

**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РФ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
СТАВРОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Безгина Ю.А., Волосова Е.В.,  
Глазунова Н.Н., Пашкова Е.В., Шипуля А.Н.**

# **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ**

**Ставрополь  
2016**

**УДК 546 (076)**  
**ББК 24.1.я 7**  
**Ф50**

*Печатается по решению методической комиссии факультета защиты растений и методического совета ФГБОУ ВО «Ставропольский государственный аграрный университет»*

**Рецензент:**

Лысенко И.О., доктор биологических наук, доцент  
Боровлев И.В., доктор химических наук, профессор

**Авторский коллектив:**

Безгина Ю.А., кандидат сельскохозяйственных наук, доцент  
Волосова Е.В., кандидат биологических наук  
Глазунова Н.Н., кандидат сельскохозяйственных наук, доцент  
Пашкова Е.В., кандидат технических наук, доцент  
Шипуля А.Н., кандидат химических наук, доцент

**Аналитическая химия** : Учебное пособие / Ю.А. Безгина, Е.В. Волосова, Глазунова Н.Н., Е.В. Пашкова, А.Н. Шипуля. – Ставрополь : Ставропольское издательство «Параграф», 2016. – 130 с.

*В учебном пособии «Аналитическая химия» в краткой и доступной форме изложен материал по основным разделам аналитической химии и задания для самостоятельной работы. Данное пособие позволит студентам получить основные знания по аналитической химии, может служить руководством для самостоятельного изучения материала при подготовке к зачёту или экзамену. Предназначено для оказания методической помощи студентам в выполнении лабораторных работ по разделам программы курса «Аналитическая химия». Качественный и количественный методы анализа предусматривают изучение теоретических вопросов в процессе подготовки к занятиям, запись основных химических формул и химических реакций, оформление опытных данных в виде таблиц, их анализ и заключение.*

*Адресовано студентам аграрных вузов, обучающихся по направлениям подготовки бакалавров (35.03.04 Агротомия, 19.03.02 Продукты питания из растительного сырья, 36.03.02 Зоотехния, 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции) и специалистов (36.05.01 Ветеринария) очной и заочной формы обучения.*

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Предисловие</b>	
<b>Раздел I. Общие теоретические основы аналитической химии</b>	
1. Предмет, задачи, значение аналитической химии. Классификация методов анализа. Отбор и подготовка пробы к анализу	
2. Основные типы химических реакций используемых в аналитическом анализе	
<b>Раздел II. Качественный анализ</b>	
3. Основные понятия качественного анализа	
4. Общая характеристика и ход анализа катионов четырех аналитических групп	
5. Общая характеристика и ход анализа анионов трех аналитических групп	
<b>Раздел III. Количественный анализ</b>	
6. Основные понятия и методы количественного анализа. Метрология в аналитической химии	
7. Гравиметрический метод анализа	
8. Основные понятия титриметрического анализа	
9. Оптические методы анализа. Фотометрический анализ	
10. Электрохимические методы. Потенциометрический метод анализа	
11. Электрохимические методы. Кондуктометрический метод анализа.	
12. Методы разделения веществ. Хроматографические методы анализа	
13. Спектроскопические методы анализа	
14. Биологические методы анализа. Анализ конкретных объектов	
<b>Задания для самоконтроля по дисциплине «Аналитическая химия»</b>	
<b>Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины</b>	
<b>Рекомендуемый перечень тем рефератов по дисциплине «Аналитическая химия»</b>	
<b>Рекомендуемый перечень вопросов итогового контроля по дисциплине «Аналитическая химия»</b>	
<b>Словарь терминов дисциплины «Аналитическая химия»</b>	
<b>Приложение</b>	

## **ПРЕДИСЛОВИЕ**

В аграрном вузе аналитическая химия является общетеоретической дисциплиной. Содержание курса при изучении аналитической химии определяется рабочей программой по конкретному направлению подготовки или специальности. Основными формами обучения являются лекции, практические, лабораторные занятия и самостоятельная работа студента. Помимо различных задач и функций, каждая из этих форм отличается уровнем усвоения изучаемого материала. Цель предлагаемого учебного пособия помочь студенту в самостоятельном изучении материала по аналитической химии.

## Раздел I. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### 1. ПРЕДМЕТ, ЗАДАЧИ, ЗНАЧЕНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБЫ К АНАЛИЗУ

- 1.1.** Предмет, задачи, значение аналитической химии. Аналитическая служба.
- 1.2.** Структура современной аналитической химии. Классификация методов анализа. Стадии аналитического анализа.
- 1.3.** Виды проб. Отбор проб веществ для анализа.

<b>Понятие</b>	<b>Определение понятия, примеры</b>
<b>1.1. Аналитическая химия</b>	– это наука о методах определения химического состава вещества и его структуры. Наряду с общей, неорганической, органической, физической химией, аналитическая химия является частью химической науки. Теоретическую основу аналитической химии составляют фундаментальные законы химии, такие как периодический закон, закон сохранения массы веществ, постоянства состава, действующих масс и др.
<b>Предметом аналитической химии</b>	является разработка методов анализа и их выполнение, а также широкое исследование теоретических основ аналитических методов.
<b>Объектами анализа</b>	могут быть природные продукты, промышленные материалы неорганического и органического происхождения, чистые соединения, металлы, сплавы.
<b>Связь аналитической химии с другими науками</b>	<p>С одной стороны аналитическая химия получает от других наук принципы, закономерности на основе которых создаются методы, приемы, методы обработки результатов. С другой стороны аналитическая химия обеспечивает многие науки методами и приборами.</p> <p>Особое значение аналитическая химия имеет при производстве и определении качества товаров народного потребления, внедрения новых технологий, усовершенствования существующих методов контроля на всех этапах производства. Дать объективную оценку качества товара, удобрений, кормовых добавок, биопрепаратов невозможно без его качественного и количественного анализа. Без химического анализа почв, удобрений невозможна интенсификация с/х. Особое значение приобретает анализ почв на содержание микроэлементов и обоснованное внесение недостающих компонентов для повышения урожайности.</p> <p>В настоящее время каждая отрасль народного хозяйства располагает прикладной аналитической службой, которая</p>

	<p>использует характерные для своей отрасли методы анализа.</p> <p>Например, в микробиологической промышленности применяют биологические методы, для клинических врачей наиболее важен биохимический метод анализа. Так определение в крови Na и K имеет важное значение, поскольку ритм сердца зависит от их концентрации. Для экологов-аналитиков огромную роль играет санитарно-химический анализ воздуха, воды, почвы и токсикологический анализ. В криминальной практике имеет значение судебно-химический анализ.</p>
<b>Аналитическая служба</b>	<p>– это сервисная система, обеспечивающая анализ объектов с использованием методов рекомендуемых аналитической химией. В нашей стране аналитическая служба представляет собой совокупность учреждений отдельных ведомств, в области промышленности, геологии, с/х, ведомств охраны природы, здравоохранения. Деятельность аналитических лабораторий имеет важное значение. Для эффективной работы лаборатории должны располагать квалифицированными кадрами, современным оборудованием, приборами, реактивами, новыми методами. Аналитическая служба контролирует загрязнение воздуха, почв, вод, осадков. Критериями качества являются ПДК.</p>
<b>1.2. В аналитической химии выделяют качественный и количественный анализ.</b>	
<b>Качественный анализ</b>	<p>- устанавливает присутствие (или отсутствие) отдельных компонентов (элементов, ионов) в анализируемом объекте. При исследовании состава неизвестного вещества он всегда предшествует количественному анализу.</p>
<b>Количественный анализ</b>	<p>- устанавливает точное количественное содержание либо отдельных компонентов в анализируемом объекте, либо всех содержащихся в нем компонентов.</p>
<p>Классификация видов анализа может быть основана на природе обнаруживаемых частиц, в этом случае различают: элементарный, изотопный, вещественный, молекулярный. Фазовый, структурно-групповой анализ.</p> <p>Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов. Обнаружения и определения, последние имеют много общего.</p> <p>Наибольшее значение имеют методы определения. Классифицируя методы определения по характеру измеряемого вещества или по способу регистрации соответствующего сигнала выделяют:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– химические;</li> <li>– физико-химические;</li> <li>– физические;</li> <li>– биологические.</li> </ul>	

<p><b>Химические методы</b></p>	<p>– основаны на способности определяемого компонента вступать в химические реакции с последующим определением его количества гравиметрическим, либо титриметрическим методом.</p> <p>Химические методы анализа позволяют определять качественный и количественный состав веществ.</p> <p><b>Достоинства:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- высокая точность;</li> <li>- простота аппаратуры;</li> <li>- универсальность;</li> <li>- можно определять не только элемент, но и степень окисления, формулу химического соединения</li> </ul> <p><b>Недостатки:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- небольшая чувствительность;</li> <li>- большая затрата времени.</li> </ul>
<p><b>Физико-химические методы</b></p>	<p>– основаны на определении физических свойств системы происходящих в результате химических реакций определяемого иона (колориметрия, рН-метрия) либо на зависимости физических свойств системы от природы определяемого компонента (рефрактометрия, хроматография).</p> <p><b>Достоинства:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-быстрота;</li> <li>-высокая чувствительность.</li> </ul> <p>В настоящее время все эти методы широко внедряются в практику научно-исследовательских и заводских лабораторий и авторизируются.</p> <p>Для массовых анализов большое значение приобретает фактор экономичности определения, а также основные требования: правильность, хорошая воспроизводимость, низкий предел обнаружения компонента, избирательность, простота, возможность авторизации.</p>
<p><b>Аналитический анализ</b></p>	<p>– это комплекс последовательных операций направленных на получение достоверной информации о качественном и количественном составе анализируемого объекта.</p> <p>К основным стадиям анализа относят:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. определение цели анализа</li> <li>2 отбор пробы анализируемого материала</li> <li>3. оценка качественного состава пробы</li> <li>4. выбор метода анализа</li> <li>5. обработка пробы с целью ее перевода в удобную для определения форму</li> <li>6. измерение аналитического сигнала, связанного с концентрацией определяемого компонента</li> <li>7. вычисление и обработка результатов определения.</li> </ol>

	<p>Общий успех анализа в большей степени зависит от того, насколько правильно выполнены его наиболее сложные и предварительные стадии, такие как отбор и подготовка пробы к анализу. В большинстве случаев именно отбор и подготовка пробы к анализу лимитируют надежность и в целом качество получаемых результатов, трудоемкость и длительность аналитического цикла. Приемы и порядок отбора пробы и ее подготовки важны при поведении анализа, что обычно предписываются ГОСТ.</p>
<p><b>1.3.</b> Для проведения анализа берут так называемую среднюю (предварительную) пробу.</p>	
<p><b>Средняя проба</b></p>	<p>– это наибольшая часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой д/б идентичны во всех отношениях среднему составу и свойствам исследуемого объекта.</p>
<p><b>Генеральная (первичная или грубая) проба</b></p>	<p>– отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она достаточно большая обычно 1-50 кг (иногда 0,5 – 5 т для руды).</p>
<p><b>Лабораторная проба</b></p>	<p>– отбирается из генеральной путем ее сокращения. Обычно от 25 г до 1 кг. Одну часть лабораторной пробы используют для предварительных исследований, другую – сохраняют для возможных в будущем арбитражных анализов, третью – используют непосредственно для анализа.</p>
<p><b>Аналитическая проба</b></p>	<p>– отбирается из лабораторной, применяется для проведения анализа.</p>
<p><b>Отбор пробы газов</b></p>	<p>Степень однородности газов и смесей газов велика: неоднородность наблюдается на молекулярном уровне. Отбор пробы не представляет трудностей и генеральная проба может быть относительно небольшой. Пробу газа отбирают, измеряя его объем при помощи вакуумной мерной колбы или бюретки с соответствующей запорной жидкостью, часто газ конденсируют в ловушках различного типа при низких температурах. Так как состав анализируемых газов часто меняется во времени, то в зависимости от требуемой информации пробы усредняют или анализируют отдельно объемы газов, отобранные в разное время.</p>
<p><b>Отбор пробы жидкостей</b></p>	<p>Способы отбора гомогенной и гетерогенных жидкостей различны. <b>Гомогенные жидкости</b> отличаются высокой степенью однородности и поэтому способы отбора проб просты. Пробу отбирают при помощи соответствующих пипеток, бюреток, мерных колб. Отбор пробы из общей емкости</p>

	<p>проводят после тщательного перемешивания. Это важно, т.к. в поверхностном слое жидкости могут проходить различные химические реакции меняющие состав образца. Для отбора проб вод используют <b>батометры</b> (цилиндр 1-3 л с закрывающимися крышками сверху и снизу).</p> <p><b>Гетерогенные жидкости</b> отбирают не только по объему, но и по массе. Чтобы отобрать пробу поступают по разному: в одних случаях жидкость гомогенизируют, в других, наоборот, добиваются полного ее расслоения. Гомогенизацию проводят, изменяя температуру, перемешивая жидкость или подвергая ее вибрации. Если гомогенизировать жидкость нельзя, ее расслаивают и отбирают пробу каждой фазы, используя <b>пробоотборники</b>. Так отбирают на анализ различные фракции продуктов нефтеперерабатывающей промышленности. Обычно пробу берут после отстаивания смеси жидкостей в чанах или в цистернах. Размер генеральной пробы жидкости обычно не велик и не превышает несколько литров или килограммов.</p>
<p><b>Отбор пробы твердых веществ</b></p>	<p>При отборе проб твердых веществ, прежде всего, возникает вопрос о размере пробы. Оптимальная масса пробы обусловлена неоднородностью анализируемого объекта, размером частиц, требованием к точности анализа.</p> <p>Способы отбора генеральной пробы твердого вещества различны для веществ, находящихся в виде целого (слиток) или сыпучего (земля) продукта. Процесс расслаивания в слитках металлов называют ликвацией (дробят, распиливают, высверливают). При отборе пробы сыпучих веществ массу исследуемого объекта перемешивают и пробу отбирают в разных местах емкости и на разной глубине.</p> <p>После отбора генеральной пробы осуществляют процесс гомогенизации, включающий процесс измельчения и просеивания. Для этого используют дробильные машины и мельницы, ступки с пестиками.</p> <p>Следующий этап отбора пробы – усреднение, включающее операции перемешивания и сокращения пробы. Для этого используют <b>метод квартования</b>. При квартовании пробу раскладывают в виде квадрата и делят диагоналями на 4 треугольника, две противоположные части отбрасывают, а 2 другие соединяют, еще раз измельчают и снова проводят квартование. Полученная таким образом средняя проба массой от 0,1 г – 1 кг измельчается, просеивается и помещается в банку с притертой пробкой.</p>

<p><b>Потери и загрязнение при пробоотборе</b></p>	<p>В процессе отбора и хранения пробы возможны потери определяемого вещества, внесение загрязнений, изменение химического состава. Все это приводит к увеличению погрешности анализа.</p> <p><b>Виды потери:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- потери в виде пыли;</li> <li>- потери летучих веществ;</li> <li>- потери вследствие адсорбции</li> </ul> <p>Таким образом, учитывая возможность потерь и загрязнений при отборе пробы, следует строго регламентировать методику пробоотбора: число и последовательность операций измельчения и просеивания, температурный режим, время растирания и контакта с атмосферой, материал используемых устройств.</p>
<p><b>Хранение пробы</b></p>	<p>Хранят пробы в условиях гарантирующих постоянство ее состава, для консервации используют различные консерванты, также используют стабилизацию на несколько часов охлаждением до 0<sup>0</sup>С, несколько месяцев охлаждением до -20<sup>0</sup>С.</p>
<p><b>При подготовке пробы к анализу выделяют три стадии:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1.высушивание;</li> <li>2. разложение (чаще с переводением пробы в раствор);</li> <li>3. устранение влияния мешающих ионов.</li> </ol>	
<p><b>Высушивание образцов</b></p>	<p>Анализируемый образец содержит, как правило, переменное количество воды. Это может быть химически несвязанная вода и химическая связанная, т.н. являющаяся неотъемлемой частью вещества.</p> <p>Для правильного установления состава объекта и получения воспроизводимых результатов необходимо удалить влагу из образца, высушить его до постоянной массы или определить содержание воды, т.к. результат анализа следует пересчитывать на постоянную массу.</p> <p>Для высушивания образца используют сушильный шкаф, эксикатор.</p>
<p><b>Разложение образцов</b></p>	<p>Переведение пробы в раствор. Для некоторых методов анализа для измерения аналитического сигнала используют пробы без предварительного разложения в виде гомогенных образцов, порошков, таблеток.</p> <p>В большинстве же методов анализа требуется предварительное переведение определяемого компонента в раствор. Для аналитической пробы проводят несколько определений компонента: из отдельных <b>навесок</b> (объект –тв. вещество 10-100 мг или <b>аликвот</b> (объект –жидкость или газ).</p>

## 2. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В АНАЛИТИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

**2.1.** Реакции кислотно-основного взаимодействия. Теории Аррениуса, Бренстеда - Лоури, Льюиса. Ионное произведение воды.

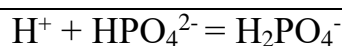
**2.2.** Теория строения комплексных соединений. Диссоциация комплексных соединений.

**2.3.** Использование реакций комплексообразования для определения, маскирования ионов, для растворения осадков, для измерения потенциала.

**2.4.** Окислительно-восстановительные потенциалы и направление ОВР. Использование реакций окисления-восстановления в анализе.

