слабокислая.

Стандартизацию растворов щелочи проводят по дигидрату шавелевой кислоты H₂C₂O₄ · 2H₂O, титруют в присутствии фенолфталеина, так как среда в точке эквивалентности слабощелочная:



По результатам титрования рассчитывают концентрации приготовленных рабочих растворов кислот и щелочей.

Применение кислотно-основного титрования в анализе объектов окружающей среды. Определение содержания карбонатов, гидрокарбонатов, азота аммонийного, азота общего в воде; определение щелочности и кислотности воды.

Окислительно-восстановительное титрование. Титриметрические методы, основанные на использовании окислительно-восстановительных реакций, получили общее название методов оксидиметрии. В зависимости от окислителя или восстановителя, применяемого в качестве титранта, различают следующие методы оксидиметрии:

- перманганометрия: основным титрантом служит раствор KMnO_4 ; в паре с ним обычно используются растворы сульфата железа (II) FeSO_4 или щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- йодометрия: титранты – растворы йода и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
- дихроматометрия: основной титрант – раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- броматометрия: титрант – раствор бромата калия KBrO_3 ;
- нитритометрия: титрант – раствор нитрита натрия NaNO_2 ;
- йодатометрия, хромометрия и т. д.

К окислительно-восстановительным реакциям, используемым в оксидиметрии, предъявляются следующие требования: реакция при титровании должна протекать быстро и необратимо с образованием продуктов строго определенного состава, не должна сопровождаться побочными взаимодействиями и должен существовать способ фиксирования конца реакции. Кроме того, для оксидиметрического титрования подбирают окислительно-восстановительные пары так, чтобы разность их стандартных окислительных потенциалов ($E = E_{\text{Ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0$) была не ниже 0,4–0,5 В, в противном случае при титровании отсутствует резкий скачок потенциала вблизи эквивалентной точки.

В основе методов оксидиметрии лежит изменение потенциала окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм в процессе титрования. Кривые титрования в оксидиметрии выражают зависимость изменения потенциала окислительно-восстановительной системы $E_{\text{Ox/Red}}$ от объема прибавленного титранта V (иногда от степени оттитрованности f). В окислительно-восстановительной реакции



участвуют две редокс-системы – титруемого вещества (1) и титранта (2), каждая из которых описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} ;$$

$$E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^{\circ} + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}.$$

В реальных условиях при определенных условиях ионной силой пренебрегают и используют вместо активностей участвующих в реакции компонентов их концентрации. При добавлении каждой порции титранта в растворе устанавливается равновесие и $E_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1} = E_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}$, поэтому в принципе безразлично, какую из двух систем использовать для расчета потенциала в данной точке. Однако удобнее рассчитывать потенциал до точки эквивалентности (ТЭ) по полуреакции с участием титруемого вещества, а после ТЭ – по полуреакции с участием титранта. Например, при титровании соли железа (II) перманганатом калия в кислой среде



при избытке в растворе ионов Fe^{2+} до наступления точки эквивалентности значение потенциала рассчитывают по уравнению

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

при избытке в растворе ионов MnO_4^- , т.е. после ТЭ, потенциал вычисляют по уравнению

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

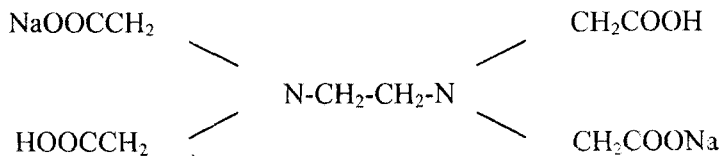
В точке эквивалентности концентрации сопряженных форм титруемого вещества и титранта ничтожно малы, потенциал рассчитывают по уравнению

$$E_{\text{ТЭ}} = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}.$$

В оксидиметрии для обнаружения конечной точки титрования используют: 1) исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества, например, в перманганатиметрии она фиксируется по изменению окраски титруемого раствора, вызываемому избытком окрашенного рабочего раствора $KMnO_4$, так называемое безындикаторное титрование; 2) специфические индикаторы – вещества, которые образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы, например, в йодометрии точку эквивалентности устанавливают с помощью индикатора крахмала, образующего темно-синее соединение с I_3^- -ионами; 3) окислительно-восстановительные (редокс) индикаторы – соединения, которые окисляются или восстанавливаются в зависимости от значения окислительного потенциала в растворе, причем их окисленная и восстановленная формы имеют разную окраску, например, дифениламин; 4) инструментальные методы – потенциометрическое титрование и др.

Применение окислительно-восстановительного титрования в анализе объектов окружающей среды. Определение химического потребления кислорода (ХПК), определение перманганатной окисляемости воды, определение биохимического потребления кислорода (БПК), определение растворенного кислорода в воде.

Комплексонометрия. Комплексонометрические определения входят в группу методов титриметрического анализа, в основе которых лежат реакции комплексообразования. Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней используются специфические вещества - комплексоны, образующие с определяемыми компонентами хелатные (внутрикомплексные) соединения. Комплексонами являются вещества, относящиеся к группе аминополикарбоновых кислот: нитрилотриуксусная кислота (НТА) – комплексон I, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТУК) – комплексон II, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) – комплексон III или трилон Б и др. Хотя число комплексонов в настоящее время составляет не одну сотню, под термином «комплексонометрия» обычно подразумевают реакции титрования динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (краткое обозначение Na_2H_2Y)



Комплексон III способен к образованию в общей сложности шести связей с катионом металла: четыре из них - ионные, образуются при замещении двух ионов натрия и двух ионов водорода у карбоксильных групп катионом определяемого металла. Кроме того, молекула ЭДТА содержит два атома азота, имеющих по неподеленной паре электронов, и поэтому обладает потенциальной возможностью образовать еще две связи по донорно-акцепторному механизму с этим же катионом. Т.о. молекулу ЭДТА можно рассматривать как гексадентатный лиганд, способный реагировать с ионами металлов в соотношении 1:1 независимо от заряда катиона, что является наиболее ценным свойством ЭДТА как титранта.

Трилон Б образует достаточно прочные и растворимые в воде комплексные соединения со многими катионами, за исключением катионов щелочных металлов. При соответствующем выборе условий (изменяя pH среды), с помощью ЭДТА можно определить в одном растворе до пяти катионов, что не позволяют сделать другие методы титриметрического анализа. Чувствительность комплексно-метрического метода довольно высока, порядка 10^{-3} моль/л. Точность определений составляет 0,2-0,3 %.

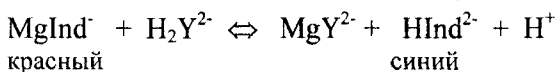
ЭДТА широко используется в практике для определения жесткости воды, т.к. трилон Б образует комплексные соли с катионами щелочноземельных металлов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+}), которые очень трудно перевести в комплексные соединения другими способами.

Для установления точки эквивалентности в комплексометрии применяют так называемые *металлоиндикаторы*. Это сложные органические вещества, образующие, подобно комплексонам, с катионами металлов хелатные ярко окрашенные соединения, но прочность таких соединений меньше, чем прочность комплекса «металл-комплексон»; а окраска соединения «металл-индикатор» отличается от окраски свободных молекул индикатора.

Принцип индикации точки эквивалентности в комплексонометрическом титровании можно рассмотреть на примере использования эриохрома черного Т при определении катионов кальция и магния. Эриохром черный Т представляет собой трехпротонную кислоту и может быть записан сокращенно в виде H_3Ind . В водном растворе он диссоциирует с образованием анионов $HInd^{2-}$ синего цвета. С ионами Mg^{2+} ионы индикатора образуют комплекс красного цвета:



Пока индикатор связан в комплекс с ионами магния, раствор имеет красный цвет. Однако этот комплекс ($K_{нест} = 1 \cdot 10^{-7}$) менее прочен, чем комплекс Mg^{2+} с комплексоном III ($K_{нест} = 2 \cdot 10^{-9}$). При титровании раствора, содержащего соли магния в присутствии эриохрома черного Т, сначала комплексон III реагирует со свободными ионами магния, а затем происходит разрушение комплекса $MgInd^{-}$ и переход окраски в точке эквивалентности из красной в синюю:



Если раствор содержит одновременно ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} , то комплексон III реагирует сначала с ионами Ca^{2+} , так как с ним он образует более прочный комплекс, чем с ионами Mg^{2+} . Поэтому с эриохромом черным Т можно определять суммарное содержание ионов магния и кальция.

Другим часто применяемым в аналогичных определениях индикатором является мурексид – аммонийная соль пурпурной кислоты.

Основные титранты и первичные стандарты метода. Основным рабочим раствором комплексонометрии является раствор ЭДТА, приготовленный из дигидрата ЭДТА. Эта соль легко получается в чистом виде, хорошо растворима в воде, растворы устойчивы при хранении. В обычных условиях препарат содержит примерно 0,3 % влаги, поэтому титрованные растворы ЭДТА можно приготовить по точной навеске (с учетом 0,3 % H_2O). Однако чаще в лабораторной практике его концентрацию устанавливают по раствору соли цинка, полученному растворением точной навески металлического цинка в соляной кислоте или по раствору соли сернокислого магния, приготовленному из фиксанала.

Подробнее о титриметрических методах анализа можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 2, с. 29–100); [4] (с. 85–119).