**2.5.** Реакции осаждения.

<p><b>2.1. Теория кислот и оснований Аррениуса</b></p>	<p>Согласно теории <b>кислотой</b> считается соединение, при электролитической диссоциации которого образуются протоны, а <b>основанием</b> считается соединение, в результате диссоциации которого образуется гидроксид-ион. Обязательным условием кислотно-основного взаимодействия по Аррениусу является образование воды.</p> <p><b>Недостатки теории Аррениуса:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• не учитывает образование сольватов, взаимодействие растворенного вещества с растворителем;</li> <li>• теория неприменима к огромному числу реакций, протекающих в неводных средах;</li> <li>• многие реакции не укладываются в кислотно-основную схему взаимодействия Аррениуса;</li> <li>• теория не объясняет взаимодействия между кислотами.</li> </ul> <p>Накопившийся материал привел к пересмотру этой теории.</p>
<p><b>Теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури</b></p>	<p>В теории Бренстеда-Лоури (1923 г.) протон рассматривается как катион, не имеющий ни одного электрона. Соответственно, он имеет высокое напряжение электрического поля и, следовательно, не существует индивидуально, а только в виде сольватов. Таким образом, <b>кислоты</b> рассматриваются как доноры протонов. Это могут быть как молекулы, так и анионы, катионы:</p> $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-; \quad \text{NH}_4^+ = \text{H}^+ + \text{NH}_3;$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-};$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} = \text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}.$ <p>По сравнению с теорией Аррениуса понятие кислот не претерпело существенного изменения.</p> <p><b>Основание</b> — это акцепторы протонов. Они могут быть нейтральными молекулами или ионами:</p> $\text{H}^+ + [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+} = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+};$ $\text{H}^+ + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+;$



Кроме оснований существуют амфипротонные протоли-ты, способные выступать и как кислоты, и как основания ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и др.).

#### **Основные положения теории Бренстеда-Лоури:**

1. При взаимодействии кислоты и основания (реакция протолиза) не образуется молекулы воды, а происходит образование сопряженной кислотно-основной пары:

*кислота 1 + основание 1 = кислота 2 + основание 2.*

2. Поскольку кислота — донор протонов, а основание — акцептор, то кислота переходит в сопряженное основание и возникает представление о сопряженной кислотно-основной паре. Это представление справедливо как для водных, так и для неводных растворов.

3. Соединение с кислотными свойствами может потерять протон только в присутствии соединения, обладающего большим сродством к протону. Им может быть или растворитель, или протонкоординирующее основание. Образуются менее сильные кислоты, чем исходные.

Отщепление протона происходит не самопроизвольно, а под действием протолитов (компонент протолитической пары), часто растворителя, следовательно, растворитель принимает участие в протонном переносе.

Таким образом, для двух кислотно-основных пар направление и интенсивность протонного переноса определяются соотношением акцепторных свойств к протону реагирующей пары. Следовательно, свойства протолита не являются абсолютными, а проявляются при взаимодействии с растворителем. Так, в водной среде фенол проявляет слабые кислотные свойства, в среде аммиачной воды фенол - сильная кислота, а в муравьиной кислоте - основание.

#### **Недостатки теории Бренстеда-Лоури:**

- в качестве кислоты рассматриваются только соединения, при диссоциации в водных растворах которых образуется протон;
- не объяснены протонные свойства апротонных веществ;
- не учитываются возможности образования межмолекулярных связей в интермедиатах.

#### **Теория кислот и оснований Льюиса**

В теории Льюиса за основу взято наиболее общее свойство кислот и оснований - их электронное строение.

**Кислоты** - это вещества, способные присоединять (ак-

	<p>цептировать) пару неподеленных электронов от основания, а <b>основания</b> - вещества, способные отдавать неподеленную пару электронов. По Льюису отличительной способностью кислот и оснований является их взаимная нейтрализация путем образования ковалентной связи.</p> <p>Апротонные кислоты, подобно протонным, также влияют на окраску индикаторов. Так, при растворении хлорида сурьмы (IV) в хлорбензол в присутствии кристаллического фиолетового окраска индикатора меняется с фиолетовой на желтую, как и при растворении хлороводорода в воде.</p>
<p>Вода является слабым электролитом и в незначительной степени диссоциирует на ионы по реакции:</p> $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ $K_{\text{дис}} = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ (при } 22^\circ\text{C)}.$ <p>В знаменателе дроби — концентрация недиссоциированных молекул воды, которую можно считать постоянной и определить в 1 л, приняв массу 1 л воды за 1000 г.</p> $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 / 18 = 55,56 \text{ молей,}$ <p>Тогда <math>K_{\text{дис}} = ([\text{H}^+][\text{OH}^-]) / 55,56 = 1,8 \cdot 10^{-16}</math> или <math>([\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (ионное произведение воды)}).</math> <math>K_w = ([\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}</math></p> <p>Таким образом, ионное произведение воды позволяет для любого водного раствора найти концентрацию <math>\text{OH}^-</math> по известной концентрации <math>\text{H}^+</math>, и наоборот. При добавлении соляной кислоты, диссоциирующей в воде на ионы <math>\text{H}^+</math> и <math>\text{Cl}^-</math>, концентрация ионов <math>\text{H}^+</math> в растворе станет увеличиваться, а <math>[\text{OH}^-]</math> — уменьшаться.</p> <p>Если к воде добавить щелочь, то концентрация <math>[\text{OH}^-]</math> увеличится, а <math>[\text{H}^+]</math> уменьшится. Концентрации <math>[\text{H}^+]</math> и <math>[\text{OH}^-]</math> взаимосвязаны: чем больше одна величина, тем меньше другая, и наоборот.</p> <p>Кислотность растворов обычно выражают через концентрацию ионов <math>\text{H}^+</math>. В кислых растворах <math>[\text{H}^+] &gt; 10^{-7}</math> г-ион/л, в нейтральных <math>[\text{H}^+] = 10^{-7}</math> г-ион/л, в щелочных <math>[\text{H}^+] &lt; 10^{-7}</math> г-ион/л.</p> <p>Чтобы не писать числа с показателем степени, кислотность раствора часто выражают через отрицательный логарифм концентрации ионов водорода, называя эту величину водородным показателем и обозначая ее рН:</p> $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$ <p>То есть <b>водородный показатель рН</b> — десятичный логарифм концентрации ионов водорода, взятый с обратным знаком:</p> <p>В кислых растворах <math>\text{pH} &lt; 7</math> в нейтральных <math>\text{pH} = 7</math> в щелочных <math>\text{pH} &gt; 7</math>.</p>	
<p><b>2.2. Комплексные соединения</b></p>	<p>- это молекулярные частицы, способные к независимому существованию лиганда и центрального атома.</p>
<p>В 1893 г. А. Вернер опубликовал основные положения теории, объясняющей химическую связь ионов и молекул в комплексных соединениях (координационная теория).</p>	

<p><b>Центральный атом</b></p>	<p>- частица, которая может координировать вокруг себя отрицательно заряженные (более частый случай) частицы (центры координации). Центральным атомом может быть металл (d- и f-элементы), иногда кремний, фосфор, мышьяк, их один и более заряженный ион. В составе комплексного соединения чаще всего центральный атом несет положительный заряд, эффективное значение которого чаще всего колеблется от +0,3 до +2 единиц электронного заряда.</p>
<p><b>Лигандами</b></p>	<p>могут быть одноатомные (галогениды) или многоатомные анионы (гидроксид-анионы, роданид-анионы, ацетат-анионы и др.), относительно простые органические и неорганические молекулы (молекулы воды, аммиака, кислорода, моно-, би- и полисфункциональные производные углеводов: амины, спирты, кетоны и др.). Классификация лигандов в зависимости от наличия (отсутствия) заряда:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• анионные (лиганды-анионы);</li> <li>• молекулярные (лиганды-молекулы);</li> <li>• циклообразующие (хелатирующие), например комплекс этилендиамина с цинком;</li> <li>• макроциклические комплексные соединения (так называемые молекулярные сита).</li> </ul> <p>В зависимости от характера лиганда комплексные соединения делят на аналогичные группы.</p>
<p><b>Типы взаимодействий, приводящие к образованию комплексных соединений</b></p>	<p>1. Электростатические взаимодействия. В результате образуется огромный класс комплексных соединений - ионные ассоциаты. В водной среде ионные ассоциаты из-за высокой полярности молекул воды неустойчивы, зато в органических средах преимущественно образуются ионные ассоциаты.</p> <p>2. Донорно-акцепторное взаимодействие. Устойчивость комплексных соединений в водных средах обусловлена образованием ими донорно-акцепторных связей, которые проявляются за счет взаимодействия лигандов, предоставляющих неподеленную электронную пару, которую на свободную орбиталь им приносит комплексообразователь. Электронная пара становится общей. Если при этом происходит нейтрализация зарядов иона-комплексообразователя и лиганда, то образуется ковалентная связь, если нейтрализации зарядов не происходит, то связь - донорно-акцепторная.</p> <p>Если лиганд состоит из нескольких донорных атомов, то с одним комплексообразователем может взаимодействовать несколько атомов лиганда, - их называют <b>по-</b></p>

**лидентантными**, и следствием такого воздействия является образование хелатов или циклических комплексов.

**Полидентантные лиганды** - это органические соединения, содержащие  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{COOH}^-$ ,  $\text{SO}_3\text{H}^-$  и др.

Хелаты, где один и тот же лиганд связан с комплексообразователем и ковалентной и донорно-акцепторной связью, называются **внутрикомплексными** хелатами.

У комплексных соединений может быть несколько центров координации, такие комплексные соединения называют **полиядерными**, например  $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ . Комплексное соединение с одним центром координации называется **монойдерным**.

У комплексных соединений, исключая хелаты, различают **внешнюю и внутреннюю координационные сферы**. Центральный атом и лиганды образуют **внутреннюю сферу** комплексного соединения, а внешнюю сферу составляют ионы, заряды которых компенсируют заряд внутренней сферы.

**Заряды** комплексных ионов равны алгебраической сумме зарядов комплексообразователя и лигандов. Если в молекуле в качестве лиганда имеются нейтральные молекулы, их присутствие не отражается на заряде комплекса. Заряд комплекса можно также определить по составу внешней сферы, после чего, найдя заряд комплексного иона, легко определить степень окисления комплексообразователя.

**Координационное число** - это число лигандов, связанных с центральным ионом в комплексном соединении.

Наиболее распространенные координационные числа ионов (катионов металлов) 2, 4 и 6.

Реже встречаются координационные числа 3, 7, 8, 9, 12. Комплексообразователь может не проявлять максимального координационного числа в координационных ненасыщенных соединениях.

Например,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$  -ион является координационно насыщенным, а  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2-}$ -ион — координационно ненасыщенным.

**2.3.** Комплексные соединения широко используют для обнаружения многих катионов. Органические соединения, в молекуле которых содержится группа  $=\text{C}=\text{O}$  (лимонная, винная кислоты, различные сахара и т.п.), образуют комплексы со многими катионами. Поэтому ионы, входящие в состав комплекса, не могут быть обнаружены, и результаты анализа получаются неверными. Вследствие этого, приступая к анализу, необходимо удалить органические вещества из раствора. Но образование комплексов может и облегчить анализ не-

органических веществ.

Почти для всех катионов имеются чувствительные реагенты, образующие с катионами соединения, имеющие характерные свойства. Например, ионы никеля образуют характерное розовое соединение с диметилглиоксимом. Ионы кобальта образуют с ионами роданида ртути нерастворимое комплексное соединение  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  синего цвета.

Большое практическое значение в анализе имеет прием связывания мешающих ионов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  и др.) в прочные комплексы — так называемая маскировка. Этот прием дает возможность обнаруживать многие ионы дробным путем.

При обнаружении  $\text{Si}^{2+}$ -ионов в присутствии  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов применяют цианид калия для получения комплексов  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ . Концентрация  $\text{Si}^{2+}$ -ионов в растворе сильно понижается, так как комплекс  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  более прочный, чем  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ , и при действии сероводорода выпадает желтый осадок сульфида кадмия.

При прибавлении глицерина к раствору смеси ионов IV и V аналитических групп образуются комплексы с  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ -ионами, которые легко разлагаются щелочами. В этих условиях ионы не образуют комплекса с глицерином. В результате комплексообразования изменяются кислотно-основные свойства соединений. Например, при связывании анионов слабой кислоты в комплекс ослабляется связь их с  $\text{H}^+$ -ионами и образуется более сильная кислота, чем исходная. В присутствии глицерина, глюкозы и других веществ усиливаются кислотные свойства борной кислоты.

Фторид-ионы образуют прочный комплекс с  $\text{Al}^{3+}$ -ионами в виде  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  и тем самым препятствуют образованию гидроксида алюминия. Это приводит к уменьшению гидролиза солей алюминия, а следовательно, к уменьшению изменения кислотности или щелочности среды.

С помощью комплексообразования можно изменять окислительно-восстановительные свойства соединений, входящих в комплекс. Этим приемом часто пользуются в анализе неорганических веществ. Например, химическая активность окислителя  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов уменьшается вследствие понижения его концентрации в растворе при связывании  $\text{Fe}^{3+}$ -ионов фторидом до образования комплекса  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ . В присутствии фторида  $\text{Fe}^{3+}$  ионы теряют способность окислять  $\text{I}^-$  до  $\text{I}_2$ .

Комплексные соединения применяются для изменения кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств катионов и анионов. При связывании слабых кислот в комплекс их сила увеличивается вследствие ослабления связи аниона с ионами водорода. Например, кислотные свойства щавелевой кислоты увеличиваются в присутствии ионов магния  $\text{Mg}^{2+}$ , так как образующийся комплекс  $\text{H}_2[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  обладает большей силой как кислота. Аналогично возрастает сила борной кислоты при ее связывании в комплекс с глицерином или маннитом, имеющими несколько гидроксильных групп. При анализе катионов и анионов комплексообразование может усиливать или ослаблять окислительно-восстановительные свойства соединений. Например, окислительные свойства ионов  $\text{Fe}^{3+}$  резко понижаются в случае образования оксалат-ионами  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , фосфат-ионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и фторид-ионами  $\text{F}^-$  прочных комплекс-

ных ионов.

Комплексообразование широко используется в анализе для перевода малорастворимых соединений в раствор и разделения ионов. Например, осадок  $\text{HgI}_2$  растворяется в избытке  $\text{KI}$  с образованием водорастворимого комплекса  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ ; осадок  $\text{AgCl}$  растворяется в растворе аммиака с образованием комплекса  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ .

Способность осадка  $\text{AgCl}$  растворяться в растворе аммиака в отличие от осадка  $\text{HgCl}_2$  позволяет отделить ионы  $\text{Ag}^+$  от ионов  $\text{Hg}^{2+}$ .

Реакции комплексообразования легли в основу многих количественных определений металлов.

**2.4. Интенсивность присоединения или отдачи электронов различными ионами измеряется окислительно-восстановительным (редокс-) потенциалом.**

Редокс-потенциал определяют электрометрическими методами. Чем больше редокс-потенциал данного вещества, тем интенсивнее его окисляющее действие, а чем меньше потенциал, тем интенсивнее восстанавливающее действие данного вещества.

При погружении электрода в раствор окислителя или восстановителя он отдает или принимает электроны. Электрод будет заряжаться положительно или отрицательно до определенного потенциала, уравнивающего стремление электронов к перераспределению, причем положительный заряд электрода становится тем выше, чем сильнее окислительные свойства раствора. Потенциал, до которого заряжается электрод при погружении его в данный раствор, является мерой окислительной активности последнего. Его называют **электродным окислительным потенциалом раствора**.

Обычно раствор содержит окислитель и восстановитель. Чем сильнее указанный окислитель в паре, тем должен быть слабее восстановитель, и наоборот.

Значение окислительно-восстановительного потенциала зависит от природы окислителя и восстановителя, от их концентраций и температуры. Если концентрации одинаковы, то полученные редокс-потенциалы называют **стандартными** и обозначают через  $\varphi^\circ$ . Определение абсолютных значений окислительно-восстановительных потенциалов отдельных пар невозможно. Практически стандартный редокс-потенциал пары определяют по сравнению со стандартной парой, т.е. **со стандартным водородным электродом**, путем определения электродвижущей силы (э.д.с.), полученного гальванического элемента (т.е. разность редокс-потенциалов обеих пар).

<p><b>Стандартный водородный электрод</b></p>	<p>- это пара <math>2\text{H}^+/\text{H}_2</math> при концентрации (точнее, активности) <math>\text{H}^+</math> ионов, равной 1 моль/л, и нормальном давлении. Значения стандартных окислительных потенциалов приводятся в справочниках.</p> <p>Зависимость между окислительно-восстановительным потенциалом <math>\varphi</math> данной пары и концентрациями (точнее, активностями) окисленной (Ок) и восстановленной (Вос) форм выражается <b>уравнением Нернста</b>, выведенным на основе законов термодинамики:</p> $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$ <p>Где <math>E</math> — электродный потенциал,  <math>E^0</math> — стандартный электродный потенциал, измеряется в вольтах;  <math>R</math> — универсальная газовая постоянная, равная 8.31 Дж/(моль·К);  <math>T</math> — абсолютная температура;  <math>F</math> — постоянная Фарадея, равная 96485,35 Кл·моль<sup>-1</sup>;  <math>n</math> — число молей электронов, участвующих в процессе;  <math>a_{\text{Ox}}</math> и <math>a_{\text{Red}}</math> — активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.</p> <p>Если в формулу Нернста подставить числовые значения констант <math>R</math> и <math>F</math> и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то при <math>T = 298\text{K}</math> получим</p> $E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$
<p><b>Причины отличия расчетных значений стандартных электродных потенциалов от реальных</b></p>	<p>Окислительно - восстановительные системы, в зависимости от скорости реакций, протекающих на электродах, подразделяются на <b>обратимые</b> и <b>необратимые</b>. Стандартные потенциалы обратимых систем измерены непосредственно, тогда как стандартные потенциалы необратимых систем в большинстве случаев находят путем термодинамических расчетов. Вследствие этого на практике их величины оказываются иными, так как на них оказывают большое влияние многие факторы. Поэтому гораздо большее практическое значение имеют <b>формальные (реальные) потенциалы окислительно-восстановительных систем</b>. Формальный потенциал системы есть потенциал полуэлемента относительно стандартного электродного электрода при условии, что концентрации каждого реагирующего вещества и продукта равны одному молю и концентрации любых других компонентов раствора точно известны. Это дает более точное представление об ожидаемом направлении</p>

	<p>окислительно-восстановительной реакции. Таким образом, если окислительно-восстановительные системы имеют лишь один стандартный потенциал, то для них возможно существование нескольких формальных потенциалов в зависимости от условий среды.</p>
<p><b>Использование реакций окисления-восстановления в анализе</b></p>	<p>С помощью ОВР часто проводят разделение веществ. Для этого используют их различия в окислительных и восстановительных свойствах. Например, из-за одинаковой растворимости гидроксидов <math>Mn(OH)_2</math> и <math>Mg(OH)_2</math> в хлориде аммония и хлороводородной кислоте разделить катионы <math>Mn^{2+}</math> и <math>Mg^{2+}</math> сложно. При применении гидроксида натрия и пероксида водорода образуются осадки <math>MnO(OH)_2</math> и <math>Mg(OH)_2</math>:</p> $MnSO_4 + 2KOH = Mn(OH)_2 + K_2SO_4;$ $2Mn(OH)_2 + 2H_2O_2 = 2Mn(OH)_4 \rightarrow MnO(OH)_2 + H_2O$ $MgCl_2 + 2KOH = Mg(OH)_2 + 2KCl.$ <p>Осадок <math>Mg(OH)_2</math> растворяется в избытке аммонийных солей, а осадок <math>MnO(OH)_2</math> не растворяется:</p> $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl = MgCl_2 + 2NH_4OH.$ <p>Обнаружению иона калия <math>K^+</math> обычно мешают ионы аммония <math>NH_4</math>, вступающие в однотипные реакции. Ионы аммония <math>NH_4</math> превращают в соль нитрат аммония <math>NH_4NO_3</math>, а затем их удаляют путем разложения соли. Происходит внутримолекулярная реакция окисления-восстановления:</p> $NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O.$ <p>Обнаружение некоторых катионов и анионов также проводят с помощью реакций окисления-восстановления. Например, ионы <math>Mn^{2+}</math> обнаруживают реакцией окисления до <math>MnO_4^-</math>, имеющих малиновый цвет; ионы <math>Cr^{3+}</math> - реакцией окисления до <math>Cr_2O_7^{2-}</math> с оранжевой окраской; йодид-ионы <math>I^-</math> - реакцией окисления до <math>I_2</math>, образующих с крахмалом соединение синего цвета.</p> <p>На использовании ОВ-реакций основаны многие применяемые в количественном анализе титриметрические методы, получившие общее название методов оксидиметрии. В основу этих методов положено взаимодействие определяемых веществ с окислителями и восстановителями. Например, в методе перманганатометрии в качестве окислителя используют раствор перманганата калия <math>KMnO_4</math>, в йодометрии - раствор йода, в дихроматометрии — раствор дихромата калия <math>K_2Cr_2O_7</math>. Количественное определение солей, например двухвалентного железа, осуществляют, проводя реакцию окисления ионов <math>Fe^{2+}</math> до ионов <math>Fe^{3+}</math> с помощью раствора дихромата</p>

	калия.
<p><b>2.5. Реакции осаждения</b></p>	<p>В процессах осаждения, отделения, растворения и промывания осадков мы сталкиваемся с равновесием в гетерогенных системах. Любая гомогенная система состоит из одной фазы. Гетерогенные системы состоят из нескольких фаз. Фаза представляет собой часть системы, отделенную от других частей поверхностью раздела. Примером гомогенной системы является любой раствор, но если в растворе появляется осадок, то система становится гетерогенной. В гетерогенных системах реакции идут на поверхности раздела фаз.</p> <p>При соприкосновении раствора и осадка, т.е. двух фаз - твердой и жидкой, происходит растворение осадка. Вещество, постепенно растворяясь, накапливается в растворе, и избыток растворенного вещества вновь выпадает в осадок.</p> <p>В результате процессов растворения и осаждения между осадком и его растворенной частью наступает динамическое равновесие:</p> <p style="text-align: center;"><b>осадок ↔ раствор.</b></p> <p>При установившемся динамическом равновесии скорость растворения осадка равняется скорости его осаждения.</p> <p>Произведением растворимости малорастворимого электролита является произведение концентрации ионов насыщенного раствора при неизменных температуре и давлении. Оно является величиной постоянной.</p> <p>В общем виде для малорастворимого электролита <math>K_nA_m</math> произведение растворимости выражается уравнением</p> $ПР = [K]^n \text{ и } [A]^m$ <p>где <math>[K]</math> и <math>[A]</math> - равновесные концентрации катиона и аниона, образующихся при электролитической диссоциации электролита <math>K_nA_m</math>.</p> <p>Значения величин произведения растворимости приведены в справочниках.</p> <p>Правило произведения растворимости основано на экспериментальном изучении насыщенных растворов малорастворимых электролитов. Оно непригодно для умеренно и хорошо растворимых солей. В присутствии большого количества посторонних солей <math>KNO_3</math>, <math>NaCl</math> и др. произведение растворимости малорастворимых солей увеличивается. Это объясняется тем, что ионные силы в растворе возрастают, коэффициент активности солей понижается, и растворимость малорастворимых солей повышается. Правило произведения растворимости</p>

	<p>малорастворимых электролитов позволяет разобраться в процессах осаждения, растворения осадков, рассчитать растворимость веществ, выявить дробное осаждение и другие процессы, используемые в методе осаждения.</p>
--	---

## Раздел II. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

### 3. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

**3.1.** Основные понятия качественного анализа: аналитическая реакция, аналитический сигнал, типы аналитических реакций, условия проведения, чувствительность.

**3.2.** Химические методы качественного анализа: дробный и систематический ходы анализа. Групповой реактив.

**3.3.** Классификация катионов.

**3.4.** Классификация анионов.

<b>3.1. Качественный анализ</b>	<p>- это раздел аналитической химии, изучающий методы определения состава веществ.</p> <p>Качественный анализ проводят химическими, физико-химическими и физическими методами.</p> <p>Основу химических методов составляют аналитические реакции.</p>
<b>Аналитические или качественные реакции</b>	<p>- это реакции, которые сопровождаются появлением аналитического сигнала, т.е. внешним эффектом: образованием или растворением осадка, изменением цвета раствора, выделением газообразных веществ. Данные реакции должны протекать быстро и практически необратимо.</p>
<b>Сущность качественного анализа:</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1) перед выполнением анализа изучают качественные реакции исследуемого иона и отмечают внешние эффекты;</li><li>2) если при выполнении качественной реакции в исследуемом растворе ожидаемый внешний эффект получается, то открываемый ион в растворе присутствует, если не получается, то ион отсутствует.</li></ol>
<p>Вещество, которое вызывает аналитическую реакцию с анализируемым ионом, называется <b>реактивом</b> или реагентом.</p>	
<b>Все аналитические реакции делятся на:</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1) реакции выполняемые «сухим» и «мокрым» способом;</li><li>2) реакции специфические и селективные (избирательные);</li><li>3) реакции обнаружения и отделения;</li><li>4) реакции, выполняемые макро-, микро-, полумикро- и ультрамикрометодом в зависимости от количества веществ, объемов растворов, взятых для выполнения реакции.</li></ol>

<b>Аналитические реакции, выполняемые «сухим» способом</b>	осуществляются без предварительного растворения вещества с помощью таких приемов, как проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол (перлов) и рассмотрение металлических «корольков». Эти приемы называются пирохимическими (от греч. «пир» – огонь).
<b>Аналитические реакции, выполняемые «мокрым» способом</b>	- это реакции, происходящие в растворах. Данные реакции имеют наибольшее применение в лабораторных условиях.
<p>В качественном анализе имеют дело преимущественно с растворами электролитов, а, следовательно, с ионами, образующимися при диссоциации данного электролита.</p> <p>Каждый ион обладает определенными свойствами, которые он сохраняет независимо от присутствия в растворе других ионов.</p> <p>Например:</p> $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{HCl}$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{KOH}$ <p>Независимо от природы аниона бариевого соединения и катиона в сульфатах, продуктом всех реакций является белый мелкокристаллический осадок сульфата бария (<math>\text{BaSO}_4</math>). Сущность приведенных реакций можно выразить ионным уравнением:</p> $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4\downarrow$ <p>Следовательно, сульфат бария образуется всякий раз, когда смешивают растворы, содержащие катионы <math>\text{Ba}^{2+}</math> и анионы <math>\text{SO}_4^{2-}</math>.</p> <p>Поэтому с помощью сульфат-ионов можно обнаружить в растворе катионы <math>\text{Ba}^{2+}</math> и, наоборот, с помощью ионов <math>\text{Ba}^{2+}</math> – анионы <math>\text{SO}_4^{2-}</math>.</p> <p>Аналитические реакции, как правило, записывают в виде ионных уравнений, в которых реактив целесообразно указывать в молекулярной форме.</p> <p>Например: <math>\text{Ca}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NH}_4^+</math></p> <p style="text-align: center;">открываемый ион                      реактив</p>	
<b>Специфические аналитические реакции</b>	- это реакции, которые позволяют обнаруживать ион в присутствии других ионов, т.к. последние с данным реактивом подобный внешний эффект не образуют.
<b>Селективные (избирательные) аналитические реакции</b>	- это реакции, когда данный реактив дает сходный внешний эффект с несколькими ионами.
<b>Реакции отделения ионов</b>	чаще всего основываются на разной растворимости

	<p>сти соединений, которые образуются при взаимодействии ионов в растворе с прибавляемым реактивом.</p> <p>При этом один или несколько ионов переходит в осадок, а другие ионы остаются в растворе. Отделив осадок от раствора, тем самым, отделяют один ион от другого или одну группу ионов от другой.</p> <p>Данные реакции выполняют в <u>центрифужных пробирках</u>.</p>
<b>Реакции обнаружения иона</b>	можно проводить только в том случае, если из раствора удалены все мешающие определению ионы.
<b>Условия протекания аналитических реакций</b>	<p>определяют путем предварительного изучения отношения полученного в качественной реакции внешнего эффекта (осадок, цвет, газ) к кислотам, щелочам, температуре и др. факторам.</p> <p>При несоблюдении установленных условий протекания реакции, мы можем получить неверный результат: получить внешний эффект в отсутствии иона и не получить внешний эффект в его присутствии.</p>
<b>Чувствительность аналитических реакций</b>	<p>характеризуется минимальной концентрацией иона, при которой он еще может быть открыт с помощью данного реактива. Чувствительность реакции выражают минимальной концентрацией, открываемым минимумом или предельным разбавлением.</p> <p>Аналитические реакции тем чувствительнее, чем меньше открываемый минимум и минимальная концентрация, и чем больше предельное разбавление.</p>
<b>Минимальная концентрация</b>	показывает, при какой предельно минимальной концентрации определяемого иона в растворе данная реакция еще возможна для обнаружения в определяемом объеме исследуемого раствора.
<b>Открываемый минимум</b>	– наименьшая масса определяемого иона, которая может быть обнаружена с помощью данной реакции в наименьшем объеме исследуемого раствора.

<b>Предельное разбавление</b>	– наибольшее разбавление раствора, содержащего 1 г определяемого иона, при котором еще заметна реакция.
<p><b>Основные факторы, определяющие протекание аналитических реакций:</b></p> <p>1. <u>Достаточная концентрация обнаруживаемого иона.</u> При очень малой концентрации определяемого иона, реакция перестает протекать. Известно, что вещество может выпадать в осадок только тогда, когда его концентрация в растворе превышает растворимость при данных условиях.</p> <p>2. <u>Отсутствие в растворе мешающих ионов.</u> Нельзя обнаружить ион, если в растворе присутствуют другие ионы, дающие с реактивом аналогичный внешний эффект. Перед обнаружением иона, мешающие ионы необходимо удалить из раствора.</p> <p>3. <u>Соответствующая среда раствора</u> (нейтральная, кислая, щелочная). Например, осадок, растворимый в кислотах, не может выпадать из растворов, имеющих кислую среду; осадок, растворимый в щелочах, не выпадает в щелочной среде.</p> <p>4. <u>Температура раствора.</u> Осадки, растворимость которых возрастает с повышением температуры, выпадают из нагретого раствора не полностью, или совсем не выпадают. Такая реакция должна выполняться «на холоду».</p> <p>5. <u>Чистота химических реактивов.</u> По степени чистоты химические реактивы классифицируются на технические (Т), чистые (Ч) – содержат примесей до 2,0%, чистые для анализа (ЧДА) – до 1,0% примесей, химически чистые (ХЧ) – менее 0,1% примесей, высокоэталонно чистые (ВЭЧ) и особо чистые (ОСЧ). Две последние группы реактивов характеризуются высокой чистотой: 0,01-0,00001% примесей. Чистота реактивов регламентируется ГОСТами и техническими условиями. Для проведения большинства аналитических работ пользуются реактивами марок «ХЧ», «ЧДА».</p>	
<b>3.2. Дробный ход анализа</b>	- это обнаружение ионов с помощью специфических реакций, производимое в любой последовательности, в отдельных порциях анализируемого раствора.
<b>Систематический ход анализа</b>	- это определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы.
<b>Групповой реагент (реактив)</b>	- это реагенты, позволяющие выделить из сложной смеси определенную группу ионов. Действия групповых реагентов основано, как правило, на различной растворимости соединений, образуе-

	<p>мых ионами в растворе при прибавлении к ним определенного реактива.</p>
	<p>В результате одна группа ионов переходит в осадок, другая остается в растворе.</p> <p>Иногда действия группового реагента состоит не в осаждении, а растворении каких-либо составных частей осадка.</p> <p>С помощью групповых реагентов в систематическом ходе анализа сложная аналитическая задача делится на ряд простых. Если групповой реагент не дает осадка с исследуемым раствором, то это указывает на отсутствие целой группы ионов.</p>

**3.3.** Применение групповых реактивов дает возможность классифицировать катионы и анионы на отдельные аналитические группы. Наибольшее применение получили сульфидная, кислотнo-основная и аммиачно-фосфорная классификации. Нами при изучении качественного анализа используется сульфидная классификация катионов.

Аналитическая группа	Катионы, Составляющие группу	Групповой реагент	Характеристика группы
<b>I</b>	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ и др.	Группового реагента нет	Карбонаты, сульфиды растворимы в воде
<b>II</b>	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ и др. <sup>2+</sup>	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Карбонаты не растворимы в воде, сульфиды растворимы в воде
<b>III</b>	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ и др.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Сульфиды не растворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. Карбонаты не растворимы в воде
<b>IV</b>	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ и др. По растворимости хлоридов IV группа делится на две подгруппы $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ - подгруппа серебра $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ - подгруппа меди.	$\text{H}_2\text{S}$ в присутствии $\text{HCl}$ ;	Сульфиды не растворимы в воде и не растворимы в разбавленных кислотах. 1-я подгруппа – хлориды не растворимы в воде; 2-я подгруппа – хлориды растворимы в воде.

Ход анализа смеси катионов всех четырех групп начинают с отделения четвертой группы с последующим ее анализом, затем отделение третьей, второй групп и остается первая группа.

### 3.4. Классификация анионов

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристики группы
<b>I</b>	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ и др.	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде.	Соли бария не растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах, исключение составляет $\text{BaSO}_4$ .
<b>II</b>	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ и др.	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$ .	Соли серебра не растворимы в воде и в $\text{HNO}_3$ .
<b>III</b>	$\text{NO}_3^-$ и др.	Группового реагента нет.	Соли бария и серебра растворимы в воде.

## 4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ХОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ ЧЕТЫРЕХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

- 4.1. Общая характеристика и последовательность хода анализа катионов первой группы.
- 4.2. Общая характеристика и последовательность хода анализа катионов второй группы.
- 4.3. Общая характеристика и последовательность хода анализа катионов третьей группы.
- 4.4. Общая характеристика и последовательность хода анализа катионов четвертой группы.
- 4.5. Биологическое значение катионов четырех аналитических групп.