Вопросы и задачи к теме 9

- 9.1. Сущность титриметрического метода анализа.
- 9.2. Какой процесс называют титрованием?
- 9.3. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии.
- 9.4. Что означает прямое титрование? Как рассчитать массу определяемого компонента при прямом титровании?
- 9.5. Что означает обратное титрование, как рассчитать содержание компонента, определяемого методом обратного титрования?
- 9.6. В каких случаях можно использовать прямое титрование, в каких – обратное?
- 9.7. Что такое стандартный раствор? Что означает стандартизация раствора?
- 9.8. В чем разница между первичными и вторичными стандартными растворами?
- 9.9. Способы приготовления первичных и вторичных стандартных растворов.
- 9.10. Требования к исходным веществам для приготовления стандартных растворов. Классификация реактивов.
- 9.11. Что такое точка эквивалентности в титриметрии?
- 9.12. Что лежит в основе кислотно-основного титрования? Требования, предъявляемые к реакциям в методе кислотно-основного титрования.
- 9.13. Что лежит в основе окислительно-восстановительного титрования? Требования, предъявляемые к реакциям в методе окислительно-восстановительного титрования.
- 9.14. Какой вид комплексометрического титрования называют комплексометрией?
- 9.15. Способы установления точки эквивалентности в кислотно-основном титровании.
- 9.16. Способы установления точки эквивалентности в окислительно-восстановительном титровании.
- 9.17. Способы установления точки эквивалентности в комплексометрическом титровании.

- 9.18. Что представляет «кривая титрования» в кислотно-основном титровании, для чего она используется?
- 9.19. Что представляет «кривая титрования» в окислительно-восстановительном титровании?
- 9.20. Что такое «скачок» титрования и от чего зависит величина скачка на кривой кислотно-основного титрования?
- 9.21. Что такое «скачок» титрования и от чего зависит величина скачка на кривой окислительно-восстановительного титрования?
- 9.22. Что представляют собой индикаторы кислотно-основного титрования?
- 9.23. Что такое интервал перехода окраски кислотно-основного индикатора и от чего зависит его величина?
- 9.24. Какие факторы определяют выбор индикатора при кислотно-основном титровании?
- 9.25. Что представляют собой индикаторы окислительно-восстановительного титрования?
- 9.26. Что представляют собой индикаторы комплексонометрического титрования?
- 9.27. Стандартизация растворов кислот в кислотно-основном титровании (что, чем, реакция).
- 9.28. Стандартизация растворов оснований в кислотно-основном титровании (что, чем, реакция).
- 9.29. Какие реагенты используются в качестве титрантов в кислотно-основном титровании?
- 9.30. Перечислить методы оксидиметрии и соответствующие титранты в каждом их них.
- 9.31. Стандартизация титранта в перманганатометрии (что, чем, реакция).
- 9.32. Что такое перманганатная окисляемость воды? Что характеризует этот показатель?
- 9.33. В чем особенность этилендиаминтетрауксусной кислоты или ее натриевой соли как титранта?
- 9.34. Что понимают под жесткостью воды? Виды жесткости.
- 9.35. Чем обусловлена временная жесткость воды? Меры ее устранения.
- 9.36. Чем обусловлена постоянная жесткость воды? Меры ее снижения.

9.37. Единицы измерения жесткости воды. Вода какой жесткости рекомендуется для питьевых, хозяйственных, промышленных нужд и почему?

9.38. Применение кислотно-основного титрования в анализе объектов окружающей среды.

9.39. Применение окислительно-восстановительного титрования в анализе объектов окружающей среды.

9.40. Применение комплексонометрического титрования в анализе объектов окружающей среды.

Тема 10. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методы, в которых регистрация аналитического сигнала производится с помощью приборов, называются инструментальными или физико-химическими. К ним относят хроматографические, электрохимические, спектроскопические, хромато-масс-спектрометрические, кинетические и др.

Инструментальные методы относительные, т.е. измеряется не содержание компонента, а аналитический сигнал. В качестве аналитического сигнала выбирают любое свойство или параметр анализируемой системы, функционально связанный с концентрацией определяемого компонента и поддающийся точному измерению. Эта зависимость чаще всего линейная. Измеряемым аналитическим сигналом может быть электропроводность, величина тока, потенциал, оптическая плотность, коэффициент пропускания и т.д. При выборе метода руководствуются чувствительностью метода, пределом обнаружения компонента, избирательностью, точностью анализа.

Практически во всех инструментальных методах анализа требуется тщательная подготовка пробы перед измерением сигнала. Само измерение производится быстро и составляет 5–10 % от всего времени анализа. До 90 % трудоемкости анализа составляет подготовка пробы и средств измерений к работе.

При измерении аналитического сигнала получают величину A , включающую полезный аналитический сигнал $A_{\text{пол}}$ и фоновый сигнал $A_{\text{фон}}$:

$$A = A_{\text{пол}} + A_{\text{фон}} .$$

Сигнал полезный является функцией содержания определяемого компонента; сигнал фоновый может включать сигнал от примесей реактивов, использовавшихся при пробоподготовке, от полностью удаленных или замаскированных мешающих компонентов в анализируемой пробе, от шумов, возникающих в приборах и измерительной аппаратуре. Последние не имеют отношения к определяемому компоненту, но накладываются на аналитический сигнал.

Фоновый сигнал приводит к погрешности анализа. Поэтому его надо снижать или каким-то образом учитывать. Учесть фоновый сигнал можно проведением «холостого» опыта, суть которого заключается в следующем: параллельно с анализируемой пробой через все стадии анализа проводят пробу, не содержащую определяемого компонента ($\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ плюс все реагенты). Результат измерения «холостой» пробы и будет фоновым сигналом. Тогда полезный сигнал будет равен разнице между измеренным от анализируемой пробы $A_{\text{изм}}$ и холостой

$$A_{\text{пол}} = A_{\text{изм}} - A_{\text{хол}} .$$

Методы нахождения концентрации определяемого компонента по измеренному аналитическому сигналу. Обычно используют три основных метода: метод градуировочного графика, метод стандартов, метод добавок.

Метод градуировочного графика:

- 1) готовят серию стандартных рабочих растворов с концентрациями c_1, c_2, c_3, c_4, c_5 (растворов может быть до 10);
- 2) добавляют специальные реагенты (если требуется по методике) во все растворы;
- 3) измеряют аналитический сигнал A во всех растворах

c_1	c_2	c_3	c_4	c_5
A_1	A_2	A_3	A_4	A_5

4) на миллиметровке или в компьютерном варианте строят градуировочный график в координатах: по оси абсцисс - концентрация (или $\lg c$), по оси ординат – аналитический сигнал (рис. 10.1);

5) в n параллельных аликвот анализируемой пробы добавляют специальные реагенты (если требуется по методике), измеряют аналитический сигнал A_x , определяют среднее значение;

6) по графику определяют концентрацию заданного компонента c_x (или $\lg c_x$).

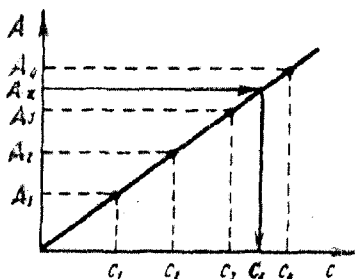


Рис. 10.1. Градуировочный график

В методе стандартов измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (эталонном образце) с известным содержанием компонента $A_{\text{эт}}$ и в анализируемой пробе A_x . Концентрацию определяемого компонента c_x рассчитывают из соотношения:

$$A_{\text{эт}}/A_x = c_{\text{эт}}/c_x, \text{ откуда } c_x = A_x c_{\text{эт}}/A_{\text{эт}}.$$

Метод добавок используют, если при определении концентрации заданного компонента c_x не удастся исключить влияние матрицы на результат анализа. Сущность его заключается в следующем:

- 1) берут n одинаковых аликвот анализируемой пробы;
- 2) начиная со второй в каждую вводят возрастающие количества определяемого компонента;
- 3) измеряют аналитический сигнал во всех растворах

c_x	$c_x + c_1$	$c_x + c_2$	$c_x + c_3$	$c_x + c_4$	$c_x + c_5$
A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5

4) строят график в координатах: по оси абсцисс - концентрация (или $\lg c$), по оси ординат – аналитический сигнал, приняв концентрацию компонента в аликвоте без добавок c_x за условный нуль (рис. 10.2).

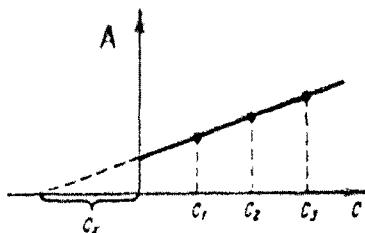


Рис. 10.2. Метод добавок

5) продлевают график влево до пересечения его с осью абсцисс, полученный отрезок будет соответствовать концентрации определяемого компонента в анализируемой пробе.

Подробнее о выборе метода анализа можно прочитать в следующем источнике: [1] (кн. 1, с. 25–34).

Вопросы и задачи к теме 10

10.1. Какие методы анализа называют инструментальными?

10.2. Почему инструментальные методы анализа называют относительными?

10.3. Что используют в качестве аналитического сигнала в инструментальных методах анализа? Примеры.

10.4. Что такое полезный аналитический сигнал?

10.5. Что представляет собой фоновый сигнал?

10.6. Что такое «холостая» проба, для чего используется?

10.7. Что такое чувствительность метода?

10.8. Что означает «предел обнаружения»?

10.9. Что означает «диапазон определяемых концентраций»?

10.10. В чем заключается сущность определения концентрации анализируемого компонента методом градуировочного графика?

10.11. Как уменьшить или учесть фоновый сигнал?

10.12. Как определить концентрацию анализируемого компонента методом стандарта?

10.13. Недостатки определения концентрации анализируемого компонента методом стандарта?

10.14. В чем заключается сущность определения концентрации анализируемого компонента методом добавок.

10.15. В каких случаях для определения концентрации анализируемого компонента рекомендуется использовать метод добавок?

Тема 11. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами – подвижной и неподвижной.

Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты анализируемой смеси, относительно неподвижной. Неподвижной или стационарной фазой (НФ) служит твердое вещество (сорбент) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество-носитель; подвижной фазой (ПФ) – жидкость (растворитель или смесь растворителей) или газ (смесь газов или паров веществ). При движении ПФ вдоль НФ, компоненты смеси многократно сорбируются и десорбируются на НФ в соответствии со сродством к материалу НФ (вследствие адсорбции или других механизмов). Поскольку компоненты смеси обладают разным сродством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль НФ происходит разделение компонентов: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвинулись дальше по пути движения ПФ. Таким образом происходит разделение компонентов анализируемой смеси.

Хроматографию классифицируют: 1) по агрегатному состоянию ПФ и НФ – газовая, жидкостная; 2) по механизму взаимодействия сорбента и сорбата – распределительная, ионообменная, адсорбционная, эксклюзионная, афинная; 3) по технике выполнения – плоскостная (бумажная, тонкослойная), колоночная; 4) по цели – сравнительная, промышленная или производственная.

Тонкослойная хроматография (ТСХ). Метод заключается в следующем: на одну сторону небольшой стеклянной пластинки (15–20) · (4–20) см наносят тонкий слой сорбента (силикагель, оксид алюминия и др.); на стартовую линию пластинки – 1,5 см от края пластинки – наносят капилляром анализируемую пробу (в виде раствора в хлороформе, эфире, гексане или другом растворителе); край пластинки, ниже стартовой линии С (рис. 11.1), погружают вертикально в растворитель или их смесь (органические растворители, вода). Под действием капиллярных сил растворитель и компоненты анализируемой смеси перемещаются по пластинке с различными скоростями, по мере продвижения компоненты разделяются и располагаются отдельными зонами. Границу подъема растворителя – линию фронта Ф (рис. 11.1) – отмечают, пластинку подсушивают. Если целью процесса являлось только разделение, сорбент с пластинки механически разделяют на кусочки с отдельными пятнами разделенных веществ, которые затем десорбируют различными растворителями.

С целью идентификации разделенных веществ пластинку проявляют. Для проявления веществ, поглощающих в УФ-области спектра, применяют слои сорбента, содержащие флуоресцирующий индикатор, или орошают подсохшую пластинку раствором флуоресцирующего индикатора: под действием УФ-лучей вещества проявляются в виде темных пятен – каждое вещество на определенном расстоянии от стартовой линии. Применяют также химические методы проявления: пластинки опрыскивают из пульверизатора реагентами, дающими цветные реакции с разделенными веществами.

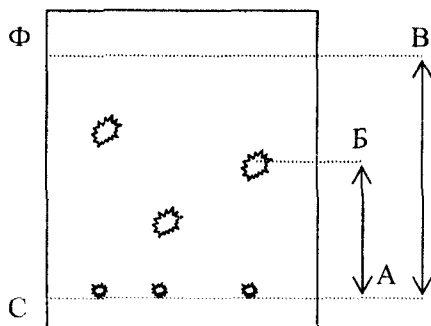


Рис. 11.1. Передвижение веществ по пластинке

Величина $R_f = AB/AB$ является постоянной для данного вещества на данном сорбенте и в данной системе растворителей.

Для надежности идентификации веществ при определении R_f применяют метчики-«свидетели». Для этого на пластинке вместе с разделяемой смесью веществ хроматографируют известное вещество – «свидетель», а положение пятен на хроматограмме выражают в виде отношения значения R_f исследуемого вещества к значению R_f' свидетеля (R_s):

$$R_s = R_f / R_f'$$

ТСХ используют для определения полициклических ароматических углеводородов, гликолей, альдегидов, фенолов, сложных эфиров, пестицидов и др.

Другой вариант плоскостной хроматографии – бумажная хроматография, в которой подвижной фазой служит органический растворитель или смесь растворителей, неподвижной – вода, адсорбированная на носителе, роль которого выполняет специальная фильтровальная бумага. Техника выполнения и обработки аналогична ТХС.

Колоночная хроматография. Наиболее широко распространена колоночная хроматография.

Компоненты пробы (например, А, В, С и Д), помещенные в подвижную фазу, продвигаются с ней по колонке, распределяются вдоль неподвижной фазы, образуя зоны. Распределение разделяемых веществ в виде отдельных полос (зон) вдоль колонки представляет собой внутреннюю хроматограмму (рис. 11.2).

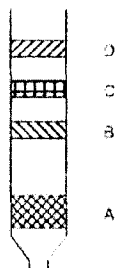


Рис. 11.2. Внутренняя хроматограмма

Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной, называют элюентом, а подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты, — элюатом.

При попадании элюата в детектор, фиксируется аналитический сигнал и передается на записывающее устройство. Полученная запись — зависимость сигнала прибора от времени — представляет собой графическое изображение распределения веществ в элюате. Ее называют внешней хроматограммой или просто хроматограммой (рис. 11.3).

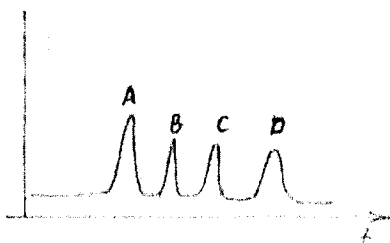


Рис. 11.3. Внешняя хроматограмма

Хроматограмма состоит из ряда пиков, каждый из которых соответствует отдельному компонентам смеси.

Время от момента ввода анализируемой пробы до регистрации максимума пика называют временем удерживания или элюинирования t_R . Оно складывается из двух составляющих- времени пребывания вещества в подвижной фазе t_m и неподвижной t_s :

$$t_R = t_m + t_s$$

Значение t_m фактически равно времени прохождения через колонку несорбируемого компонента. Значение t_R не зависит от количества пробы, но зависит от природы вещества и сорбента и может меняться от колонки к колонке. Поэтому для характеристики истинной удерживающей способности вводится исправленное время удерживания t_R^* :

$$t_R^* = t_R - t_m$$

При постоянных условиях хроматографирования (скорость потока, давление, температура, состав фаз) значение t_R строго

воспроизводимо и может быть использовано для идентификации веществ.

Высота пика (в максимуме) или площадь пика зависят от количества вещества в пробе и используются для количественного анализа.

Газовая хроматография

Газовая хроматография – метод разделения и анализа летучих соединений. Этим методом могут быть проанализированы газообразные, жидкие и твердые вещества с молекулярной массой меньше 400, летучие и термостабильные, т.к. при разложении вещества на хроматограмме появляются дополнительные пики продуктов разложения. Приборы, объединяющие хроматографическую колонку с детектором, называют хроматографами.

Принципиальную схему газового хроматографа можно представить следующим образом (рис. 11.4)

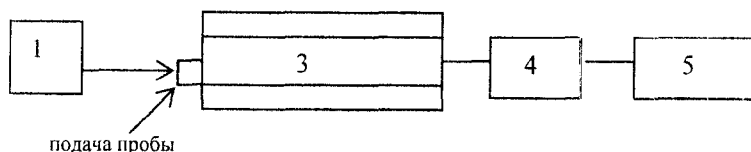


Рис.11.4. Схема хроматографа: 1 – источник подвижной фазы; 2 – узел ввода пробы; 3 – колонка с термостатом; 4 – детектор; 5 – записывающее устройство

Подвижная фаза (ПФ). В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый газ. Газ-носитель не должен взаимодействовать с разделяемыми веществами и неподвижной фазой (НФ) и не содержать примесей во избежание появления дополнительных пиков на хроматограмме. Газ-носитель подается из баллона под давлением и со скоростью потока, величины которых указываются в методиках.

Устройство ввода пробы – испаритель. Испаритель представляет собой небольшую емкость, соединенную с началом хроматографической колонки и снабженную самоуплотняющейся термостойкой силиконовой мембраной, через которую медицинским шприцем вводят газообразную или жидкую пробу. Испаритель снабжен нагревателем для испарения жидкой пробы.

Хроматографические колонки. Используются колонки двух типов: 1) насадочные (набивные): диаметр 2–6 мм, длина 0,5–20 м (свернуты в спираль), из стекла, тефлона, металла; в колонки помещают неподвижную фазу, состоящую из твердого сорбента (газоадсорбционная хроматография – ГАХ) или твердого носителя и нанесенной на него жидкой фазы (газожидкостная хроматография – ГЖХ); 2) капиллярные: колонки с тонкой пленкой неподвижной жидкой фазы (0,01–1 мкм) непосредственно на внутренней поверхности капилляров, изготавливаемых из нержавеющей стали, меди, стекла диаметром 0,2–0,5 мм, длиной 1–100 м.

В ГАХ распределение веществ между подвижной и неподвижной фазами определяется процессом адсорбции. В качестве НФ используются сорбенты с высокой удельной поверхностью 10–1000 м²/г – это активные угли, силикагели, пористое стекло, оксид алюминия. Метод ГАХ используется для анализа смесей низкомолекулярных газов (O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂ и др.) и низкокипящих углеводородов.

В аналитической практике чаще используется ГЖХ, что связано с большим разнообразием жидких неподвижных фаз, что в свою очередь облегчает выбор селективной для данного анализа фазы. Механизм распределения компонентов между газом-носителем и неподвижной жидкой фазой основан на растворении их в жидкой фазе. Выбор НФ производят в зависимости от полярности анализируемых веществ. Для анализа неполярных соединений используют сквалан (высокомолекулярный алкан), полярность которого принимается за нуль. Для разделения неполярных и слабополярных веществ используют апиизоны H, L, K, G, N, M, W (смеси углеводородов), среднеполярных – силиконовые НФ (полидиметилсилоксаны, полиметилфенилсилоксаны, полиметилвинилсилоксановые каучуки и др.), для полярных – полиэтиленгликоли.

Носители НФ – стеклянные гранулы или шарики; флуоралак, кремнеземы, хромосорб V, газохром Q, хроматон N и др. механически прочные, небольшие и одинаковые размером частицы, легко смачиваемые жидкой фазой.