<b>4.1. I аналитическая группа катионов</b>	<p>К первой аналитической группе относят катионы <math>K^+</math>, <math>Na^+</math>, <math>NH_4^+</math>, <math>Mg^{+2}</math> и некоторые другие. Большинство солей этих ионов хорошо растворимо в воде. Поэтому группового реагента, осаждающего все четыре катиона, нет. При систематическом анализе ионы калия, натрия, магния обнаруживают в последнюю очередь, так как катионы других групп мешают их обнаружению и должны быть удалены. В водных растворах все катионы первой аналитической группы бесцветны.</p> <p>Калий и натрий, относятся к первой группе системы элементов Д.И. Менделеева, их гидроксиды - сильные основания (щёлочи). <math>NH_4^+</math> близок по свойствам к катиону <math>K</math> и образует несколько аналогичных малорастворимых солей. Очень важно, что соли аммония в отличие от солей калия и натрия разлагаются при нагревании и, следовательно, могут быть удалены прокаливанием. Все соли аммония легко гидролизуются, тогда как из солей калия и натрия подвергаются гидролизу только соли слабых кислот (угольной, уксусной и др.)</p> <p>Магний, относящийся ко второй группе периодической системы, во всех соединениях проявляет степень окисления +2 и отличается от остальных катионов первой аналитической группы рядом свойств. Так, гидроксид магния плохо растворим в воде и является довольно слабым основанием. Ион <math>Mg^{+2}</math>, является переходным между катионами первой и второй аналитических групп. Гидрокарбонат магния <math>(MgOH)_2CO_3</math>, подобно карбонатам катионов второй группы, малорастворим в</p>
---	---

	<p>воде. Однако он растворяется в избытке солей аммония и при действии карбонатом аммония в присутствии хлорида аммония не выпадает в осадок. Поэтому ион <math>Mg^{+2}</math> остаётся в растворе с катионами первой группы.</p>
<p><b>Ход анализа катионов I аналитической группы</b></p>	<p>1. Ход анализа начинают <b>с обнаружения иона аммония</b> <del>другим</del> методом реактивом Несслера, т.к. эта реакция является специфической, ей не мешают другие ионы. Кроме того ион <math>NH_4^+</math>, будет мешать обнаружению <math>K^+</math> и <math>Na^+</math> и о его присутствии необходимо знать заранее. Реактив Несслера – смесь <math>K_2[HgJ_4]</math> и <math>KOH</math>, выделяет из раствора солей аммония красно-бурый осадок иодида оксодимеркураммония.</p> $NH_4Cl + 2K_2[HgJ_4] + 4KOH \rightarrow \left[ \begin{array}{c} \diagup \quad Hg \quad \diagdown \\ O \quad \quad \quad NH_2 \\ \diagdown \quad Hg \quad \diagup \end{array} \right] J\downarrow + 7KJ + KCl + 3H_2O$ <p>или в ионной форме:</p> $NH_4^+ + 2[HgJ_4]^{2-} + 4OH^- \rightarrow O \quad NH_2 \quad J\downarrow + 7J^- + 3H_2O$ <p>2. <b>Обнаружение иона магния.</b>  Обнаружению <math>Mg^{2+}</math> другие катионы первой группы не мешают и он тоже обнаруживается дробным методом. Гидрофосфат натрия <math>Na_2HPO_4</math> в присутствии <math>NH_4OH</math> и <math>NH_4Cl</math> с ионом <math>Mg^{2+}</math> образует белый кристаллический осадок фосфата магния аммония.</p> $MgSO_4 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$ <p>или в ионной форме:</p> $Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + H_2O$ <p>3. <b>Удаление иона аммония.</b>  Ион аммония необходимо удалить из исследуемого раствора, т.к. он мешает обнаружению ионов калия и натрия.  Удаление <math>NH_4^+</math> основано на термическом разложении солей аммония с образованием газообразных продуктов.</p> $NH_4Cl \xrightarrow{t} NH_3\uparrow + HCl\uparrow$ <p>4. <b>Обнаружение иона калия.</b>  В центрифугате, не содержащего <math>NH_4^+</math>, гексанитрокобальтат (III) натрия <math>Na_3[Co(NO_2)_6]</math> при взаимодействии с ионом калия в <u>нейтральной</u> или <u>уксуснокислой</u> среде</p>

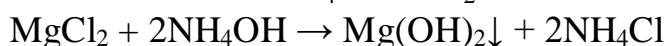
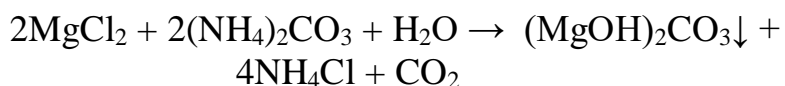
	<p>образует осадок желтого цвета гексанитрокобальтат (III) натрия - калия - <math>K_2Na[Co(NO_2)_6]</math>.</p> $2KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl$ <p>или в ионной форме:</p> $2K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$ <p>Гидротартрат натрия <math>NaHC_4H_4O_6</math> выделяет из <u>нейтрального</u> раствора, содержащего <math>K^+</math>, белый мелкокристаллический осадок гидротартрата калия <math>KHC_4H_4O_6</math></p> $KCl + NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 + NaCl$ <p>или в ионной форме</p> $K^+ + HC_4H_4O_6^- \rightarrow KHC_4H_4O_6\downarrow$ <p><b>5. Удаление иона магния.</b></p> <p>Если в растворе был обнаружен магний, то его необходимо удалить, т.к. он мешает обнаружению натрия. Удаление <math>Mg^{2+}</math> основано на трудной растворимости <math>Mg(OH)_2</math>.</p> <p>При добавлении к центрифугату раствора KOH (но не NaOH !!!) <math>Mg^{2+}</math> осаждается в виде белого аморфного осадка гидроксида магния.</p> $MgCl_2 + 2KOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2KCl$ $Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow$ <p><b>6. Обнаружение иона натрия</b> в центрифугате, который не содержит <math>NH_4^+</math> и <math>Mg^{2+}</math>.</p> <p><u>Гексагидроксостибиат (V) калия</u> <math>K[Sb(OH)_6]</math> осаждает из <u>нейтрального</u> раствора, содержащего <math>Na^+</math>, белый кристаллический осадок гексагидроксостибиата (V) натрия <math>Na[Sb(OH)_6]</math></p> $NaCl + K[Sb(OH)_6] \rightarrow Na[Sb(OH)_6]\downarrow + KCl$ <p>или в ионной форме:</p> $Na^+ + [Sb(OH)_6]^- \rightarrow Na[Sb(OH)_6]\downarrow$
<p><b>4.2. II аналитическая группа катионов</b></p>	<p>Ко второй аналитической группе относятся ионы <math>Ca^{+2}</math>, <math>Sr^{+2}</math>, <math>Ba^{+2}</math>- образующие их металлы расположены во 2 группе периодической системы Д.И. Менделеева, называются щелочноземельными и характеризуются высокой химической активностью, растущей от кальция к барию. Катионы второй аналитической группы бесцветны и водных растворов не окрашивают.</p> <p>Ионы <math>Ca^{+2}</math>, <math>Sr^{+2}</math>, <math>Ba^{+2}</math> (в отличие от катионов первой группы) образуют малорастворимые в воде карбонаты. Поэтому их осаждают действием карбоната аммония <math>(NH_4)_2CO_3</math>, который и является групповым реагентом.</p> <p>Из солей кальция, бария и стронция нерастворимы, кроме того, сульфаты, фосфаты и оксалаты. Однако осаждают катионы второй группы в виде этих солей не-</p>

	целесообразно, так как сульфаты их не растворимы в сильных кислотах и с большим трудом снова переводятся в раствор, а присутствие в смеси ионов $\text{PO}_4^{3-}$ и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ усложняет анализ.
<p><b>Ход анализа катионов II аналитической группы с отделением от I аналитической группы</b></p>	<p>1. <i>Ход анализа начинают с обнаружения иона аммония</i> реактивом Несслера, т.к. эта реакция является специфической. Кроме того, при отделении второй группы катионов мы вводим этот ион с групповым реактивом <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math> и о его присутствии необходимо знать заранее. Реакция <math>\text{NH}_4^+</math> с реактивом Несслера дана в первой группе катионов.</p> <p>2. <i>Групповой реактив. Отделение катионов второй группы от первой</i> в виде труднорастворимых в воде карбонатов при помощи группового реактива <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math>, карбонаты катионов первой группы хорошо растворимы и при этом остаются в растворе.</p> $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \underset{\text{белый}}{\text{CaCO}_3} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$ $\text{BaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \underset{\text{белый}}{\text{BaCO}_3} \downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$ <p>Основное требование при отделении ионов – это полнота отделения.</p> <p>Для достижения полноты отделения катионов 2-ой группы их осаждение ведут при следующих условиях:</p> <p><b>а. В присутствии <math>\text{NH}_4\text{OH}</math></b></p> <p>В водных растворах <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math> сильно гидролизован как соль слабого основания и слабой кислоты:</p> $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$ <p>Ион <math>\text{HCO}_3^-</math> образует с катионами второй группы <math>\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2</math> и <math>\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2</math>, которые растворимы в воде. Полнота осаждения при этом не будет достигнута. Чтобы избежать образование гидрокарбонатов, осаждение катионов второй группы ведут в присутствии <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>, который смещает равновесие гидролиза <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math> влево.</p> <p><b>б. При нагревании раствора до <math>50 \div 70^\circ\text{C}</math>.</b></p> <p>Карбонат аммония <math>(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3</math> в результате разложения содержит карбаминат аммония <math>\text{NH}_2\text{COONH}_4</math>, не дающий осадка с катионами второй группы:</p> $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{NH}_2\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}(-\Delta\text{H})$ <p>При нагревании раствора до <math>50 \div 70^\circ\text{C}</math> равновесие смещается влево.</p>

Кроме того, нагревание способствует превращению аморфного осадка карбонатов в кристаллический, легче отделяемый центрифугированием.

#### **в. При добавлении к раствору $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

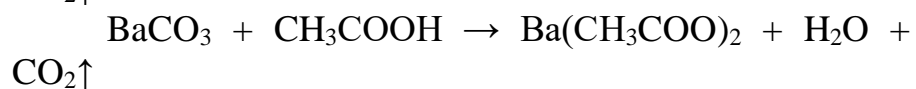
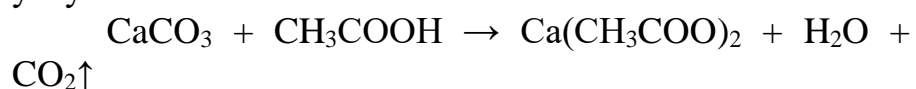
При действии карбоната аммония, в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ , помимо катионов второй группы частично осаждается ион  $\text{Mg}^{2+}$  в виде гидроксида магния и его основной соли:



В хлориде аммония карбонат гидроксомагния и гидроксид магния растворяются и ион  $\text{Mg}^{2+}$  остается в растворе с первой группой катионов.

Итак, катионы 2-ой группы осаждают карбонатом аммония в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , при нагревании до  $50\div 70^\circ\text{C}$ .

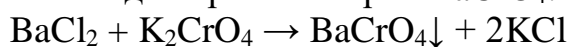
**3. Растворение осадка карбонатов кальция и бария в уксусной кислоте:**



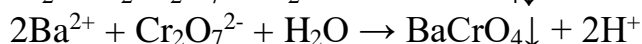
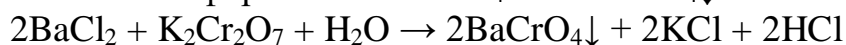
#### **4. Обнаружение иона бария.**

Поскольку барий мешает обнаружению кальция реакцией с оксалатом аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , т.к. образует с этим реактивом белый осадок, то необходимо узнать, присутствует ли он в растворе.

Хромат калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и дихромат (бихромат) калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  образуют с катионом бария желтый кристаллический осадок хромата бария  $\text{BaCrO}_4$ :



или в ионной форме:  $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4\downarrow$



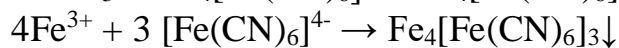
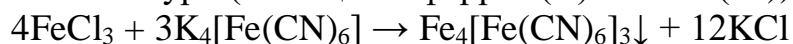
#### **5. Отделение иона бария перед обнаружением кальция.**

Осуществляется добавлением к анализируемому раствору хромата или дихромата калия.  $\text{Ba}^{2+}$  осаждается в виде труднорастворимого хромата (реакции указаны выше), а хромат и дихромат кальция хорошо растворимы и ион кальция остается в растворе.

**6. Обнаружение иона кальция** в растворе (центрифугате), который не содержит катион бария.

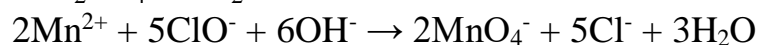
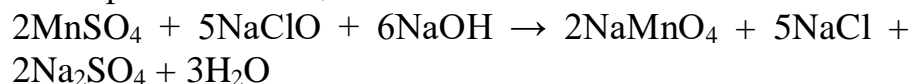
	<p>Оксалат аммония <math>(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4</math> с катионом кальция образует белый кристаллический осадок оксалата кальция <math>\text{CaC}_2\text{O}_4</math>.</p> $\text{CaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$
<p><b>4.3. III аналитическая группа катионов</b></p>	<p>Из общей характеристики катионов III группы следует, что их соли - сульфиды - нерастворимы в воде, но растворяются в разбавленных сильных кислотах, отличаясь тем самым от сульфидов катионов I и II групп.</p> <p>Групповым реактивом на катионы III группы является <b>сульфид аммония</b>, с катионами железа, цинка, марганца образует сульфиды. С катионами хрома, алюминия образует гидроксиды. Образование гидроксидов хрома и алюминия объясняется наличием гидроксид-ионов <math>\text{OH}^-</math>.</p> <p>При обменных реакциях образуются наименее растворимые вещества. В случае катионов <math>\text{Al}^{3+}</math> и <math>\text{Cr}^{3+}</math> наименее растворимы гидроксиды, поэтому они и выпадают из раствора.</p> <p>Из соединений остальных катионов III группы наименьшей растворимостью отличаются сульфиды, поэтому они и выпадают из раствора. Следует иметь в виду, что при осаждении сульфидов очень сильное влияние оказывает концентрация ионов водорода.</p>
<p><b>Ход анализа катионов III аналитической группы от I и II групп</b></p>	<p>1. <i>Ход анализа начинают с обнаружения иона аммония</i> реактивом Несслера, т.к. эта реакция является специфической. Кроме того, при отделении третьей группы катионов мы вводим этот ион с групповым реактивом <math>(\text{NH}_4)_2\text{S}</math> и о его присутствии необходимо знать заранее. Реакция <math>\text{NH}_4^+</math> с реактивом Несслера дана в первой группе катионов.</p> <p>2. <i>Обнаружение иона железа (II).</i></p> <p>Катионы <math>\text{Fe}^{2+}</math>, <math>\text{Fe}^{3+}</math>, <math>\text{Mn}^{2+}</math> имеют специфические реакции, поэтому их обнаруживают в начале хода анализа в отдельных порциях задачи.</p> <p>Реактивом на <math>\text{Fe}^{2+}</math> является гексацианоферрат (III) калия <math>\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]</math>, с <math>\text{Fe}^{2+}</math> он образует темно-синий осадок турнбулевой сини (гексацианоферрат (III) железа (II)):</p> $3\text{FeSO}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$ <p>4. <i>Обнаружение иона железа (III).</i></p> <p>Реактивом на <math>\text{Fe}^{3+}</math> является гексацианоферрат (II) калия</p>

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , с  $\text{Fe}^{3+}$  он образует темно-синий осадок берлинской лазури (гексацианоферрат (II) железа (III)):



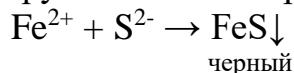
#### 5. Обнаружение иона марганца (II).

Реактивом на  $\text{Mn}^{2+}$  служит щелочной раствор гипохлорита натрия  $\text{NaClO}$ . С  $\text{Mn}^{2+}$  он образует перманганат натрия  $\text{NaMnO}_4$ , который окрашивает раствор в малиново-фиолетовый цвет:

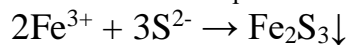


#### 6. Отделение катионов третьей группы от катионов второй и первой групп.

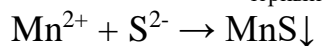
При действии группового реактива  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и нагревании, катионы 3-й группы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  осаждаются в виде сульфидов, а  $\text{Al}^{3+}$  в виде гидроксида, т.к. произведение растворимости  $\text{Al}(\text{OH})_3$  будет достигнуто раньше, чем произведение растворимости сульфида алюминия. Катионы 1-й и 2-й групп остаются при этом в растворе.



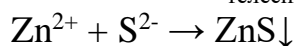
черный



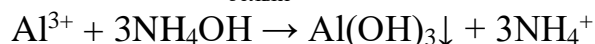
черный



телесный



белый



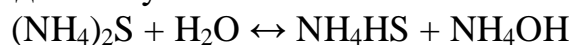
белый

Для достижения полноты отделения катионов 3-й группы их осаждение ведут при следующих условиях:

##### а) В присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Сульфиды и гидроксиды катионов 3-й группы растворимы в сильных кислотах, которые образуются в результате гидролиза растворимых солей данных катионов. Гидроксид аммония добавляют для нейтрализации этих кислот.

Кроме того,  $\text{NH}_4\text{OH}$  добавляют для подавления гидролиза группового реактива, в результате которого образуется гидросульфид – ион, а гидросульфиды катионов 3-й группы растворимы в воде и полнота осаждения не будет достигнута.



##### б) В присутствии $\text{NH}_4\text{Cl}$ и нагревании раство-

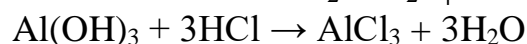
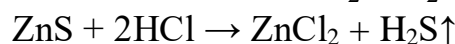
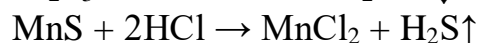
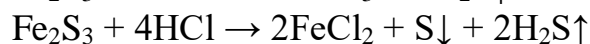
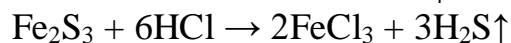
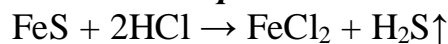
**ра.**

Сульфиды некоторых катионов 3-й группы легко переходят в коллоидное состояние и остаются в растворе. Чтобы предупредить это нежелательное явление, осаждение ведут из горячего раствора в присутствии электролита – коагулятора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Хлорид аммония прибавляют еще и для того, чтобы после введения  $\text{NH}_4\text{OH}$  из раствора не выпал осадок  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

**в) Свежеприготовленные реактивы  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$**

Данные реактивы, поглощая  $\text{CO}_2$ , из воздуха, частично превращаются в карбонат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . При этом вместе с 3-й группой будут осаждаться катионы 2-й группы.

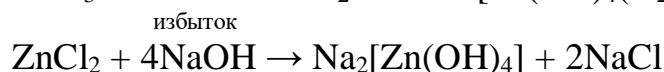
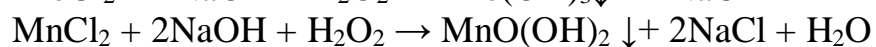
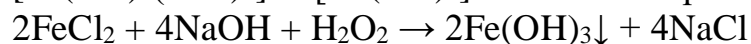
**7. Растворение осадка катионов 3-й группы в  $\text{HCl}$ :**



**8. Отделение  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  от  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в полученном солянокислом растворе.**

Отделение основано на амфотерном характере гидроксидов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , которые растворяются в избытке щелочи.

При добавлении щелочи и пероксида водорода к солянокислому раствору гидроксиды железа и марганца выпадают в осадок, а алюминий и цинк в виде  $[\text{Al}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  и  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  остаются в растворе:



Осадок отделяют и отбрасывают, а в центрифугате открывают  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$

**9. Обнаружение иона алюминия.**

Сначала действием  $\text{HCl}$  разрушаем комплексный ион и получаем ион  $\text{Al}^{3+}$



$\text{NH}_4\text{OH}$  в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с  $\text{Al}^{3+}$  образует белый хлопьевидный осадок  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Гидроксид цинка  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  в осадок не выпадает, т.к. он растворяется в

	<p>избытке <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> и солях аммония.</p> $\text{AlCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ $\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4^+$ $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ <p><b>8. Обнаружение иона цинка.</b></p> <p>Действием <math>\text{HCl}</math> разрушаем комплексный ион <math>[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}</math> и получаем ион <math>\text{Zn}^{2+}</math>.</p> <p>Гексацианоферрат (II) калия <math>\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]</math> с ионом <math>\text{Zn}^{2+}</math> образует белый кристаллический осадок двойной соли <math>\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2</math></p> $3\text{ZnCl}_2 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow + 6\text{KCl}$
<p><b>4.4. IV аналитическая группа катионов</b></p>	<p>В четвертую группу входят катионы <math>\text{Ag}^+</math>, <math>\text{Pb}^{2+}</math>, <math>\text{Hg}_2^{2+}</math>, <math>\text{Cu}^{2+}</math>, <math>\text{Hg}^{2+}</math> и др. От катионов 3-й группы они отличаются нерастворимостью сульфидов в разбавленных сильных кислотах.</p> <p>У сульфидов катионов 4-й группы значения произведения растворимости (ПР) настолько малы, что превышаются не только при действии сульфидом аммония, но и при пропускании сероводорода, дающего гораздо меньше сульфид – ионов. Превышаются значения ПР сульфидов 4-й группы даже в присутствии сильных кислот, подавляющих диссоциацию сероводородной кислоты.</p> <p>Катионы 4-й группы по растворимости хлоридов делятся на две подгруппы.</p> <p><u>В подгруппу серебра входят <math>\text{Ag}^+</math>, <math>\text{Hg}_2^{2+}</math> и <math>\text{Pb}^{2+}</math>, дающие с хлороводородной кислотой мало растворимые в воде хлориды.</u> <u>К подгруппе меди относятся <math>\text{Cu}^{2+}</math>, <math>\text{Hg}^{2+}</math>, хлориды которых растворимы в воде.</u></p> $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \underset{\text{белый}}{\text{AgCl}}\downarrow + \text{HNO}_3$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \underset{\text{белый}}{\text{PbCl}_2}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \underset{\text{белый}}{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ <p>Мало растворимы в воде также гидроксиды, фосфаты и карбонаты катионов 4-й группы.</p> <p><b>Групповым реактивом 4-й группы служит сероводород в кислой среде (<math>\text{HCl}</math>).</b> Катионы 3-й группы при этом не осаждаются.</p> $2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \underset{\text{черный}}{\text{Ag}_2\text{S}}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \underset{\text{черный}}{\text{PbS}}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \underset{\text{черный}}{\text{Hg}_2\text{S}}\downarrow + 2\text{HNO}_3$

	$\text{Hg}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS} + \text{Hg}$ $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS}\downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$ <p style="text-align: center;">черный</p> $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HgS}\downarrow + 2\text{HNO}_3$ <p style="text-align: center;">черный</p>
<p><b>Ход анализа катионов IV аналитической группы</b></p>	<p>В водных растворах <math>\text{Ag}^+</math> бесцветен.</p> <p>1. <u>Едкие щелочи</u> образуют с ионом <math>\text{Ag}^+</math> бурый осадок <math>\text{Ag}_2\text{O}</math>, который образуется вследствие распада получающегося первоначально неустойчивого гидроксида серебра:</p> $\text{AgNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{AgOH}\downarrow + \text{NaNO}_3$ $2\text{AgOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p>Осадок растворим в <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> с образованием комплексного соединения гидроксид диамминсеребра:</p> $\text{Ag}_2\text{O} + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p>Реакцию проводят в присутствии <math>\text{NH}_4\text{Cl}</math></p> <p>2. Хромат калия <math>\text{K}_2\text{CrO}_4</math> образует с ионом серебра кирпично-красного цвета осадок <math>\text{Ag}_2\text{CrO}_4</math>:</p> $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$ <p>3. Растворы хлоридов, бромидов, иодидов (ионы <math>\text{Cl}^-</math>, <math>\text{Br}^-</math>, <math>\text{I}^-</math>) образуют с <math>\text{Ag}^+</math> осадки: белый <math>\text{AgCl}\downarrow</math>, бледно-желтые <math>\text{AgBr}\downarrow</math> и <math>\text{AgI}\downarrow</math>:</p> $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$ $\text{AgNO}_3 + \text{NaBr} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgBr}\downarrow$ $\text{AgNO}_3 + \text{NaI} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgI}\downarrow$ <p><b><u>Реакции катиона <math>\text{Pb}^{2+}</math></u></b></p> <p>В водных растворах <math>\text{Pb}^{2+}</math> бесцветен.</p> <p>1. Едкие щелочи и <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> образуют с <math>\text{Pb}^{2+}</math> белый осадок гидроксида свинца (II) <math>\text{Pb}(\text{OH})_2</math>, который растворим в избытке щелочи, т.к. обладает амфотерными свойствами:</p> $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaNO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PbO}_2$ $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">плюмбит натрия</p> <p>2. Серная кислота и растворимые сульфаты (ион <math>\text{SO}_4^{2-}</math>) осаждают <math>\text{Pb}^{2+}</math> в виде белого осадка <math>\text{PbSO}_4\downarrow</math></p> $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4\downarrow + 2\text{HNO}_3$ <p>3. Хромат калия <math>\text{K}_2\text{CrO}_4</math> и бихромат калия <math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math> образуют с <math>\text{Pb}^{2+}</math> хромат свинца – осадок желтого цвета:</p> $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$ $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{PbCrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3 + 2\text{HNO}_3$

t

4. Иодид калия KJ с  $Pb^{2+}$  образует желтый осадок  $PbJ_2$ :  

$$Pb(NO_3)_2 + 2KJ \rightarrow PbJ_2\downarrow + 2KNO_3$$

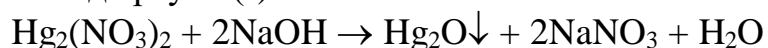
### Реакции катионов ртути.

В водных растворах ионы ртути бесцветны. Соли ртути ядовиты! Работать с ними осторожно.

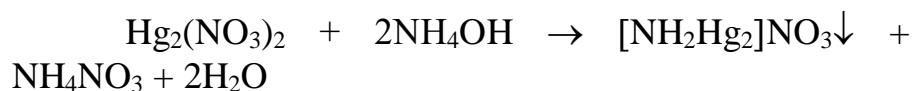
Различают соединения двухвалентной ртути  $Hg^{2+}$  и соединения, в которых ртуть электрохимически одновалентна –  $Hg_2^{2+}$ .

### Реакции катионов $Hg_2^{2+}$

1. Щелочи выделяют из растворов солей  $Hg_2^{2+}$  черный осадок оксида ртути (I):



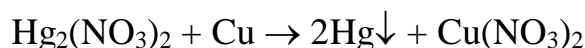
2.  $NH_4OH$  с  $Hg_2^{2+}$  образует белый осадок комплексной соли:



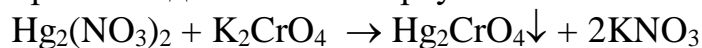
Осадок легко разлагается с выделением черной свободной ртути:



3. Восстановление  $Hg_2^{2+}$  до металлической ртути более активными металлами:

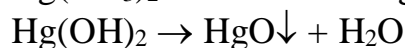
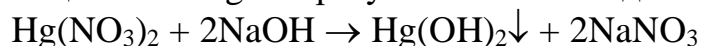


4. Хромат калия  $K_2CrO_4$  осаждает  $Hg_2^{2+}$  в виде красного осадка хромата одновалентной ртути:

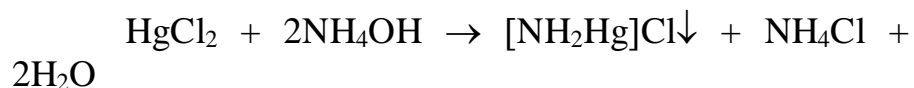


### Реакции $Hg^{2+}$

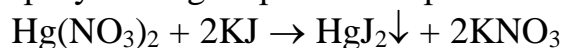
1. Едкие щелочи с  $Hg^{2+}$  образуют желтый осадок  $HgO$ :



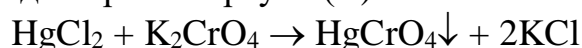
2.  $NH_4OH$  осаждает  $Hg^{2+}$  в виде белого осадка комплексной соли:



3. KJ образует с  $Hg^{2+}$  оранжево-красный осадок  $HgJ_2$ :



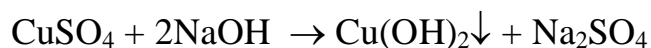
4. Хромат калия  $K_2CrO_4$  образует с катионом  $Hg^{2+}$  желтый осадок хромата ртути (II):



### Реакции катиона $Cu^{2+}$

Растворы солей меди голубого или зеленого цвета.

1. Едкие щелочи образуют с  $Cu^{2+}$  голубой осадок  $Cu(OH)_2$ , чернеющий при нагревании вследствие превращения в  $CuO$ :



	$\text{Cu(OH)}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ <p>2. <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> с <math>\text{Cu}^{2+}</math> реагирует следующим образом:</p> <p>а) при недостатке <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> образуется осадок основной соли зеленого цвета</p> $2\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{CuOH})_2\text{SO}_4 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ <p>б) избыток <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> переводит основной сульфат меди в комплексную соль – сульфат тетрааммин-меди (II), сообщаящий раствору интенсивно синий цвет:</p> $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$
<p><b>4.5. Биологическое значение катионов четырех аналитических групп</b></p>	<p><b>Катионы первой аналитической группы</b> играют большую роль в биохимических и агрохимических процессах. Они могут содержаться в почвах как подвижном, то есть доступном для усвоения растениями, так и в связанном состоянии. В водной вытяжке из почвы катионы калия, натрия, аммония и магния обычно присутствуют в виде легко растворимых солей (хлоридов, сульфатов, нитратов, карбонатов и т.д.) Значительное содержание солей натрия характерно для засоленных почв. Наиболее вреден для растений в почве гидрокарбонат натрия, присутствие которого даже в небольших количествах вызывает их гибель. Ионы калия и аммония необходимы для минерального питания растений. Магний содержится в зелёном пигменте хлорофилле. Катионы перовой группы входят в состав важнейших минеральных удобрений. Калий вносят в почву в виде калийной селитры, сульфата, хлорида и других его солей. Ион аммония содержится в аммонийной селитре, сульфате и хлориде аммония, в аммофосе <math>\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{PO}_4</math> и диаммофосе. Натрий является составной частью чилийской селитры <math>\text{NaNO}_3</math>. магний входит в состав доломита <math>\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3</math>, который применяют как известковое и магниальное удобрение.</p> <p>Поскольку аммиак и соли аммония образуются при гниении белка, наличие их в природных водах служит признаком загрязнённости. Контролируя качество воды, делают пробы на присутствие катиона аммония и некоторых других ионов.</p> <p>В природе щелочные металлы в свободном виде не встречаются, натрий и калий входят в состав различных соединений. Наиболее важным является соединение натрия с хлором <math>\text{NaCl}</math>, которое образует залежи каменной соли (Донбасс, Соликамск, Соль-Илецк и др.) Хлорид натрия содержится также в морской воде и соля-</p>

ных источниках. Обычно верхние слои залежей содержат калийные соли. Они имеются в морской воде, однако в значительно меньших количествах, чем соли натрия. Самые большие в мире запасы калийных солей находятся на Урале в районе Соликамска (минералы сильвинит  $\text{NaCl} \cdot \text{KCl} \cdot \text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Разведаны и эксплуатируются крупные залежи калийных солей в Белоруси (г.Солигорск).

Натрий и калий относятся к числу распространенных элементов. Содержание натрия в земной коре составляет 2,64%, калия - 2,6%.

Натрий образует соли со всеми кислотами. Почти все его соли растворимы в воде. Важнейшие из них - хлорид натрия (поваренная соль), сода и сульфат натрия.

Хлорид натрия  $\text{NaCl}$  - необходимая приправа к пище, используется для консервирования пищевых продуктов, а также служит сырьем для получения гидроксида натрия, хлора, соляной кислоты, соды и др.

Сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  применяется в производстве соды и стекла. Из водных растворов кристаллизуется десятиводный гидрат  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , называемый глауберовой солью. Глауберова соль применяется в медицине как слабительное. Соли натрия (ионы натрия) окрашивают пламя горелки в желтый цвет. Это очень чувствительный метод для обнаружения натрия в соединениях.

Калийные соли используют главным образом как калийные удобрения. Соли калия (ионы калия) окрашивают пламя горелки в фиолетовый цвет. Однако в присутствии даже ничтожных количеств соединений натрия фиолетовый цвет маскируется желтым. В этом случае его можно заметить через синее стекло, поглощающее желтые лучи.

Живая материя содержит сотые доли процента магния, но эти доли процента исключительно важны. Магний входит в состав хлорофилла -зелёного пигмента растений, первичного приёмника солнечной энергии. С поглощения света хлорофиллом начинается один из важнейших природных процессов - фотосинтез. Его продуктами является и основная растительная масса, и кислород. Без магния нет хлорофилла, а без хлорофилла была бы невозможна жизнь на нашей планете.

### **Катионы второй аналитической группы**

Ионы кальция широко распространены в природе, имеют большое агробиологическое значение.

Почва обладает обменной поглотительной способностью, под которой понимают свойство обменивать катионы, содержащиеся в твердой фазе, на эквивалентное количество ионов раствора. На поверхности почвенных частиц преобладает обменный кальций, от количества которого в большой степени зависят структура, водно-воздушный режим и другие свойства почвы. В отличие от плодородных кислые почвы содержат много водорода, солонцеватые почвы - обменного натрия, улучшение этих почв достигается внесением соединений кальция. Например, в сильнокислые почвы вносят известняк, нейтрализующий почвенные кислоты, а в солонцеватые - гипс.

Многие соединения кальция используют как минеральные удобрения. Он входит в состав фосфоритной муки  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , апатитового концентрата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , суперфосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{CaSO}_4$ , преципитата  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , цианамиды кальция  $\text{CaCN}_2$  и кальциевой селитры.

Ионы бария весьма ядовиты. Хлорид и карбонат бария используют в с/х как яды.

Ион кальция обнаруживают, анализируя почвы, удобрения и природные воды, а бария - для распознавания ядохимикатов.

Кальций непосредственно участвует в самых сложных процессах, например таких, как свертывание крови, поддержание необходимого равновесия между возбуждением и торможением коры головного мозга, расщепление резервного полисахарида - гликогена, поддержание должного кислотно-щелочного равновесия внутри организма и нормальной проницаемости стенок кровеносных сосудов. Кроме того, длительный недостаток кальция в пище неблагоприятно сказывается на возбудимости сердечной мышцы и ритме сокращений сердца. Рацион взрослого человека должен содержать от 0,8 до 1 г кальция.

Тяжелый шпат,  $\text{BaSO}_4$ , был первым известным соединением бария. Его открыл в начале XVII в. итальянский алхимик Касциароло. Он же установил, что этот минерал после сильного нагревания установил светится в темноте красным светом и дал ему название «ляпис соларис» (солнечный камень).

Оксид бария  $\text{BaO}$  открыл в 1774 г. Шееле. Он назвал ее «тяжелой землей». В 1797 г., прокаливая нитрат бария, Вокелен получил: оксид бария. Карбонат бария был от-

крыт в 1783 г. в Шотландии, и назван «витеритом». Металлический барий впервые получил Дэви в 1808 г. Название, «барий» происходит от слова «барис» (тяжелый).

В природе барий встречается в виде соединений (сульфатов, карбонатов, силикатов, алюмосиликатов и т.д.) в различных минералах. Содержание бария в земной коре 0,05 вес. % — больше, чем содержание стронция.

Металлический барий применяется для металлотермического восстановления америция и кюрия, в антифрикционных сплавах на основе свинца, а также в вакуумной технике. Сплавы свинец — барий вытесняют полиграфические сплавы свинец — сурьма.

### **Катионы третьей аналитической группы**

Алюминий легко переходит в кровь и накапливается в головном мозге, костях, клетках эритроидного ростка. Поражение ЦНС проявляется недомоганием, снижением памяти, астерикусом, деменцией, подергиваниями мышц, эпилептическими припадками; возможен летальный исход.

Другие симптомы включают остеомалацию, не поддающуюся лечению препаратами витамина D, переломы, миалгию, слабость, анемию.

Подтверждением диагноза служит повышение концентрации алюминия в крови после введения дефероксамина.

Отравление алюминием лучше всего описано при диализной деменции, возникающей при высокой концентрации алюминия в растворе для гемодиализа. Развивается нарастающая энцефалопатия со спутанностью сознания, снижением памяти, возбуждением, которые сменяются сонливостью и сопором. Характерны внезапные остановки речи и миоклонии, выраженные генерализованные изменения на ЭЭГ. Смертность высока. Характерных патологоанатомических находок нет, но содержание алюминия в мозге повышено.

Алюминий является постоянной составной частью клеток и тканей организма. В среднем его содержание в теле человека составляет 70 - 190 мг%, в цельной крови - 0,5 - 0,7 мг/л, в плазме - 85,24 моль/л.

В основном алюминий поступает в организм человека с растительной пищей, незначительные количества вдыхаются с естественной пылью и промышленными выбросами. Всасывание его зависит от присутствия в пище ионов фтора, что делает алюминий более растворимым.

мым.