Степень разделения веществ на конкретной хроматографической колонке характеризуются ее эффективностью. Мерой эффективности колонки может служить число теоретических тарелок и высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ). Теоретическая та-

релка – это абстрактная величина, которую можно представить в виде узкого слоя колонки, в котором достигается равновесие компонента между подвижной и неподвижной фазами. Чем больше таких слоев, в которых устанавливается равновесие, тем эффективнее происходит разделение компонентов, тем острее пики на хроматограмме. Высота H , эквивалентная теоретической тарелке – это длина колонки, приходящаяся на одну теоретическую тарелку. Эта величина связана с длиной колонки L и числом теоретических тарелок N соотношением:

$$H = \frac{L}{N}$$

Чем меньше H , тем эффективнее колонка. Для обычных набивных колонок число теоретических тарелок составляет 100–1000, для капиллярных колонок – сотни тысяч. Для высокоэффективных колонок размывание полос небольшое, пики на хроматограмме узкие. В идеальном случае величина H приближается к диаметру зерна сорбента.

Температура колонок определяется летучестью пробы и может изменяться в пределах – 196 °С до 350 °С. Температуру колонки контролируют с точностью до нескольких десятых градуса и поддерживают постоянной с помощью термостата или повышают с постоянной скоростью. В первом случае температура процесса равна средней между $t_{кип}$ самого высококипящего компонента, предполагаемого в пробе, и самого низкокипящего. На хроматограмме хуже проявляются пики высококипящих и низкокипящих компонентов, однако вторую пробу можно вводить сразу после выхода из колонки первой, т.е. не надо ожидать охлаждения колонки. Во втором случае используется градиентное повышение температуры колонки, можно подобрать оптимальный режим регистрации хроматограммы, однако перед вводом другой пробы необходимо охлаждение колонки.

Детекторы. Детекторы – устройства для непрерывной регистрации аналитического сигнала, зависящего от концентрации компонентов, выходящих из колонки. Характеристики детекторов в основном определяют точность и чувствительность всего анализа в целом.

Современные газовые хроматографы снабжены несколькими типами детекторов. Выбор детектора определяется: порогом чувствительности, селективностью, линейностью сигнала детектора, воспроизводимостью, стабильностью работы (низкая чувствительность к колебаниям температуры и скорости потока ПФ). Порог чувствительности (предел обнаружения) – это минимальная концентрация вещества, надежно регистрируемая детектором. Селективность детектора – это свойство избирательно регистрировать определенный класс соединений. Линейность – сигнал детектора считается линейным, если отношение сигналов детектора, соответствующих двум пробам, пропорционально отношению количеств веществ в этих пробах. Любой детектор имеет линейный диапазон лишь в определенных границах количеств веществ. Количественной мерой воспроизводимости служит стандартное отклонение.

Работа детекторов основана на измерении таких физических и физико-химических свойств подвижной фазы и определяемых веществ, которые зависят от количества и природы вещества.

Любой детектор содержит камеру, через которую протекает чистая подвижная фаза, при этом регистрируется определенный аналитический сигнал, а на хроматограмме пишется базовая линия, при протекании через камеру ПФ с определяемым веществом этот аналитический сигнал либо увеличивается, либо уменьшается.

Детекторы по теплопроводности (катарометры). Принцип работы основан на зависимости теплопроводности газа от его состава. В камеру детектора (рис. 11.5) встроена термочувствительная платиновая или вольфрамовая спираль, через которую пропускают постоянный ток.

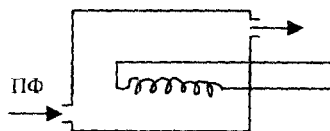


Рис.11.5. Схема камеры детектора катарометра

Когда через камеру проходит чистая ПФ, спираль омывается газом-носителем и теряет постоянное количество теплоты, температура ее постоянна, аналитический сигнал также не изменяется. Ко-

гда в камеру попадает элюат, меняется теплопроводность газа и соответственно температура спирали, и соответственно величина сигнала. Чем больше концентрация анализируемого газа в элюате, тем больше величина сигнала.

Катарометр является универсальным детектором, регистрирующим все компоненты, теплопроводность которых отличается от теплопроводности ПФ. Максимальная чувствительность достигается при использовании в качестве газа-носителя гелия, обладающего наиболее высокой теплопроводностью, часто используется водород. Недостаток - невысокий порог чувствительности.

Пламенно-ионизационный детектор (ПИД). Действие ПИД основано на регистрации ионного тока, увеличивающегося при попадании определяемого вещества в камеру детектора, сгорания его в пламени водорода и ионизации. Ток пропорционален концентрации вещества. ПИД реагирует на все соединения, кроме инертных газов, кислорода, азота, оксидов азота, серы, углерода, а также воды. Особенно чувствителен при анализе фосфорорганических соединений. Имеет широкую область линейного отклика (6–7 порядков), поэтому наиболее пригоден для определения следовых количеств веществ.

Детектор электронного захвата (ЭЗД). Действие ЭЗД основано на регистрации уменьшения фонового тока. В ионизационную камеру встроен радиоактивный источник (^{63}Ni , ^3T , ^{226}Ra), дающий постоянный поток β -электронов, при этом регистрируется постоянный фоновый ток. При попадании в детектор ПФ с веществами, способными захватывать электроны, фоновый ток детектора снижается. ЭЗД относится к селективным детекторам, его применяют для определения галогенсодержащих пестицидов и соединений, содержащих фосфор, серу, нитраты, свинец, кислород. К алифатическим и ароматическим углеводородам этот детектор нечувствителен.

К селективным детекторам относят термоионный детектор (ТИД) и фотоионизационный детектор (ФИД) – щелочной пламенно-ионизационный.

Хроматографический анализ

В результате непрерывного автоматического детектирования входящих из колонки компонентов и регистрации аналитического сигнала получают хроматограмму, расшифровка которой и составляет основу хроматографического анализа.

Идентификацию веществ проводят следующими способами:

1) сравнением характеристик удерживания компонентов анализируемой смеси с такими же характеристиками для чистых веществ;

2) по индексам Ковача (используется зависимость между характеристиками удерживания компонентов (гомологических рядов) и их структурой или физико-химическими свойствами);

3) препаративным выделением из колонки веществ с последующей идентификацией другими физико-химическими методами (ИК, УФ, ЯМР, МС);

4) регистрацией хроматограмм одной и той же пробы двумя или более детекторами различной селективности. Сравнение полученных хроматограмм позволяет надежно идентифицировать соединения с функциональными группами.

В основе количественного анализа лежит зависимость высоты пика h на хроматограмме или его площади s от количества вещества. Для узких пиков предпочтительнее измерение высоты, для широких размытых – площади.

Для определения концентрации используют: метод градуировочного графика, метод внешнего стандарта, метод нормировки.

Метод нормировки заключается в том, что сумму площадей всех пиков на хроматограмме принимают за 100 %. В этом методе важно, чтобы все компоненты, входящие в состав анализируемой смеси, были зарегистрированы на хроматограмме. Доля площади i -го пика соответствует содержанию компонента в массовых процентах.

Для вычисления содержания i -го компонента m_i необходимо массу m , введенной в хроматограф пробы, умножить на долю площади i -го компонента, т.е.

$$m_i = m \cdot S_i / \sum S_n,$$

где S_i – площадь i -го компонента; $\sum S_n$ – сумма площадей всех пиков.

Обязательным условием ГХ является испарение пробы. Если же необходимо анализировать нелетучие вещества или разлагающиеся при повышенной температуре, в этом случае для анализа применяют методы жидкостной хроматографии.

Жидкостная хроматография

Жидкостная хроматография (ЖХ) – метод разделения и анализа сложных смесей веществ, в котором подвижной фазой служит жидкость (элюент). Особенности ЖХ обусловлены жидкой подвижной фазой. В отличие от газообразной ПФ, которая выполняет только транспортную функцию и не сорбируется неподвижной фазой, жидкая подвижная фаза – активный элюент, молекулы которого могут сорбироваться на поверхности НФ. Применяя различные элюенты, можно изменять параметры удерживания и селективность хроматографической системы.

В классическом варианте ЖХ через колонку (1–2 м) длиной, заполненную сорбентом и укрепленную вертикально, непрерывно пропускают элюент и вводят анализируемую пробу. Скорость прохождения элюента и компонентов анализируемой смеси под действием силы тяжести мала, продолжительность анализа велика. Однако, поскольку не требуется дорогостоящего оборудования, этот метод до сих пор используется в аналитических лабораториях.

Усовершенствованный вариант классической ЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография при высоких давлениях (ВЭЖХ). Этот метод характеризуется быстротой анализа, высокой чувствительностью и высокой эффективностью разделения. Предел определения методом ВЭЖХ составляет 10^{-9} г. Жидкостную хроматографию применяют для качественного и количественного анализа полициклических ароматических углеводородов, полимеров, полимерных пластификаторов, аминокислот, поверхностно-активных веществ (ПАВ), антиоксидантов, пестицидов, лекарственных препаратов, жиров, углеводов, изоцианатов и др. СОЗ.

Принципиальную схему жидкостного хроматографа можно представить следующим образом (рис. 11.6).