Больше всего алюминия содержится в легких, печени, костях, головном мозге. Выводится он через желудочно-кишечный тракт. В малых концентрациях алюминий участвует в реакциях образования фосфатных и белковых комплексов, а также в построении эпителиальной и соединительной ткани, в процессах регенерации костной ткани, воздействуют на активность пищеварительных желез и ферментов.

Железо играет важную роль в жизни практически всех организмов, за исключением некоторых бактерий.

В организме животных железо (в очень малых количествах, в среднем около 0,02 %) входит в состав множества ферментов и белков, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях, главным образом в процессе дыхания.

Обычно железо входит в ферменты в виде комплекса, называемого гемом. В частности, этот комплекс присутствует в гемоглобине — важнейшем белке, обеспечивающем транспорт кислорода с кровью ко всем органам человека и животных. И именно он окрашивает кровь в характерный красный цвет.

Комплексы железа, отличные от гема, встречаются, например, в ферменте метан-монооксигеназе, окисляющем метан в метанол, в важном ферменте рибонуклеотид-редуктазе, который участвует в синтезе ДНК.

Неорганическое железо встречается в некоторых бактериях, иногда используется ими для связывания азота воздуха.

Потребность человека в железе на 1 кг веса следующая: дети - 0,6 мг, взрослые - 0,1 мг, беременные женщины - 0,3 мг железа в сутки. У женщин потребность несколько выше, чем у мужчин. Как правило, железа, поступающего с пищей, вполне достаточно, но в некоторых специальных случаях (анемия, а также при донорстве крови) необходимо применять железосодержащие препараты и пищевые добавки (Гематоген, Ферроплекс).

Избыточная доза железа (200 мг и выше) может оказывать токсическое действие. Передозировка железа угнетает антиоксидатную систему организма, поэтому употреблять препараты железа здоровым людям не рекомендуется.

Марганец активирует многие ферменты и входит в состав некоторых из них.

У животных дефицит марганца проявляется поражени-

ем костей, поражением ЦНС и поражением половых желез. У человека это состояние встречается редко и сопровождается удлинением ПВ, не поддающимся коррекции витамином К.

В сыворотке марганец связан с белком-переносчиком. Выводится с желчью и панкреатическим соком. Концентрация марганца в сыворотке повышается при инфаркте миокарда и снижается при эпилептических припадках у детей. У горняков, которые в течение длительного времени вдыхают пыль, содержащую марганец, развиваются астения, снижение аппетита, апатия, головная боль, импотенция, болезненные мышечные спазмы в ногах, расстройства речи, а иногда и более тяжелые нарушения.

Относительно большое содержание марганца в бобовых, хлебопродуктах, орехах, печени, овощах, меньше - в рыбе, молоке, продуктах моря.

Чрезвычайно богаты марганцем кофе и чай. Так чашка свежесваренного чая содержит около 1,3 мг марганца.

Недостаточность марганца в организме человека впервые описана в 1974 г. При исключении из рациона марганца отмечается: резкая потеря в весе, тошнота, рвота, изменение цвета волос. Может развиваться остеопороз, замедление срастания костей при переломах. Дефицит марганца выявляется в период беременности, отмечается при различных формах анемии.

#### **Катионы четвертой аналитической группы**

Медь участвует в фиксации молекулярного азота (в процессе фотосинтеза), в восстановлении нитратов и других важных реакциях азотистого обмена у растений. Она оказывает большое влияние на структуру и функции нуклеиновых кислот, что связано с тем, что медь - сильный комплексообразователь.

При недостатке усваиваемых форм меди в почвах сельскохозяйственные культуры дают низкий и неполноценный по качеству урожай. Резко выраженный её недостаток ведёт к заболеванию растений. Такие болезни растений, как «болезнь обработки», пустозёрность злаков и некоторые другие вызываются острым дефицитом меди.

Медь, кроме участия в кроветворении, необходимо для нормального течения многих физиологических процессов - пигментации и керотинизации шерсти, формирование миелина, остеогенеза, воспроизводительные функции и др. В организме взрослого здорового чело-

века весом 70 кг содержится около 150-200 мг меди. Основное количество её приходится на мышечную ткань, скелет и кожу в связи с их относительно большой массой. Медь содержится в тканевых жидкостях, кровяной сыворотки (у мужчин меньше, чем женщин) и выделениях организма.

Медь для человека является незаменимым микроэлементом. Человек постоянно подвергается действию болезнетворных факторов внешней среды (проникающая радиация, электромагнитное поле, ультразвуковые волны, вредные химические соединения и микроорганизмы).

В синтезе белково-липидного комплекса, из которого состоит миелин, также участвует медь.

Перенос кислорода осуществляют красные кровяные тельца - эритроциты, с помощью железосодержащего пигмента - гемоглобина. От того, сколько в крови гемоглобина зависит, сколько кислорода смогут перенести эритроциты. Считается, что чем выше в крови процент содержания гемоглобина, тем сильнее иммунный ответ. Образование гемоглобина совершенно невозможно без ионов меди. Поэтому одна из ее основных функций - **кровообразование**.

Установлено, что дефицит меди снижает антимикробную активность фагоцитов. Ослабленный фагоцит, «проглотив» микроб, вместо того чтобы переварить его, сам может стать жертвой, послужить источником питания и тем способствовать размножению бактерий.

Но, если бактерии уничтожены, иммунocyты начинают очистку от токсинов и «останков» своих и чужих клеток. Воспалительные процессы стихают, наступает выздоровление. В этом случае говорят о **противовоспалительном** значении меди.

Многие заболевания, как у детей, так и у взрослых сопровождаются выраженным дефицитом меди. Тяжелые формы анемии у детей - проявление сочетанной недостаточности меди и железа. При лейкозах, в основе которых лежат злокачественные превращения кроветворных клеток, организм человека теряет способность нормально включать медь в обмен веществ.

Свинец входит в состав более 200 минералов, в большинстве из них он является примесью и только 3 минерала образуют промышленные запасы: галенит  $PbS$ , англезит  $Pb_8O_4$ , церуссит  $PbCO_3$ . Свинец находится в

составе таких почвообразующих минералах, как калиевые полевые шпаты. В осадочных породах основная масса свинца сосредоточена в глиняной фракции.

В речных водах свинец содержится в растворенном виде и во взвешенном веществе. В различных реках может преобладать как растворенная, так и взвешенная форма свинца.

Свинец из атмосферы поступает на поверхность Земли в двух основных формах: водорастворимой и твердой, последняя в виде атмосферной пыли различного размера.

Источники поступления свинца в атмосфере делятся на 2 группы: поступление в результате естественных природных производств (извержения вулканов, с поверхности морей и океанов) и в результате антропогенных производств (выбросы металлургических комбинатов, выбросы любых промышленных предприятий).

При выплавке свинца на каждую тонну получаемого металла в окружающую среду выбрасывалось до 25 кг. В целом такой ежегодный выброс составляет около 50 тыс. т. свинца.

Свинец - давно известен своим токсичным действием на организм человека. Отравление свинцом проявляется неспецифическими симптомами: вначале повышенная возбудимость и бессонница, позже утомляемость и депрессия. Более поздние симптомы заключаются в расстройстве функции нервной системы и в поражении головного мозга. Свинец, также как и другие тяжелые металлы, кадмий, ртуть, отрицательно влияет на глазную сетчатку и ухудшает зрение.

Ртуть и ее соединения очень ядовиты. Ртуть входит в десятку наиболее опасных ядов. Особенно опасны соединения со связью С-Hg, а любое соединение ртути, попадающее в организм, обретает такие связи. Кроме того ртуть образует прочные связи с серой, связывает белки и они утрачивают свою биологическую роль. Попадая в организм она не выводится из него, а постоянно накапливается, поэтому возможны хронические отравления.

Металлическая ртуть - используется для изготовления катодов при электрохимическом получении едких щелочей и хлора. В производстве люминесцентных ламп, термометров, барометров, манометров и других измерительных приборов.

Сулема - применяется для дезинфекции и для

протравливания семян, используется в медицине. Фульминат ртути (II)- взрывчатое вещество, используется в капсулах патронов и снарядов в качестве детонаторов.

Соли ртути (II) - используют в качестве катализаторов в органическом синтезе.

Важность наличия серебра в организме и, в частности, в форменных элементах крови, иллюстрируется тем обстоятельством, что в одном эритроците содержатся близкие количества атомов кобальта и серебра, что свидетельствует о том, что Ag не является случайным микроэлементом. Хотя биологическая роль серебра формально неизвестна, некоторые данные позволяют предположить, что эта роль заключается, прежде всего, в поддержании стабильности геномов соматических клеток. Известно, что серебро связывается с азотистыми основаниями ДНК, вследствие чего снижается жизнеспособность бактерий. Вероятно, сходно воздействие Ag и на геномы вирусов. По-видимому, мощное препятствующее делению клеток действие является общим свойством серебра, что, в частности, следует из того, что оно подавляет рост хлореллы.

Обнаружено положительное влияние серебра на улучшение иммунитета, что связано с усилением обмена веществ.

К 1910 году коллоидное серебро использовалось для лечения инфекционных заболеваний и септических осложнений. Среди них: брюшной тиф, паратиф, скарлатина, лепра, менингит, сифилитические раны, гонорея, мягкий шанкр, эндометрит, цистит, простатит, пневмония, эндокардит, фурункулез, трахома, кератит, конъюнктивит, гингивит, стоматит.

А также, для лечения заболеваний хирургического профиля, требующих подавления патогенной микрофлоры в зоне раневой поверхности: абсцессы, аппендицит, мастит, нагноение придаточных пазух полости носа, нагноение.

## 5. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА И ХОД АНАЛИЗА АНИОНОВ ТРЕХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП

5.1. Общая характеристика трех аналитических групп анионов.

5.2. Последовательность хода анализа смеси анионов трех групп с указанием химических реакций.

5.3. Биологическое значение анионов трех аналитических групп.

### 5.1. Общая характеристика трех аналитических групп анионов

Общепринятой классификации анионов не существует. В разработанных на кафедре химии методических указаниях принято деление анионов на три аналитических группы по растворимости солей бария и серебра.

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в отдельных порциях исследуемого раствора.

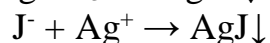
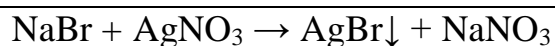
К 1-й аналитической группе анионов относят сульфат-ион, карбонат-ион, фосфат-ион, силикат-ион, борат-ионы, сульфат-ион и тиосульфат-ион. С катионом бария они образуют соли, мало растворимые в воде, но легко растворяющиеся в разбавленных минеральных кислотах (за исключением сульфата бария). Поэтому групповой реагент — хлорид бария осаждает анионы 1-й группы только в нейтральной (или слабощелочной) среде.

Соли серебра анионов 1-й группы растворяются в разбавленной азотной кислоте, а некоторые — даже в воде.

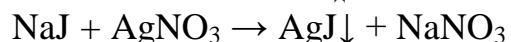
2-я группа объединяет хлорид-ион  $Cl^-$ , бромид-ион  $Br^-$ , иодид-ион  $I^-$ , сульфид-ион  $S^{2-}$  и некоторые другие анионы, серебряные соли которые не растворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте.

Реагент на 2-ю группу анионов — нитрат серебра  $Ag$  в присутствии разбавленной азотной кислоты. Бариевые

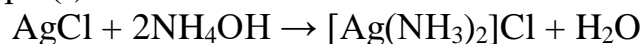
	<p>соли этих анионов растворимы в воде.</p> <p>К 3-й группе анионов относят нитрат-ион <math>\text{NO}_3^-</math>, нитрит-ион <math>\text{NO}_2^-</math> и др. Соли этих анионов, в том числе бария и серебра, хорошо растворимы в воде. Группового реагента на анионы 3-й группы нет.</p>
<p><b>5.2. Ход анализа трех аналитических групп анионов</b></p>	<p><b>1. Обнаружение сульфат-иона.</b></p> <p>Хлорид бария <math>\text{BaCl}_2</math> в нейтральной или слабощелочной среде осаждает анионы 1-й группы в виде труднорастворимых солей бария:</p> $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$ <p style="text-align: center;">белый</p> $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaCl}$ <p style="text-align: center;">белый</p> $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{BaHPO}_4 \downarrow$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaHPO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$ <p style="text-align: center;">белый</p> <p>В присутствии щелочей или <math>\text{NH}_4\text{OH}</math>, переводящих ион <math>\text{HPO}_4^{2-}</math> в <math>\text{PO}_4^{3-}</math>, получается средняя соль:</p> $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} + 3\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 4\text{NaCl} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Осадки <math>\text{BaCO}_3</math>, <math>\text{BaHPO}_4</math>, <math>\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2</math> растворяются в <math>\text{HCl}</math>, а осадок <math>\text{BaSO}_4</math> не растворяется. На этом основано обнаружение <math>\text{SO}_4^{2-}</math> в присутствии <math>\text{CO}_3^{2-}</math>, <math>\text{PO}_4^{3-}</math>.</p> <p><b>2. Обнаружение карбонат-иона.</b></p> <p>Кислоты (<math>\text{HCl}</math>, <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>) разлагают карбонаты с выделением оксида углерода (IV):</p> $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ <p><b>3. Обнаружение фосфат-иона.</b></p> <p>Магнезиальная смесь (<math>\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}</math>) выделяет из растворов гидрофосфата натрия и фосфата натрия белый кристаллический осадок фосфата магния – аммония:</p> $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HPO}_4^{2-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ <p><b>4. Обнаружение хлорид-иона.</b></p> <p>Нитрат серебра образует с анионами 2-й группы галогениды серебра, которые не растворимы в воде и разбавленной азотной кислоте:</p> $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ <p style="text-align: center;">белый творожистый осадок</p> $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ $\text{Br}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$ <p style="text-align: center;">желтоватый осадок</p>



бледно-желтый творожистый  
осадок

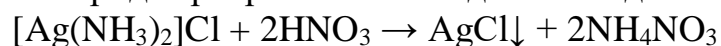


При добавлении к осадку анионов 2-ой группы  $\text{NH}_4\text{OH}$  (реактив для растворения  $\text{AgCl}$ ) осадок  $\text{AgCl}$  растворяется с образованием хлорида диаммин-серебра (I).



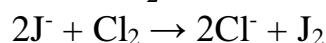
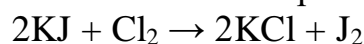
Осадки  $\text{AgJ}$ ,  $\text{AgBr}$  не растворяются, но  $\text{AgBr}$  растворяется в избытке  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

К раствору (центрифугату), содержащему  $\text{Cl}^-$  прибавляют  $\text{HNO}_3$ , комплексный ион  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  разрушается в результате образования более прочного катиона  $\text{NH}_4^+$  и хлорид серебра снова выпадает в осадок:



### **5. Обнаружение иодид - иона и бромид - иона в одной пробирке.**

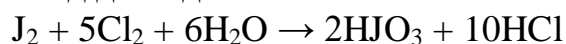
При одновременном присутствии  $\text{J}^-$  и  $\text{Br}^-$  хлорная вода сначала окисляет  $\text{J}^-$  с образованием свободного йода:



$\text{J}_2$  трудно растворим в воде, но хорошо растворим в бензоле ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), четыреххлористом углероде ( $\text{CCl}_4$ ). При этом органический растворитель окрашивается в фиолетовый цвет.

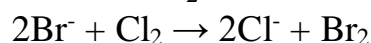
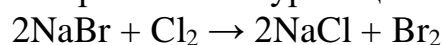
Реакцию проводят в растворе, подкисленном 2Н. серной кислотой, т.к. в щелочной среде окраска йода обесцвечивается.

При дальнейшем прибавлении к исследуемому раствору хлорной воды, ее избыток окисляет получившийся йод до иодноватой кислоты:



Фиолетовая окраска органического растворителя в результате этого процесса обесцвечивается.

После этого хлорная вода содержится в необходимом количестве для окисления  $\text{Br}^-$  с выделением свободного брома, окрашивающего слой органического растворителя в красновато-бурый цвет:



### **6. Обнаружение нитрат-иона.**

Дифениламин ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>NH окисляется ионом  $\text{NO}_3^-$  до продукта, имеющего темно-синюю окраску.

### 5.3. Биологическое значение анионов трех аналитических групп

Обнаружение анионов 1-й группы имеет большое практическое значение, соединения их широко применяют в сельском хозяйстве. Некоторые сульфаты, например  $K_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ , входят в состав минеральных удобрений, гипс  $CaSO_4+2H_2O$  вносят в почвы для снижения их засоленности, а купоросы  $CaSO_4+5H_2O$  и  $FeSO_4+7H_2O$  используют как С/Х яды. Кол-во ионов  $SO_4^{2-}$  приходится определять в водных вытяжках из почвы и в природных водах. Питьевая вода должна содержать не более 60 мг сульфатов в 1 л.

Из карбоната в почвах преобладает  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  карбонаты же щелочных металлов присутствуют в незначительных количествах. От содержания  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$  в почве зависит её обменная поглотительная способность;  $CaCO_3$  и доломит  $CaCO_3+MgCO_3$  применяют для нейтрализации (известкования) сильнокислых почв.

Почвы содержат также фосфаты в связанном и отчасти в подвижном, доступном для растений состояниях. Поскольку фосфор является элементом питания растений, недостаток его в почве возмещают с помощью фосфорных удобрений. Все они представляют собой соли фосфорной кислоты. Так, фосфорит и апатит содержат  $Ca_3(PO_4)_2$ , преципитат -  $CaHPO_4$ , суперфосфат -  $Ca(H_2PO_4)_2$ .

Анионы  $Cl^-$  и  $I^-$  имеют существенное биологическое и сельскохозяйственное значение. Хлорид-ион всегда присутствует в природных водах - в 1 л. питьевой воды его должно быть не более 40 мг. Имеется он и в водных вытяжках из почвы. Почвы, содержащиеся в верхнем слое более 2% солей, считают засоленными. При этом нередко наблюдается хлоридное засоление почв, вызываемое главным образом солями  $NaCl$ ,  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$ .

Соединение йода - постоянная составная часть организмов растений и животных. Последние получают под с кормами и питьевой водой. Ионы йода накапливаются тканями в виде йод органических соединений; особенно много йода содержится в щитовидной железе. Недостаток йода в природных водах и в растительной пище вызывает у человека болезнь (зоб). Замечено, что от содержания йода в пище зависят также рост и развитие сельскохозяйственных животных, интенсивность их откорма. Таким образом, йод - микроэле-

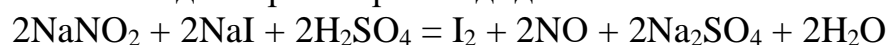
мент. Сероводород и сульфиды образуются в природе при минерализации (разложении) белковых веществ.

Нитраты токсичны. Неорганические нитраты вызывают отек легких, тошноту, рвоту, острую сердечно-сосудистую недостаточность. Смертельная доза для человека 8-15 мг/л, допустимое суточное потребление 5мг/л. Для суммы нитратов Na, K, Ca, NH<sub>4</sub> ПДК: в воде 45 мг/л, в почве 130 мг/кг, в овощах и фруктах (мг/кг): картофель 250, капуста белокочанная поздняя 500, морковь поздняя 250, свекла 1400, лук репчатый 80, кабачки 400, дыни 90, арбуз, груши, яблоки 60.

Вдыхание паров органических нитратов, попадание их на кожу и в пищеварительный тракт вызывает головную боль, учащенное сердцебиение. Окисляют гемоглобин в метгемоглобин.

Нитраты аммония, натрия и калия широко применяют как минеральные азотные удобрения. Так как нитраты хорошо растворимы в воде, то после внесения этих удобрений в почву они быстро оказываются в растениях. Поэтому существует опасность избыточного содержания нитрат-ионов в плодах.

Нитриты, соли неустойчивой азотистой кислоты HNO<sub>2</sub>. Наиболее широко известны нитриты натрия NaNO<sub>2</sub> и калия KNO<sub>2</sub>. Эти стабильные при хранении и нагревании нитриты можно получить сильным нагреванием соответствующих нитратов. Все нитриты хорошо растворимы в воде. Обладают как восстановительным, так и окислительным действием. При окислении азот, присутствующий в нитритах в степени окисления +3, окисляется до степени окисления +5 (до нитрат-иона), в кислой среде азот восстанавливается до степени окисления +2 (до монооксида азота NO). Например, нитрит натрия используют в промышленности при выделении элементарного йода из разбавленных водных растворов иодидов:



При отравлении NaNO<sub>2</sub> в крови образуется метгемоглобин, повреждаются мембраны эритроцитов. Возможно образование нитрозаминов из NaNO<sub>2</sub> и аминов непосредственно в желудочно-кишечном тракте.

Нитрат натрия NaNO<sub>3</sub> (чилийская селитра) и нитрат калия KNO<sub>3</sub> (индийская селитра) встречаются в природе в Индии и в Чили. В России натриевую селитру в виде белого налета получали при гниении различных органических остатков растительного и животного

происхождения. Так как нитрат натрия гигроскопичен и не годится для изготовления пороха, его превращали в нитрат калия обработкой горячим насыщенным раствором KCl. В настоящее время нитраты натрия и калия получают при нейтрализации азотной кислоты с использованием соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , поташа  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и др.

Нитриты, например,  $\text{NaNO}_2$  и  $\text{KNO}_2$ , токсичны, вызывают головную боль, рвоту, угнетают дыхание. При отравлении  $\text{NaNO}_2$  в крови образуется метгемоглобин, повреждаются мембраны эритроцитов. Возможно образование нитрозаминов из  $\text{NaNO}_2$  и аминов непосредственно в желудочно-кишечном тракте.

Нитриты органические высокотоксичные соединения. Этил- и пентилнитриты учащают пульс, понижают кровяное давление, окисляют гемоглобин в метгемоглобин, обладают сосудорасширяющим действием. Изопентилнитрит - противоядие при отравлении синильной кислотой и ее солями.

Нитриты используют при синтезе азокрасителей, при получении капролактама, как окислители или восстановители в промышленности. Иногда нитриты применяют как пищевые консерванты.

Нитриты натрия и калия входят в состав нитрат-нитритной смеси, которая в расплавленном состоянии служит хорошим негорючим теплоносителем (температура 200-450°C).  $\text{NaNO}_2$  в очень небольших количествах ранее добавляли в некоторые колбасные изделия для придания им «естественного» красного цвета.

**Раздел III. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ**  
**6. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА. МЕТРОЛОГИЯ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

- 6.1.** Основные понятия количественного анализа.  
**6.2.** Классификация методов количественного анализа, их сущность.  
**6.3.** Аналитическая химия как метрологическая наука.  
**6.4.** Классификация погрешностей химического анализа. Метрологические и аналитические характеристики методов анализа.

<b>6.1. Количественный анализ</b>	- это сложный процесс, в котором при анализе любого объекта можно выделить следующие основные этапы: постановка задачи, выбор метода и методики анализа, отбор пробы и подготовка ее к анализу, проведение измерения аналитического сигнала, обработка результатов измерений.
<b>Цель количественного анализа</b>	- это определение по величине аналитического сигнала концентрации или количества компонентов, входящих в состав анализируемых материалов.
<b>Метод анализа</b>	- это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу.
<b>Методика анализа</b>	- это подробное описание всех условий и операций проведения анализа конкретного объекта.
<p>Выбор метода и методики анализа определяется прежде всего <u>задачей</u>, стоящей перед химиком-аналитиком: необходимостью определять элементы, функциональные группы, химические соединения; провести анализ без разрушения образца или на расстоянии; определить компонент очень быстро и с необходимой точностью и т. д.</p> <p>В связи с этим, выбирая метод и методику, нужно принимать во внимание основные факторы, которые их характеризуют:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ чувствительность,</li> <li>➤ избирательность,</li> <li>➤ точность анализа,</li> <li>➤ экспрессность метода,</li> <li>➤ стоимость,</li> <li>➤ автоматизация анализа и др.</li> </ul> <p>Химический анализ начинают с отбора и подготовки пробы к анализу. Для проведения анализа, как правило, готовят так называемую среднюю (представительную) пробу.</p>	
<b>Средняя (предста-</b>	- это небольшая часть анализируемого объекта, сред-

<b>вительная) проба</b>	ний состав и свойства которой должны соответствовать среднему составу и свойствам исследуемого объекта.
<p>Приемы и порядок отбора пробы различных материалов предусмотрены Государственным стандартом (ГОСТ) или техническими условиями (ТУ). Выполнение этой операции всегда подчинено единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большего числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого неоднородного материала. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы.</p>	
<p><b>Генеральная проба</b>, называемая иногда первичной, отбирается непосредственно из анализируемого объекта. Она достаточно большая. Из генеральной пробы путем сокращения получают <b>лабораторную</b> пробу, которую делят на три части. Одну часть используют для предварительных исследований, другую – для возможных в будущем арбитражных анализов, третью – непосредственно для анализа (<b>анализируемая</b> проба). Для анализируемой пробы проводят несколько параллельных определений компонента из отдельных <b>навесок</b> (если вещество твердое) или <b>аликвот</b> (если анализируемый объект – жидкость или газ).</p>	
<b>Навеской</b>	называют массу вещества, необходимую для выполнения анализа (10-1000 мг).
<b>При отборе пробы необходимо учитывать:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) агрегатное состояние анализируемого объекта;</li> <li>2) неоднородность материала;</li> <li>3) требуемую точность оценки содержания компонента;</li> <li>4) возможность изменения состава объекта и содержания компонента во времени;</li> <li>5) способ измерения аналитического сигнала.</li> </ol>
<b>При подготовке пробы к анализу</b>	<p>можно выделить три основных стадии: высушивание, разложение (чаще с переводением пробы в раствор), устранение влияния мешающих компонентов путем осаждения, экстрагирования органическими растворителями, возгонки, дистилляции.</p> <p>После отбора и подготовки пробы к анализу наступает стадия, на которой определяют концентрацию или количества компонента путем измерения аналитического сигнала.</p>
<b>Аналитический сигнал</b>	<p>- это измеряемая физическая величина, функционально связанная с содержанием определяемого компонента. Эта может быть силы тока, ЭДС системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т.д.</p> <p>При измерении аналитического сигнала необходимо учитывать наличие полезного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.</p>
<b>Полезный аналити-</b>	- является функцией содержания только определяемо-

<b>ческий сигнал</b>	го компонента.
<b>Аналитический сигнал фона</b>	является функцией содержания других веществ в анализируемом материале, а также это сигналы, возникающие при работе измерительных приборов, и не имеющие отношения к определяемому компоненту, но накладывающиеся на его собственный аналитический сигнал. Для учета аналитического сигнала фона часто используют прием, называемый «холостой опыт» («холостая проба»).
<b>«Холостая проба»</b>	- это проба, которая содержит все компоненты, кроме определяемого. Она должна быть проведена через все стадии анализа. Полезным сигналом при этом будет аналитический сигнал, равный разности измеряемого аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.
<b>Стандартные образцы, растворы</b>	- это образцы, растворы с различным и точно известным содержанием определяемого компонента.
<b>Метод градуировочного графика</b>	в его основе лежит сравнение величины аналитического сигнала анализируемого вещества с значениями аналитического сигнала стандартных образцов, растворов (образцов сравнения).
<b>Сущность метода градуировочного графика заключается в следующем:</b>	готовят серию стандартных образцов или растворов, измеряют аналитический сигнал, по полученным данным строят градуировочный график в координатах «аналитический сигнал – содержание компонента». Затем готовят анализируемую пробу, измеряют аналитический сигнал и по градуировочному графику определяют содержание компонента в анализируемом веществе.
<b>6.2. Классификация методов количественного анализа</b>	К <b>химическим методам</b> относят гравиметрические методы анализа (измеряют массу вещества), титриметрические (измеряют объем раствора), газоволюметрические (измеряют объем отдельных компонентов газовой смеси). К <b>физико-химическим и физическим</b> (инструментальным) методам относятся спектроскопические, электрохимические, радиометрические, хроматографические, биохимические и др. <b>Спектроскопические методы анализа</b> основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества. Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание (излучение), поглощение и отражение лучистой энергии. Эти методы

обычно делят на атомную и молекулярную спектроскопию. К ним относятся эмиссионный спектральный анализ, фотометрические методы (колориметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия), фотометрия пламени, атомно-абсорбционный и люминесцентный методы, рентгеноспектральный анализ, магнитная спектроскопия.

**Электрохимические методы анализа** основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом может служить любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся правильному измерению.

**Потенциометрические методы анализа** основаны на измерении электродвижущей силы (ЭДС).

Кондуктометрические методы основаны на измерении электропроводимости или сопротивления раствора.

**Кулонометрические методы анализа** основаны на измерении количества электричества, израсходованного на электропревращение (восстановление или окисление) определяемого вещества.

**Вольтамперометрические методы**, к которым относится полярография, основаны на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего наложенного напряжения.

**Радиометрические методы анализа** основаны на измерении излучений радиоактивных элементов и применяется для количественного определения радиоактивных изотопов в исследуемом материале.

**Хроматографические методы** – это методы разделения и определения веществ, в основе которых лежит фазовое разделение смеси на отдельные компоненты с помощью адсорбции.

**Биохимические методы** основаны на использовании процессов, происходящих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и т.п.). Аналитическим сигналом при этом чаще всего являются либо начальная скорость процесса, либо конечная концентрация одного из продуктов реакции, определяемая любым инструментальным методом.

На практике классические (химические) методы уступают место инструментальным, как более чувстви-

	<p>тельными и быстрым методам с возможностью автоматизации и компьютеризации. Однако они остаются непревзойденными по точности: относительная погрешность определения редко превышает 0,1-0,2%, тогда как погрешность многих инструментальных методов – 2-5%. Классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определения содержания компонентов в анализируемых материалах.</p>
<b>6.3. Метрологией</b>	<p>называют науку, изучающую методы измерения величин.</p> <p>Под <b>измерением</b> понимают определение числового значения измеряемой величины, выраженного в определенных единицах. При химическом анализе получают метрологические характеристики веществ и выясняют их соответствие определенным стандартам и нормам.</p>
<b>Аналитическая химия</b>	<p>проводит метрологическую оценку вещества и определяет его соответствие требованиям нормативно-технической документации. Чтобы результаты количественного анализа были правильными, все аналитические приборы регулярно подвергаются обязательной проверке в специальных метрологических лабораториях. В случае необходимости проводят настройку и калибровку приборов и измерителей.</p>
<b>Задачи аналитической химии как метрологической науки:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) расчет количественного содержания веществ в материалах, элементов, функциональных групп в веществах;</li> <li>2) определение и расчет правильности и воспроизводимости химического анализа;</li> <li>3) оценка правильности аналитических приборов и измерителей и их калибровка;</li> <li>4) разработка метрологических документов, нормирующих качественные и количественные химические показатели веществ и материалов, — государственных стандартов, технических условий, фармакопейных статей;</li> <li>5) метрологическая оценка применимости химических реакций для целей анализа.</li> </ol>
<b>6.4. Относительная погрешность</b>	<p>может быть выражена в долях или процентах.</p>
<b>Систематические погрешности</b>	<p>- погрешности, вызванные постоянно действующей причиной, они постоянны во всех измерениях или меняются согласно какому-то постоянно действующему закону, могут быть выявлены и устранены.</p>

<b>Случайные погрешности</b>	- погрешности, причины, появления которых неизвестны, могут быть оценены методами математической статистики.
<b>Грубые промахи</b>	- погрешности, резко искажающие результаты анализа, легко обнаруживаемы, вызванные небрежностью или некомпетентностью аналитика. $K_4[Fe(CN)_6]$ .
<b>Правила округления:</b>	значащими цифрами называются все цифры данного числа, кроме нулей, стоящих слева, а также нулей, стоящих справа, если они заменяют собой неизвестные нам цифры или появляются в результате округления числа. Например, в числе 0,0072 две значащие цифры (7 и 2), так как все остальные нули являются незначащими и показывают только, к каким разрядам относятся значащие цифры.
<b>Метрологические характеристики:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• нижняя граница определяемых содержаний;</li> <li>• правильность;</li> <li>• сходимость;</li> <li>• воспроизводимость;</li> <li>• чувствительность;</li> <li>• предел обнаружения;</li> <li>• интервал определяемых содержаний.</li> </ul>
<b>Аналитические характеристики:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• селективность;</li> <li>• экспрессность.</li> </ul>
<b>Правильность</b>	- соответствие полученного результата истинному его значению. Оценивается с помощью стандартных образцов, проведением анализа другим независимым методом, методом добавок и др.
<b>Воспроизводимость</b>	- это отклонение результатов отдельных определений (результаты получены разными методами, в разных лабораториях, в разное время и т.п.) от среднего арифметического.
<b>Чувствительность</b>	часто распространяют на различные характеристики, применяемые для количественной оценки возможности нахождения минимального содержания компонента тем или иным методом. В соответствии с номенклатурными правилами ИЮПАК чувствительность характеризуется коэффициентом чувствительности.

## 7. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

### 7.1. Гравиметрический метод анализ

7.2. Основные операции гравиметрического метода и условия их выполнения.