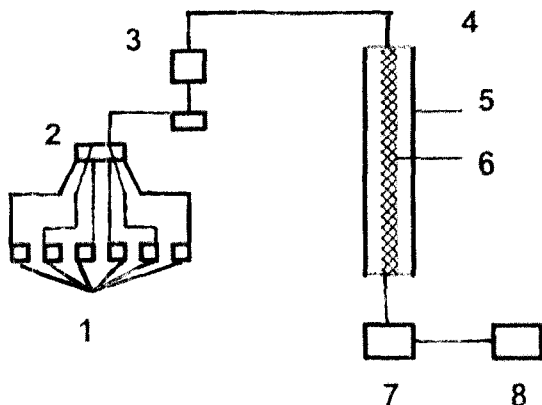


Рис.11.6. Схема высокоэффективного жидкостного хроматографа: 1 – резервуары с растворителями; 2 – многоходовой клапан; 3 – камера дегазации и насос; 4 – ввод пробы; 5 – колоночная камера; 6 – колонка; 7 – детектор; 8 – записывающее устройство

Элюенты (ПФ) выбираются из соответствующего элюотропного ряда в зависимости от полярности неподвижной фазы и компонентов анализируемой пробы.

Элюенты характеризуют элюирующей силой, которая показывает, во сколько раз энергия сорбции данного элюента на данной НФ больше, чем энергия сорбции элюента, выбранного в качестве стандарта (например, *n*-гексана). Элюирующая сила определяется полярностью растворителя. Растворители, расположенные в соответствии с возрастанием элюирующей силы, называют **элюотропным рядом**, например: *пентан* – *n*-*гексан* – *гептан* – *циклогексан* – *бензол* – *хлороформ* – *ацетон* – *этанол* – *вода* – *уксусная кислота* (НФ – оксид алюминия).

С целью уменьшения продолжительности анализа и увеличения коэффициента разделения компонентов смеси используется многоходовой клапан для подачи в смесительную камеру одновременно нескольких растворителей или градиентного элюирования (изменения химического состава подвижной фазы в процессе хроматографирования). Для удаления из элюентов газов (во избежание ложных сигналов) и обеспечения заданной скорости потока элюента при

повышенном давлении используют камеру дегазации и насос. Проба вводится шприцем через самоуплотняющуюся мембрану в дозатор, расположенный в начале колонки. Колонки в ВЭЖХ – прямые, стеклянные или из нержавеющей стали, длиной 10, 15, 25 см и внутренним диаметром от 4 до 5,5 мм. Неподвижная фаза – 1) твердые сорбенты: оксид кремния, оксид алюминия, порасилы, порапак, кизельгур и др. – вариант жидкостной адсорбционной хроматографии; 2) жидкие растворители из элюотропного ряда на твердом носителе (силикагель, хромосорб) – вариант распределительной ЖХ. Для непрерывного контроля состава элюата используют дифференциальные рефрактометры (универсальные детекторы, в основе работы которых лежит определение показателя преломления системы проба-элюент, но характеризующиеся невысокой чувствительностью), УФ-спектрометры, люминесцентные и кондуктометрические детекторы.

УФ-детекторы – спектрометры с проточной микроячейкой, регистрирующие оптическую плотность раствора при данной длине волны, а также высокочувствительные детекторы на диодной матрице. В таких детекторах матрица фотодиодов (более двухсот) постоянно регистрирует сигналы в ультрафиолетовой и видимой частях спектра, обеспечивая его запись в режиме сканирования. Данные, полученные одновременно на различных длинах волн, обрабатывают на компьютере, который выделяет сигнал на оптимальной длине волны и вычитает фон. Программно обеспечение может быть использовано для автоматической сверки УФ-спектров с известными, для идентификации компонентов и проверки «чистоты» пиков. Применение детекторов на диодной матрице обеспечивает получение аналитических данных с большой степенью достоверности при определении очень низких концентраций пестицидов, фенолов, ПАУ и других СОЗ.

Флуоресцентный детектор (ФЛД). Его действие основано на измерении не поглощения, а испускания света. Посредством выбора длин волн возбуждения и испускания, зависящих от природы определяемого соединения, можно подобрать оптимальные условия детектирования для каждого отдельного вещества во время разделения. Флуоресцентный сигнал обеспечивает высокую чувствительность: отклик ФЛД линейен для большинства ПАУ в диапазоне от 0,1 до 10 нг, а предел обнаружения в воде составляет 0,005 нг/л (для УФ-детектора предел обнаружения в 100 раз выше).

В результате детектирования аналитического сигнала записывающее устройство регистрирует хроматограмму, расшифровка которой лежит в основе качественного и количественного анализа, аналогично анализу в газовой хроматографии.

Подробнее о хроматографических методах анализа можно прочитать в следующем источнике: [1] (кн. 1, с. 265–331).

Вопросы к теме 11

11.1 Хроматография (определение), сущность процесса хроматографии.

11.2 Что может быть положено в основу классификация методов хроматографии?

11.3 Тонкослойная хроматография. Техника выполнения.

11.4 Что такое элюент, элюат?

11.5 Что такое хроматограмма? Виды хроматограмм.

11.6 Что такое «время удерживания»?

11.7 Что такое «исправленное время удерживания»?

11.8 Что представляет собой газовый хроматограф?

11.9 Какие вещества используются в качестве подвижной фазы в колоночной хроматографии? Примеры.

11.10 Принципиальная схема хроматографа (название узлов). Назначение узлов хроматографа.

11.11 Какие требования предъявляются к веществам подвижной фазы в газовой хроматографии?

11.12 Что представляет собой неподвижная фаза в газовой адсорбционной хроматографии.

11.13 Для каких целей используют газовую адсорбционную хроматографию?

11.14 Что представляет собой неподвижная фаза в газожидкостной хроматографии, требования к ней?

11.15 Какие типы колонок используются в газовой хроматографии?

11.16 Какими показателями характеризуют степень разделения веществ на колонке?

11.17 Детекторы газовой хроматографии (определение), основные технические характеристики.

11.18 Принцип работы детекторов по теплопроводности.

- 11.19 Принцип работы пламенно-ионизационных детекторов.
- 11.20 Принцип работы детектора электронного захвата.
- 11.21 Как осуществляется идентификация веществ в газовой хроматографии?
- 11.22 Как осуществляется количественный анализ в газовой хроматографии?
- 11.23 Область применения газовой хроматографии.
- 11.24 Чем обусловлена особенность жидкостной колоночной хроматографии?
- 11.25 Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) (определение с указанием отличия от метода классической ЖХ).
- 11.26 Принципиальная схема жидкостного хроматографа (название узлов). Назначение узлов хроматографа.
- 11.27 Какие вещества используются в качестве подвижной фазы в жидкостной хроматографии и требования к ней?
- 11.28 Какие вещества используются в качестве неподвижной фазы в жидкостной хроматографии и требования к ней?
- 11.29 Область применения жидкостной хроматографии.
- 11.30 Какие детекторы используются в жидкостной хроматографии?

Тема 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Электрохимические методы анализа (ЭХМА) и исследования основаны на использовании ионообменных или электронообменных процессов, протекающих в приэлектродном пространстве или на поверхности электродов, входящих в состав электрохимической ячейки. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению, может служить аналитическим сигналом.

ЭХМА классифицируют по измеряемому параметру анализируемого раствора: потенциометрия (потенциал, E , В); вольтамперометрия (ток I , мкА); кулонометрия (количество электричества Q , Кл); кондуктометрия (удельная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$).

В любом из ЭХМА для измерения аналитического сигнала необходима электрохимическая ячейка, в состав которой входят анали-

зируемый раствор и два электрода (рис. 12.1). Один из электродов должен быть чувствительным по отношению к определяемому компоненту, его называют индикаторным или рабочим электродом. Другой же, наоборот, не должен реагировать на компоненты в исследуемом растворе, его называют электродом сравнения.

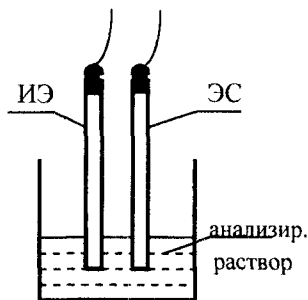


Рис. 12.1. Электрохимическая ячейка: ИЭ – индикаторный электрод; ЭС – электрод сравнения

ЭХМА характеризуются высокой чувствительностью, низкими пределами обнаружения, широким интервалом определяемых концентраций, простотой и невысокой стоимостью аппаратуры, широким спектром практического применения – от определения следов токсичных металлов до идентификации и количественного определения сложных органических веществ в разных объектах анализа.

Потенциометрия. Метод основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электрохимической ячейки, которая представляет собой обратимый гальванический элемент. Различают прямую потенциометрию – непосредственное измерение равновесного потенциала и нахождение активности ионов в растворе, и косвенную или потенциометрическое титрование – регистрацию изменения потенциала в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом с целью установления точки стехиометричности.

В потенциометрии используются два класса индикаторных электродов.

1. Электроды, на межфазных границах которых протекают электрообменные процессы. Зависимость равновесного потенциала

такого индикаторного электрода от состава и концентрации анализируемого раствора описывается уравнением Нернста

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где E – равновесный потенциал, E° – стандартный потенциал, n – число электронов, участвующих в полуреакции, a_{Ox} , a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм участников полуреакции.

2. Электроды, на межфазных границах которых протекают ионообменные процессы – ионоселективные электроды (ИСЭ).

Ионоселективные электроды – это сенсоры (чувствительные элементы, датчики), потенциалы которых линейно зависят от величины $\lg a$ определяемого иона в растворе. Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионоселективный (мембранный) электрод, называют ионометрией.

В основе ионометрического анализа лежит измерение равновесного потенциала мембранного электрода E_m , величина которого описывается уравнением

$$E_m = \text{const} + \frac{0,059}{n} \lg c.$$

Величину $\lg c$ определяемого компонента находят по предварительно построенному градуировочному графику.

В качестве электрода сравнения в ионометрии используют каломельный или хлоридсеребряный электроды.

Вольтамперометрические методы анализа. Вольтамперометрическими называют методы анализа, основанные на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения, от внешнего наложенного напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют *вольтамперограммой*. Анализ вольтамперограммы дает информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора.

Методы вольтамперометрии классифицируют по типу индикаторного электрода (ртутный капающий электрод, стационарные

ртутные электроды, электроды из серебра, золота, платины, графита); а также по виду поляризующего напряжения (классический режим с ртутным капающим электродом; переменноточковая полярография с синусоидальной, прямоугольной и трапецидальной формами переменного напряжения; импульсная полярография; осциллографическая полярография; переменноточковая осциллографическая полярография, разностная полярография и др.).

Полярография. Если в качестве индикаторного (рабочего) электрода используют ртутный капающий электрод, то полученные зависимости силы тока от напряжения называют полярограммами и соответственно метод анализа – полярографией. Приборы для регистрации полярограмм называют полярографами. Схему полярографической установки можно представить следующим образом (рис. 12.2).

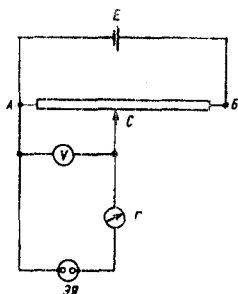


Рис. 12.2. Принципиальная схема полярографа

Электролитическую ячейку (ЭЯ) включают в цепь, состоящую из источника постоянного напряжения E , вольтметра V и устройства для регистрации тока G . Подавая на электролитическую ячейку напряжение от внешнего источника E регистрируют протекающий через нее ток. Предельный ток, обусловленный электрохимической реакцией на электроде, определяется только диффузией определяемого компонента (деполяризатора) из объема раствора в обедненный приэлектродный слой и поэтому его называют диффузионным или фарадеевским.

Фарадеевский ток пропорционален концентрации определяемого компонента в анализируемом растворе

$$I_d = kc.$$

Полярнографическим методом можно определять практически все катионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению в области поляризации индикаторного электрода, границы которого определяется потенциалами участников электрохимической реакции и фонового электролита.

Метод инверсионной вольтамперометрии. В связи с токсичностью ртути разрабатываются новые модификации вольтамперометрического метода. В качестве индикаторных электродов используют микродисковые вращающиеся или стационарные электроды из платины или графита. В этом методе используют предварительное концентрирование определяемых компонентов на поверхности индикаторного электрода электролизом, а затем регистрируют инверсионную вольтамперограмму при электролитическом растворении ранее выделенного на поверхности электрода вещества. Метод пригоден для определения следовых количеств веществ.

Кулонометрия. Основана на измерении количества электричества, затраченного на электропревращение определяемого вещества (прямая кулонометрия) или на получение титранта, реагирующего с определяемым веществом (косвенная кулонометрия).

Согласно законам Фарадея, масса (m , г) электрохимически окисленного или восстановленного вещества равна:

$$m = \frac{MQ}{nF},$$

где M – молярная или атомная масса; $Q = It$ – количество затраченного электричества (Кл); n – число электронов; F – постоянная Фарадея (96500 Кл).

Кондуктометрия. Метод основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора. Удельная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$) численно равна току (A), проходящему через слой раствора с поперечным сечением, равным 1 см, под действием градиента потенциала 1 В на единицу длины.

Подробнее об электрохимических методах анализа можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 2, с. 120–194); [2] (с. 293–306); [9] (т. 1, с. 46–98).

Вопросы и задачи к теме 12

- 12.1. Какие методы анализа называют электрохимическими?
- 12.2. Что положено в основу классификации электрохимических методов анализа?
- 12.3. Что может служить аналитическим сигналом в электрохимических методах анализа?
- 12.4. Каким основным требованиям должны удовлетворять индикаторный электрод и электрод сравнения?
- 12.5. Какие методы анализа называют потенциометрическими?
- 12.6. Что такое стандартный электродный потенциал?
- 12.7. Что такое равновесный потенциал в электрохимической системе?
- 12.8. Что лежит в основе ионометрического метода анализа?
- 12.9. Какая величина является аналитическим сигналом в ионометрии?
- 12.10. Какие электроды используются в качестве электродов сравнения в ионометрии и в чем их отличие от индикаторных электродов?
- 12.11. Какой электрод называют ионоселективным?
- 12.12. Что лежит в основе вольтамперометрических методов анализа?
- 12.13. Что является аналитическим сигналом в методе инверсионной вольтамперометрии?
- 12.14. Какой метод анализа называют полярографическим?
- 12.15. Что такое полярограмма?
- 12.16. Какие электроды используются в качестве электродов сравнения в полярографии?
- 12.17. Что является аналитическим сигналом в полярографии?
- 12.18. Какой метод анализа называют кулонометрическим?
- 12.19. Что является аналитическим сигналом в кулонометрии?
- 12.20. Какой метод анализа называют кондуктометрическим?
- 12.21. Недостатки метода прямой кондуктометрии.
- 12.22. Что представляет собой электрохимическая ячейка?
- 12.23. Что должно входить в состав электрохимической ячейки, работающей по типу гальванического элемента?
- 12.24. Что входит в состав электрохимической ячейки электролитического типа?

12.25. Какие электроды должны быть в составе электрохимической ячейки?

12.26. Область применения электрохимических методов анализа.

Тема 13. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам (электронным, колебательным, вращательным и т.д.), которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Спектроскопические методы анализа позволяют получать и исследовать сигналы в различных областях спектра электромагнитных волн – от коротких рентгеновских до длинных радиоволн. Для аналитических целей наибольшее значение имеют методы, оперирующие с излучением ультрафиолетового, видимого, инфракрасного диапазонов. Эти методы делят на атомную и молекулярную оптическую спектроскопию.

По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом методы делят на абсорбционные (абсорбция – поглощение излучения), эмиссионные (эмиссия – испускание излучения), методы комбинационного рассеивания, спектроскопию отражения.

Согласно квантовой теории частица вещества (атом, молекула) может находиться только в определенных стационарных состояниях, которым отвечает некоторая дискретная последовательность энергетических уровней. Состояние с минимальной энергией называется основным, все остальные – возбужденными. Переход частицы из одного стационарного состояния в другое сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения – фотона. Каждому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия определенной частоты (длины волны) и интенсивности. Частота и длина волны спектральной линии определяются выражением

$$E_i - E_j = h\nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}},$$

где E_i, E_j - энергии исходного и конечного состояний частицы; h - постоянная Планка; ν - частота; λ - длина волны; c - скорость света.

Интенсивность спектральной линии определяется количеством лучистой энергии с частотой ν_{ij} , испускаемой или поглощаемой частицей в единицу времени.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее спектр. Если спектр обусловлен переходами, при которых $E_i > E_j$, его называют спектром испускания. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называют эмиссионными. Спектры испускания частиц, возбужденных другими источниками (квантами электромагнитного излучения, потоком электронов, электрическим полем и др.), принято называть спектрами люминесценции. Если спектр обусловлен переходами, при которых $E_i < E_j$, его называют спектром поглощения или абсорбционным спектром. Линии, возникающие в результате переходов в основное или из основного состояния, и соответствующие переходы называют резонансными.

Спектры атомов в ультрафиолетовой (УФ), видимой и инфракрасной (ИК) спектральных областях называют оптическими. Оптический диапазон обычно подразделяют на дальнюю (вакуумную) и ближнюю УФ область, видимую область, ближнюю, среднюю (фундаментальную) и дальнюю ИК область. Спектры атомов в УФ, видимой и ближней ИК областях возникают при переходах внешних (валентных) электронов из одних энергетических состояний в другие. Атомные спектры имеют линейчатую структуру, число линий в спектре определяется вероятностью перехода, положение линии в спектре зависит только от природы атома. Наиболее интенсивные линии в спектре называют аналитическими, для атомов каждого элемента известны их характеристики, поэтому исследуя атомные спектры образца можно установить наличие в нем тех или иных элементов.

Спектры молекул сложнее спектров атомов, поскольку обусловлены не только электронными переходами, но и колебаниями атомных ядер в молекуле, а также вращательным движением самой молекулы как целого. Приблизительно полную энергию молекулы можно представить в виде суммы электронной E_e , колебательной E_k , вращательной E_v энергий:

$$E = E_v + E_k + E_r.$$

Все виды энергии квантованы, при этом $E_v > E_k > E_r$.

При изменении вращательной энергии молекулы возникает линейчатый вращательный спектр, наблюдаемый в микроволновой и дальней ИК областях спектра.

Изменение колебательной энергии молекулы сопровождается изменением ее вращательной энергии. В результате вместо чисто колебательных переходов у молекулы наблюдаются колебательно-вращательные переходы. Соответствующий спектр состоит из большого числа близко расположенных друг к другу линий, которые группируются в отдельные полосы, наблюдаемые в средней и дальней ИК области.

При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии и вместо электронных наблюдаются электронно-колебательно-вращательные переходы. Поскольку их число весьма велико, а значения энергий близки, то спектр молекулы приобретает вид широких перекрывающихся полос.

Молекулярные спектры специфичны и используются для идентификации веществ.

Важной характеристикой спектральной линии является интенсивность. Поскольку вещество состоит из множества одинаковых частиц, способных испускать или поглощать фотоны, то очевидно, что интенсивность линий в спектре веществ будет зависеть от числа частиц вещества, находящихся в состоянии, с которого совершается переход.

Для получения спектра испускания частицы вещества необходимо предварительно перевести в возбужденное состояние. Если условия возбуждения стабилизированы, то концентрация возбужденных частиц пропорциональна содержанию вещества c в пробе и его можно определить по интенсивности линии I в спектре

$$I = ac,$$

где a – эмпирический коэффициент.

При регистрации спектров поглощения обычно измеряют величины оптической плотности A или пропускания T , служащие мерой интенсивности линии в спектре поглощения

$$A = -\lg T = klc,$$

где k – коэффициент поглощения; l – длина оптического пути; c – концентрация вещества в пробе.

Для проведения анализа по спектрам испускания или поглощения используют спектральные приборы, в состав которых входят источники излучения оптического спектрального диапазона; атомизаторы; монохроматоры, выделяющие из светового потока заданный интервал частот; кюветы для анализируемого образца и образца сравнения, приемники и усилители излучения, записывающие устройства.

Применение атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного, спектрофотометрического, фотоколориметрического, турбидиметрического, метода инфракрасной спектроскопии, фотолюминесцентного и хемилюминесцентного методов в анализе объектов окружающей среды будет рассматриваться в курсе специальной дисциплины «Мониторинг и методы контроля окружающей среды».

Подробнее об общей характеристике спектроскопических методах анализа можно прочитать в следующих источниках: [1] (кн. 2, с. 198–222); [3] (с. 78–122); [10] (с. 56–94).

Вопросы и задачи к теме 13

13.1 Какие методы анализа относят к спектроскопическим?

13.2 Что такое «электромагнитный спектр?»

13.3 Каков характер физических процессов в атомах и молекулах при взаимодействии веществ с электромагнитным излучением УФ и видимого диапазона?

13.4 Каков характер физических процессов в атомах и молекулах при взаимодействии веществ с электромагнитным излучением инфракрасного диапазона?

13.5 Что такое спектр испускания?

13.6 Что такое спектр поглощения?

13.7 Какие спектроскопические методы называют оптическими?

13.8 В результате чего возникают спектры поглощения?

13.9 В результате чего возникают спектры испускания?

13.10 Что представляют собой атомные спектры поглощения?

13.11 Что представляют собой молекулярные спектры поглощения?

13.12 Почему атомные спектры поглощения линейчатые, а молекулярные – полосатые?

13.13 Что такое электромагнитное излучение?

13.14 Какие явления наблюдаются при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом?

13.15 Какие спектроскопические методы используются для анализа объектов окружающей среды?

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Основы аналитической химии: в 2 кн.: учебник для вузов / Ю.А. Золотов [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. школа, 1999. – Кн. 1 и 2. – 352 с., 494 с.
2. Мечковский, С.А. Аналитическая химия: учебное пособие / С.А. Мечковский. – 2-е изд., перераб и доп. – Минск: Университетское, 1991. – 334 с.
3. Дорохова, Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Высшая школа, 1991. – 285 с.
4. Лабораторный практикум по аналитической химии / сост.: С.В. Дорожко, Н.Ф. Макаревич. – Минск: БНТУ, 2005. – 120 с.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство: учебное пособие для вузов / В.И. Фадеева [и др.]; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. школа, 2001. – 463 с.
6. Крешков, А.П. Курс аналитической химии: в 2 кн. / А.П. Крешков, А.А. Ярославцев. – М.: Химия, 1975. – Кн. 1 и 2. – 424 с., 418 с.
7. Дорожко, С.В. Аналитическая химия. Практические работы / С.В. Дорожко, Н.Ф. Макаревич. – Минск: БНТУ, 2007. – 48 с.
8. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии / Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. – М.: Мир, 2001. – 267 с.: ил.
9. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: в 2 т. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т.1, 2. – 254 с., 218 с.
10. Практикум по аналитической химии: учебное пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под ред. В.П. Васильева. – М.: Химия, 2000. – 328 с.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

1. Номера вариантов заданий и номера вопросов и задач для контрольных работ представлены в табл. 1. Задания включают вопросы и задачи по всем темам дисциплины.

2. Номер варианта контрольной работы соответствует двум последним цифрам зачетной книжки или номеру студента в списке группы на дату получения задания, если в зачетной книжке не представлены порядковые номера после номера группы.

3. Контрольная работа выполняется в отдельной тетради. Условие задания переписывается полностью, ответ или решение следует сразу после условия. Решение задачи заканчивается ответом. При оформлении контрольной работы в тетради оставляются поля для поправок и замечаний рецензента. На обложке указывается номер варианта.

4. В конце контрольной работы приводится список использованных источников.

5. Контрольные работы на рецензию представляются не позже чем за 20 дней до начала сессии. Правильно выполненные работы студентам не возвращаются. Если работа не зачтена, она возвращается на доработку. Студент должен разобрать все замечания рецензента и быть готовым к собеседованию по материалу контрольной работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Задания для выполнения контрольных работ

№ варианта	Номера тем и заданий												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	3	17	16, 35, 46	25	12	20, 50	10, 22	7, 31	5	23	12	15
2	2	20	18	17, 34, 47	26	3	19, 49	18, 23	9, 32	4	22	13	14
3	3	19	20	18, 33, 48	27	2	18, 48	17, 24	3, 33	7	24	14	13
4	4	18	19	21, 32, 49	28	4	17, 47	16, 25	4, 34	2	25	15	12
5	5	17	1	20, 31, 50	29	6	16, 46	15, 26	11, 35	6	26	16	11
6	6	16	2	19, 36, 51	30	14	15, 45	14, 27	8, 36	1	27	17	10
7	7	15	3	22, 37, 52	1	10	14, 42	13, 28	10, 37	3	28	18	8
8	8	14	4	23, 38, 53	2	16	13, 44	12, 29	6, 38	10	29	19	9
9	9	13	5	24, 39, 54	3	8	12, 43	11, 30	2, 39	9	30	20	7

№ ва-ри-ан-та	Номера тем и заданий												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10	10	12	6	25, 40, 55	4	7	11, 41	19, 31	1, 40	8	14	21	6
11	11	10	7	26, 41, 56	5	9	10, 39	9, 32	5, 34	15	15	22	4
12	12	11	8	27, 42, 57	6	1	9, 40	8, 33	12, 35	14	16	23	5
13	13	1	9	28, 43, 58	7	11	8, 37	7, 34	15, 36	13	17	24	3
14	14	9	10	29, 44, 59	8	5	7, 36	1, 35	14, 37	12	18	25	2
15	15	8	11	30, 45, 60	9	17	6, 26	5, 36	13, 38	11	19	26	1
16	16	7	12	1, 31, 46	10	13	5, 27	4, 37	16, 39	5	10	11	15
17	17	6	13	2, 32, 47	11	15	4, 21	3, 38	17, 40	4	9	10	14
18	18	5	14	3, 33, 48	12	19	3, 38	2, 39	20, 32	3	8	9	13
19	19	4	15	4, 34, 49	13	21	2, 29	6, 40	1, 19	2	7	8	12
20	20	2	16	5, 35, 50	14	20	1, 22	20, 41	2, 18	8	6	7	11

№ ва- ри- ан- та	Номера тем и заданий												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
21	2	4	17	6, 36, 51	15	18	20, 35	21, 22	4, 21	10	5	6	10
22	5	16	18	7, 37, 52	16	22	19, 32	4, 23	3, 22	9	4	5	9
23	6	13	19	8, 38, 53	17	23	18, 30	5, 24	5, 23	1	3	4	8
24	9	10	20	9, 39, 54	18	1	16, 34	6, 25	11, 24	7	21 1	3	7
25	10	11	2	15, 40, 55	19	6	13, 25	7, 26	15, 25	6	1	2	6
26	11	9	15	11, 41, 56	20	7	14, 28	21, 27	26, 32	11	2	1	5
27	13	4	10	12, 42, 57	21	8	11, 31	20, 28	27, 37	12	20	22	1
28	14	1	11	13, 43, 60	22	10	9, 33	19, 29	28, 36	13	12	11	3
29	15	3	8	14, 44, 58	23	11	1, 23	18, 30	29, 35	14	13	23	2
30	17	5	16	10, 45, 59	24	12	3, 34	1, 31	30, 34	15	11	24	4

Атомные массы элементов

Элемент	Сим-вол	Ат. масса	Элемент	Сим-вол	Ат. масса
Азот	N	14.0067	Мышьяк	As	74.9216
Алюминий	Al	26.98154	Натрий	Na	22.98977
Аргон	Ar	39.948	Никель	Ni	58.70
Барий	Ba	137.33	Олово	Sn	118.69
Бериллий	Be	9.01218	Осмий	Os	190.2
Бор	B	10.81	Палладий	Pd	106.4
Бром	Br	79.904	Платина	Pt	195.08
Ванадий	V	50.9415	Ртуть	Hg	200.59
Висмут	Bi	208.9804	Рубидий	Rb	85.4678
Водород	H	1.0079	Свинец	Pb	207.2
Вольфрам	W	183.85	Селен	Se	78.96
Гелий	He	4.00260	Сера	S	32.06
Германий	Ge	72.59	Серебро	Ag	107.8682
Железо	Fe	55.847	Скандий	Sc	44.9559
Золото	Au	196.9665	Стронций	Sr	87.62
Индий	In	144.82	Сурьма	Sb	121.75
Иод	I	126.9045	Таллий	Tl	204.383
Иттрий	Y	88.9059	Тантал	Ta	180.9479
Кадмий	Cd	112.41	Теллур	Te	127.60
Калий	K	39.0983	Тербий	Tb	158.9254
Кальций	Ca	40.08	Титан	Ti	47.90
Кислород	O	15.9994	Углерод	C	12.011
Кобальт	Co	58.9332	Фосфор	P	30.97376
Кремний	Si	28.0855	Фтор	F	18.9984
Лантан	La	138.9055	Хлор	Cl	35.453
Литий	Li	6.941	Хром	Cr	51.996
Магний	Mg	24.305	Цезий	Cs	132.9054
Марганец	Mn	54.9380	Церий	Ce	140.12
Медь	Cu	63.546	Цинк	Zn	65.38
Молибден	Mo	95.94	Цирконий	Zr	91.22

Таблица 3

Массовая доля (%) растворов кислот и щелочей и плотность (массовая доля растворов гидроксида натрия с плотностью выше 1,350 является приближенной)

Плотн., г/см ³	Гидроксид натрия	Гидроксид калия	Серная кислота	Азотная кислота	Соляная кислота
1,005	0,5	0,6	0,95	1,00	1,15
1,010	0,96	1,18	1,57	1,90	2,14
1,015	1,38	1,73	2,30	2,80	3,12
1,020	1,82	2,27	3,03	3,70	4,13
1,025	2,27	2,81	3,76	4,60	5,14
1,030	2,72	3,36	4,49	5,50	6,15
1,035	3,17	3,90	5,23	6,38	7,16
1,040	3,61	4,43	5,96	7,26	8,16
1,045	4,06	4,98	6,67	8,13	9,17
1,050	4,50	5,51	7,37	8,99	10,17
1,055	4,95	6,06	8,07	9,84	11,18
1,060	5,40	6,59	8,77	10,68	12,19
1,065	5,85	7,13	9,47	11,50	13,19
1,070	6,30	7,67	10,19	12,32	14,17
1,075	6,75	8,20	10,90	13,14	15,16
1,080	7,19	8,74	11,60	13,94	16,15
1,085	7,64	9,27	12,30	14,73	17,13
1,090	8,09	9,80	12,99	15,52	18,11
1,095	8,54	10,32	13,67	16,31	19,06
1,100	8,99	10,85	14,35	17,10	20,01
1,105	9,24	11,38	15,03	17,88	20,97
1,110	9,89	11,92	15,71	18,66	21,92
1,115	10,34	12,43	16,36	19,44	22,86
1,120	10,79	12,95	17,01	20,22	23,83
1,125	11,24	13,48	17,66	20,99	24,78
1,130	11,69	14,00	18,31	21,76	25,75
1,135	12,14	14,49	18,96	22,53	26,70
1,140	12,59	14,99	19,61	23,30	27,66
1,145	13,04	15,52	20,26	24,07	28,61

Продолжение табл. 3

Плотн., г/см ³	Гидроксид натрия	Гидроксид калия	Серная кислота	Азотная кислота	Соляная кислота
1,150	13,49	16,05	20,91	24,83	29,57
1,155	13,94	16,57	21,55	25,59	30,55
1,160	14,39	17,08	22,19	26,35	31,52
1,165	14,84	17,60	22,83	27,11	32,49
1,170	15,29	18,12	23,47	27,87	33,46
1,175	15,74	18,62	24,12	28,62	34,42
1,180	16,19	19,13	24,76	29,37	35,38
1,185	16,64	19,63	25,40	30,12	36,31
1,190	17,09	20,14	26,04	30,87	37,23
1,195	17,54	20,64	26,68	31,60	38,17
1,200	17,99	21,15	27,32	32,34	39,11
1,205	18,44	21,65	27,95	33,07	-
1,210	18,89	22,15	28,58	33,80	
1,215	19,35	22,64	29,21	34,53	
1,220	19,80	23,13	29,84	35,26	
1,225	20,25	23,63	30,48	36,01	
1,230	20,70	24,12	31,11	36,76	
1,235	21,15	24,62	31,70	37,51	
1,240	21,60	25,11	32,28	38,27	
1,245	22,05	25,60	32,86	39,03	
1,250	22,50	26,08	33,43	39,80	
1,255	22,96	26,57	34,00	40,56	
1,260	23,42	27,05	34,57	41,32	
1,265	23,87	27,53	35,14	42,08	
1,270	24,33	28,01	35,71	42,85	
1,275	24,79	28,49	36,29	43,62	
1,280	25,25	28,97	36,87	44,39	
1,285	25,70	29,45	37,45	45,16	
1,290	26,15	29,93	38,03	45,93	
1,295	26,61	30,40	38,61	46,70	
1,300	27,07	30,87	39,19	47,48	
1,305	27,53	31,33	39,77	48,27	
1,310	27,99	31,79	40,35	49,07	

Плотн., г/см ³	Гидроксид натрия	Гидроксид калия	Серная кислота	Азотная кислота	Соляная кислота
1,315	28,45	32,27	40,93	49,89	
1,320	28,92	32,74	41,50	50,71	
1,325	29,38	33,20	42,08	51,53	
1,330	29,84	33,67	42,66	52,37	
1,335	30,31	34,13	43,20	53,22	
1,340	30,78	34,60	43,74	54,07	
1,345	31,25	35,06	44,28	54,93	
1,350	31,72	35,52	44,82	55,79	
1,355	32,0	35,9	45,39	56,66	
1,360	32,6	36,4	45,88	57,57	
1,365	33,3	36,7	46,41	58,48	
1,370	34,0	36,9	46,94	59,39	
1,375	34,6	37,2	47,47	60,30	
1,380	35,1	37,5	48,00	61,27	
1,385	35,5	37,8	48,53	62,24	
1,390	36,0	38,1	49,06	63,23	
1,395	36,4	38,3	49,59	64,25	
1,400	36,9	38,5	50,11	65,30	
1,405	37,4	39,2	50,63	66,40	
1,410	38,0	39,9	51,15	67,50	
1,415	38,6	40,2	51,66	68,63	
1,420	39,0	40,6	52,15	69,80	
1,425	39,7	40,8	52,63	70,98	
1,430	40,0	41,4	53,11	72,17	
1,435	40,5	41,9	53,59	73,39	
1,440	41,1	42,5	54,07	74,68	
1,445	41,7	42,9	54,55	75,98	
1,450	42,2	43,2	55,03	77,28	
1,455	42,8	43,7	55,50	78,60	
1,460	43,2	44,0	55,97	79,98	
1,465	43,8	44,6	56,43	81,42	
1,470	44,2	45,0	56,90	82,90	
1,475	44,8	45,4	57,37	84,45	

Плотн., г/см ³	Гидроксид натрия	Гидроксид калия	Серная кислота	Азотная кислота	Соляная кислота
1,480	45,2	45,8	57,83	86,05	
1,485	45,8	46,2	58,28	87,70	
1,490	46,2	46,6	58,74	89,60	
1,495	46,7	47,0	59,32	91,60	
1,500	47,0	47,4	59,70	94,09	
1,505	47,5	47,7	60,18	96,39	
1,510	47,8	48,1	60,65	98,10	
1,515	48,2	48,4	61,12	99,07	
1,520	49,1	48,7	61,59	99,67	
1,525	50,0	49,1	62,06	-	
1,530	-	49,4	62,53		
1,535		49,7	63,00		
1,540		50,1	63,43		
1,545		50,4	63,85		
1,550		50,6	64,26		
1,555		50,9	64,67		
1,560		51,1	65,20		
1,565		52,1	65,65		
1,570		52,4	66,09		
1,575		52,8	66,53		
1,580		53,2	66,95		
1,585		53,5	67,40		
1,590		53,9	67,83		
1,595		54,3	68,26		
1,600		54,7	68,70		
1,605		55,1	69,13		
1,610		55,5	69,56		
1,615		55,9	70,00		
1,620		56,1	70,42		
1,625		56,7	70,85		
1,630		57,2	71,27		
1,635		57,6	71,70		
			продолж. - табл. За		

**Массовая доля (%) растворов серной кислоты
и плотность**

Плотн., г/см ³	Серная кислота	Плотн., г/см ³	Серная кислота	Плотн., г/см ³	Серная кислота
1,640	72,12	1,710	78,04	1,780	84,50
1,645	72,55	1,715	78,48	1,785	85,10
1,650	72,96	1,720	78,92	1,790	85,70
1,655	73,40	1,725	79,36	1,795	86,30
1,660	73,81	1,730	79,80	1,800	86,92
1,665	74,24	1,735	80,24	1,805	87,60
1,670	74,66	1,740	80,68	1,810	88,30
1,675	75,08	1,745	81,12	1,815	89,16
1,680	75,50	1,750	81,56	1,820	90,05
1,685	75,94	1,755	82,00	1,825	91,00
1,690	76,38	1,760	82,44	1,830	92,10
1,695	76,76	1,765	83,01	1,835	93,56
1,700	77,17	1,770	83,51	1,840	95,60
1,705	77,60	1,775	84,02	1,845	97,35

Значение коэффициента Стьюдента

$f = n - 1$	$t (P = 0,95)$	$t (P = 0,98)$	$t (P = 0,99)$
1	12,7	31,82	63,7
2	4,30	6,97	9,92
3	3,18	4,54	5,84
4	2,78	3,75	4,60
5	2,57	3,37	4,03
6	2,45	3,14	3,71
7	2,36	3,00	3,50
8	2,31	2,90	3,36

Значения Q -критерия (доверительная вероятность $P = 0,95$)

Число определений n	Q -критерий	Число определений n	Q -критерий
3	0,94	7	0,51
4	0,77	8	0,48
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,42

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Тема 1. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА.....	6
Тема 2. ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК ПРОЦЕСС.....	8
Тема 3. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ	11
Тема 4. ТИПЫ РЕАКЦИЙ И ПРОЦЕССОВ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	15
Тема 5. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ.....	31
Тема 6. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	38
Тема 7. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	42
Тема 8. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	57
Тема 9. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	63
Тема 10. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	75
Тема 11. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	79
Тема 12. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	93
Тема 13. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	99
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	104
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ.....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	106

Учебное издание

ДОРОЖКО Сергей Владимирович
МАКАРЕВИЧ Нина Фоминична

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Ответственный за выпуск И.Ю. Никитенко

Подписано в печать 29.09.2009.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Отпечатано на ризографе. Гарнитура Таймс.

Усл. печ. л. 6,80. Уч.-изд. л. 5,32. Тираж 100. Заказ 254.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Белорусский национальный технический университет.

ЛИ № 02330/0494349 от 16.03.2009.

Проспект Независимости. 65. 220013, Минск.