<b>7.2. Гравиметрический анализ</b>	заключается в выделении вещества в чистом виде и его взвешивании. Выделение проводят осаждением или выделяют в виде летучего соединения (метод отгонки).
<b>Сущность метода гравиметрии:</b>	аналитическим сигналом в гравиметрии является масса. Массу находят, сравнивая с другой, известной, массой при помощи весов.
<b>История открытия:</b>	<p>До 1980 г. этот метод называли – <u>весовой</u>. Массу вещества определяют с помощью весов. Первый аналитический прибор – <u>весы</u> – известен с глубокой древности. Анализ подвергали руды, сплавы, драгоценные металлы. У римского историка Плиния описана методика анализа золота, а еще раньше об оценке содержания золота писал император Вавилона. В древности умели определить концентрацию по удельному весу; само понятие «удельный вес» известно со времен Архимеда.</p> <p>Гравиметрический (весовой) анализ был описан в 1846 г. К. Р. Фрезениусом. Метод основывался на количественном выделении нужного вещества в осадок, высушивании, прокаливании, взвешивании. Позднее (1883 г.) были предложены беззольные фильтры, фильтрующие тигли, органические осадители.</p> <p>Гравиметрическим был и элементный анализ органических веществ. Основную классическую схему анализа на углерод и водород разработал немецкий химик Ю. Либих в первой половине XIX века. Француз Ж. Б. Дюма предложил (1831 г.) метод определения азота, но сейчас большее значение имеет метод И. Кьельдаль (1983 г.). Австрийский ученый Ф. Прегль разработал способы микроанализа и в 1923 г. был удостоен Нобелевской премии. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Долманова И.Ф., преподаватели МГУ им. Ломоносова описали гравиметрический метод анализа в 2001 г.</p>
<b>Недостатки гравиметрического метода:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• длительность определения;</li> <li>• неселективность – реагенты-осадители бывают за небольшим исключением специфичными.</li> </ul>
<b>Применение гравиметрического метода:</b>	<p>1) для определения неорганических веществ (количественно можно определить неорганические катионы, анионы, нейтральные соединения типа <math>I_2</math>, <math>H_2O</math>, <math>CO_2</math>, <math>SO_2</math>). В агрономии определяют содержание фосфора в фосфорных удобрениях, почвах (при этом <math>PO_4^{3-}</math> осаждают в виде соли <math>NH_4MgPO_4</math>, которая после прокалывания превращается в пирофосфат магния <math>Mg_2P_2O_7</math>). Методом отгонки определяют кристаллизационную воду в солях,</p>

	<p>гигроскопическую воду в почве, удобрениях, растительном материале. Методом отгонки – определенный компонент выделяют в виде летучего соединения действием температуры и кислотой. Определяют содержание сухого вещества в плодах, овощах, клетчатки, «сырой» золы в растительном материале.</p> <p>2) Для определения органических веществ имеет ограниченное применение (например салициловую кислоту определяют по реакции с йодом: желтый осадок отфильтровывают, высушивают, взвешивают). Способы отбора средней пробы зависят от особенностей анализируемого материала и от цели определения. В производстве необходимо определить средний химический состав большой партии неоднородного материала (ядохимиката, удобрения, почвы).</p>
<p><b>7.2. В ходе гравиметрического метода различают следующие операции:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ отбор средней пробы вещества и подготовка ее к анализу;</li> <li>➤ взятие навески;</li> <li>➤ растворение;</li> <li>➤ осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения);</li> <li>➤ фильтрация;</li> <li>➤ промывание осадка (с пробой на полноту промывания);</li> <li>➤ высушивание и прокаливание осадка;</li> <li>➤ взвешивание;</li> <li>➤ вычисление результатов анализа.</li> </ul>
<p><b>Отбор средней пробы</b></p>	<p>различных материалов предусмотрена государственными стандартами или техническими условиями. Выполнение этой операции подчиняется единому принципу: средняя проба должна быть составлена из большего числа мелких порций, взятых в разных местах анализируемого материала, поэтому состав отобранной пробы приближается к среднему химическому составу большого количества исследуемого материала. Подготовка пробы состоит в измельчении, перемешивании и сокращении до небольшой массы - квартованием (которую повторяют многократно), а затем берут навеску для анализа.</p>
<p><b>Взятие точной навески</b></p>	<p>Анализ начинается со взятия точной навески анализируемого вещества. Величина навески определяется примерным содержанием определенного компонента в пробе, она зависит от характера осаждаемой формы. Осадок должен выделяться в таких количествах, чтобы его можно было легко отфильтровать и промыть.</p> <p>Аналитической практикой установлено, что наиболее</p>

	<p>удобны в работе кристаллические осадки массой около 0,5 г и объемистые аморфные осадки с массой 0,1-0,3 г. Навеска одного и того же анализируемого вещества может быть различной в зависимости от выбранного метода анализа.</p> <p>Существует два основных метода взятия точной навески:</p> <p style="padding-left: 40px;">взвешивают на аналитических весах (с точностью до 0,0001 г) на технических весах (с точностью до 0,01 г)</p> <p>Техника взятия навески различная.</p>
<p><b>Переведение навески в раствор</b></p>	<p>Важное условие этой операции – выбор растворителя для полного растворения анализируемого вещества (чаще всего используют воду, кислоты: <math>HCl</math>, <math>H_2SO_4</math>, <math>HNO_3</math>, реже: растворы гидроксидов щелочных металлов)</p> <p>Растворение проводят в химических стаканах вместимостью 20-250 мл. Растворитель добавляют постепенно, небольшими порциями, приливая его по внутренней стенке стакана.</p> <p>Для ускорения растворения следует нагревать содержимое стакана. Нагревание должно быть постепенным, равномерным, для этого используют водяную или песочную баню. После окончания растворения вещества необходимо ополоснуть водой из промывалки стенки стакана, смывая промывные воды в тот же стакан.</p>
<p><b>Осаждение определяемого элемента (с пробой на полноту осаждения)</b></p>	<p>При выполнении этой операции необходимо выполнять условия:</p> <p><b>Осадитель выбирают, исходя из ряда требований, предъявленных к осадку:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Осадок (или осаждаемая форма) должен обладать меньшей растворимостью в воде. Например, ион <math>Ba^{2+}</math> образует несколько малорастворимых солей, а произведение растворимости выше у <math>BaSO_4</math> – <math>1,1 \times 10^{-10}</math> следовательно ион <math>Ba^{2+}</math> следует осаждать в виде <math>BaSO_4</math>.</li> <li>2. Легко отфильтровываться и хорошо отмываться от примесей.</li> <li>3. При прокаливании осадок должен превращаться в весовую форму, которая должна соответствовать определенной химической формуле. (Например <math>Fe(OH)_3</math> при прокаливании переходит в <math>Fe_2O_3</math> – весовая форма, его взвешивают в конце анализа).</li> <li>4. Не должна изменять свою массу на воздухе из-за поглощения паров воды и <math>CO_2</math> или частичного разложения.</li> <li>5. Должен обладать селективностью по отношению к определяемому иону.</li> </ol>

	<p><b>Рассчитать объем осадителя:</b>  Объем осадителя – растворителя рассчитывают с учетом его небольшого избытка (<math>\approx 10\%</math>), исходя из взятой навески образца и примерного содержания в нем определяемого компонента.  Для практически полного осаждения иона достаточно полуторного избытка осадителя.</p> <p><b>Соблюдение условия осаждения. Условия осаждения кристаллических веществ:</b>  Если осадок получится мелкозернистым, он будет частично проходить через поры фильтра, забивать поры фильтра и замедлять процесс фильтрования.  Поэтому необходимо получить крупные кристаллы.  При осаждении в растворе протекают два взаимосвязанных процесса: возникновение мельчайших зародышевых кристаллов и их рост. Поэтому необходимо уменьшить число центров кристаллизации и усилить рост кристаллов. Для этого необходимо, чтобы раствор был менее пересыщенным, по отношению к осажденному соединению.</p>
<p><b>Условия осаждения кристаллических веществ:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Осаждение ведут из достаточно разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя.</li> <li>2. Раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям, при постоянном перемешивании палочкой.</li> <li>3. Осаждение ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя</li> </ol>
<p><b>Достижимый эффект:</b></p>	<p>Выпадение осадка замедляется, это способствует образованию крупных кристаллов.</p> <p>Капли раствора осадителя разбавляют большим объемом анализируемого раствора, вследствие чего предотвращаются местные пересыщения.</p> <p>При повышении температуры выпадение осадка замедляется, что способствует образованию крупных кристаллов.</p>
<p>Даже при соблюдении этих условий, необходимо осадок оставить на несколько часов для созревания (укрупнения кристаллов). При этом мелкие кристаллы растворяются, и за их счет растут крупные. Быстрому созреванию осадка способствует повышение температуры, ускоряющее движение ионов в растворе (поэтому стакан с осадком оставляют в теплом месте).</p>	
<p><b>Условия осаждения аморфных осадков:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Осаждение ведут в присутствии электролита-коагулянта. Осаждение ведут из нагретого анализируемого раствора нагретым раствором осадителя</li> <li>2. Осаждение ведут из достаточного концентрированного исследуемого раствора концентрированным раство-</li> </ol>

	ром осадителя
<b>Достижимый эффект:</b>	Предотвращается пептизация
	Из-за небольшого объема раствора получается объемистый осадок; уменьшается адсорбция осадком примесей из раствора.
<b>Пробу на полноту осаждения</b>	проводят, когда раствор над осадком станет прозрачным. По 2-3 капли прибавляют раствор осадителя. Если в месте смешения двух растворов появится муть, то полнота осаждения не достигнута (тогда добавляют в раствор несколько миллилитров осадителя и перемешивают).
<b>Фильтрование и промывание осадка</b>	<p>Фильтрованием отделяют полученный осадок от раствора, содержащего посторонние примеси.</p> <p>Отделить осадок от раствора можно с помощью специальных фильтрующих тиглей или фильтровальной бумагой.</p> <p>Фильтрующие тигли бывают двух типов: фарфоровые (выдерживают прокаливание до 500<sup>0</sup>С) и стеклянные (можно высушивать при температуре 150<sup>0</sup>С).</p> <p>Чаще всего применяют бумажные фильтры – беззольные (т. е. масса золы, образующейся при сжигании одного беззольного фильтра мала и ей пренебрегают). Беззольные фильтры выпускают разной степени пористости, которую обозначают специальной лентой:</p> <p>Черная (или красная) лента – наименее плотные, т.е. быстрофильтрующие, крупно пористые фильтры (на них отфильтровывают крупно кристаллические и аморфные осадки).</p> <p>Белая лента – фильтры средней плотности (для отделения большинства кристаллических осадков).</p> <p>Синяя лента – фильтры мелкопористые, наиболее плотные и медленно фильтрующие (на них отфильтровывают мелкокристаллические осадки).</p> <p>При промывании осадка необходимо исключить потери осажденного вещества. Поэтому выбор промывной жидкости определяется свойствами промываемого осадка.</p>
<b>Промывание осадка проводят:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. разбавленным раствором осадителя (т. е. в промывную жидкость вводят осаждающий ион, например оксалат кальция – осадок промывают оксалатом аммония).</li> <li>2. Раствором электролита – коагулятора, который препятствует пептизации (образованию коллоидных растворов).</li> </ol> <p>Дистиллированной водой (если осадок не растворяется в воде, не гидролизует, не пептизируется).</p>

	<p>Используют горячую воду, т. к. нагревание ускоряет десорбцию примесей).</p> <p>3. Промывание проводят декантацией – т. е. приливают в стакан с осадком 15-20 мл промывной жидкости, перемешивают, дают осадку осесть и сливают просветленную жидкость по палочке на фильтр. Эту операцию повторяют 2-3 раза.</p> <p>4. Осадок количественно переносят на фильтр. Для этого наливают в стакан небольшую порцию промывной жидкости, взмучивают осадок и полученную суспензию осторожно сливают на фильтр по стеклянной палочке.</p> <p>5. Осадок на фильтре промывают 4-5 раз – это способствует быстрому удалению примесей.</p> <p>С помощью подходящего реагента проверяют полноту промывания осадка (например выполняя пробу на полноту удаления <math>Cl^-</math> из осадка <math>BaSO_4</math> берут 1-2 мл фильтрата, подкисляют <math>HNO_3 + AgNO_3</math>, если муть <math>AgCl_2</math> не появится, то промывание прекращают).</p>
<p><b>Высушивание и прокаливание осадка</b></p>	<p>1. Высушивают осадок вместе с фильтром в сушильном шкафу при температуре не выше <math>105^{\circ}C</math> 20-30 мин.</p> <p>2. Прокаливают осадки в фарфоровых тиглях в муфельной электрической печи 25-30 мин. при температуре <math>1500^{\circ}C</math>, и переносят в эксикатор на 20 мин. в весовой комнате, чтобы тигель принял температуру весов и взвешивание было правильным.</p> <p>3. Перед прокаливанием осадка необходимо узнать массу пустого тигля. Для этого тигель предварительно прокаливают до постоянной массы, т. е. до тех пор, пока масса его перестанет изменяться.</p>
<p><b>Взвешивание осадка в тигле</b></p>	<p>проводят в весовой комнате на аналитических или технических весах.</p>
<p><b>Вычисление результатов анализа</b></p>	<p>- в гравиметрическом анализе используют факторы пересчета (<math>\Phi</math>).</p> $\Phi = \frac{Ar(Mr) - \text{определяемого вещества}}{Mr - \text{вещества, находящегося в осадке}}$ <p><math>\Phi</math> - это отношение относительной атомной массы (<math>Ar</math>) или относительной молекулярной массы (<math>Mr</math>) определяемого вещества к относительной молекулярной массе вещества, находящегося в осадке.</p> <p>Чтобы вычислить содержание элемента в сложном веществе используют формулу:</p>

	$\% = \frac{m \cdot \Phi}{G} 100\%$ <p>где m – масса полученного осадка          Φ - фактор пересчета          G – навеска исследуемого вещества.          или <math>m(\text{элемента}) = m(\text{осадка})\Phi</math></p>
<b>Значение гравиметрии:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Гравиметрический анализ основан на измерении массы веществ.</li> <li>2. Сущность метода состоит в том, что навеска анализируемого вещества с точно известной массой (навеску) переводят в раствор, прибавляют к нему раствор осадителя и выделяют определяемый элемент в виде нерастворимого соединения, которое отделяют от раствора, высушивают, прокаливают и взвешивают.</li> <li>3. Для определения массы элемента, необходимо массу осадка умножить на фактор пересчета: <math>m(\text{элемента}) = m(\text{осадка})\Phi</math>.</li> </ol>

## 8. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

### 8.1. Титриметрический анализ: сущность, классификация методов, измери-

тельная посуда. Способы выражения состава растворов в титриметрическом анализе.

**8.2.** Основные понятия титриметрии.

**8.3.** Кислотно-основное титрование. Сущность метода. Первичные стандарты для растворов кислот и щелочей. Стандартизация растворов кислот и щелочей. Точка эквивалентности.

**8.4.** Роль и выбор индикаторов в методе кислотно-основного титрования.

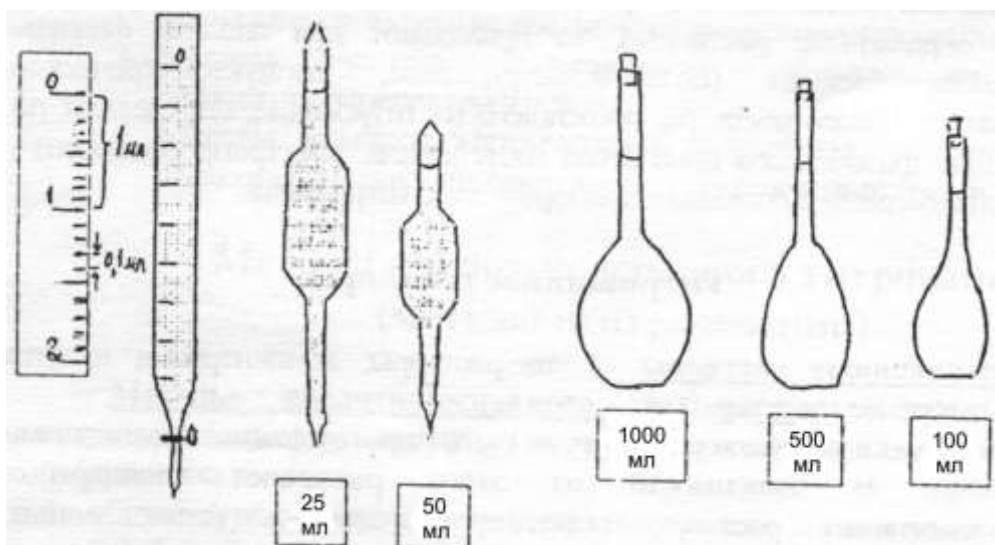
**8.5.** Сущность метода осадительного титрования. Классификация методов осадительного титрования.

**8.6.** Способы установления точки эквивалентности в методе осадительного титрования. Методы Мора, Фольгарда, Фаянса. Индикаторы, применяемые в этих методах.

**8.7.** Аргентометрическое титрование.

<b>8.1. Титриметрические методы</b>	- это методы количественного анализа, которые основаны на точном измерении объема раствора реактива, затраченного на реакцию с раствором определяемого вещества.
<b>Достоинства титриметрического анализа:</b>	1) быстрота определения; 2) простота оборудования; 3) возможность автоматизации; 4) точность - относительная погрешностью 0,1-0,01%.
<b>Применение титриметрического анализа:</b>	Титриметрические методы анализа служат для определения основных (с массовой долей 100-10%) компонентов и примесей (0,1-1%). Титрование широко применяется в анализе органических и неорганических соединений, а также в водных и неводных средах.
<b>Сущность титриметрического анализа:</b>	1. Нормальная концентрация и титр одного раствора заранее точно известны. Этот раствор называется титрованным раствором. 2. Объем другого раствора, пошедшего на реакцию, определяют путем титрования. 3. Нормальная концентрация исследуемого раствора рассчитывается на основании закона эквивалентов и понятия нормальной концентрации раствора. $N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2, \quad (1)$ где: $N_1$ ; $N_2$ - нормальные концентрации растворов, $V_1$ ; $V_2$ - объемы растворов, пошедших на реакцию. $N_2 = \frac{N_1 \cdot V_1}{V_2} \quad (2)$ $N_1$ и $V_1$ - заранее известны; $V_2$ - определяется путем титрования.

	<p>Из уравнения (1) следует, что два раствора одинаковой нормальной концентрации будут взаимодействовать в одинаковых объемах.</p> <p>4. Титр исследуемого раствора рассчитывается по формуле:</p> $T = \frac{N \cdot M_э}{1000},$ <p>где: T – титра раствора, г/мл;  N – нормальная концентрация раствора, моль/л;  M<sub>э</sub> – молярная масса эквивалента вещества, г/моль.</p>
<b>Нормальная концентрация</b>	<p>раствора (C<sub>H</sub> или C<sub>N</sub>) показывает число молей эквивалентов растворенного вещества в 1 литре раствора. В настоящее время нормальная концентрация называется молярной концентрацией эквивалента вещества.</p>
<b>Формула расчета C<sub>H</sub></b>	$C_H = \frac{m(p - pa)}{M_э(p.в - ва) * Vp - pавлитрах} \left( \frac{\text{моль - экв}}{\text{л}} \right)$
<b>Титр раствора</b>	<p>- это масса растворенного вещества в граммах, содержащаяся в 1 миллилитре раствора.</p>
<b>Формула расчета T</b>	$T = \frac{m(p.в - ва)}{V(p - pa)}; \quad T = \frac{N * M_э}{1000} \text{ (г/мл)}$
<b>Классификация методов титриметрического анализа:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Методы кислотно-основного титрования – основаны на реакции нейтрализации. (метод нейтрализации)</li> <li>2. Методы окислительно-восстановительного титрования (редокс-методы) – основаны на окислительно-восстановительных реакциях (перманганатометрическое, иодометрическое титрование и др.)</li> <li>3. Методы осадительного титрования – основаны на реакциях осаждения определяемого иона (аргентометрия и др.)</li> <li>4. Методы комплексометрического титрования – основаны на образовании малоионизирующих комплексных ионов.</li> </ol>
<b>Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ реакция должна протекать количественно;</li> <li>➤ скорость реакции должна быть высокой;</li> <li>➤ должны отсутствовать побочные реакции;</li> <li>➤ должна фиксироваться точка эквивалентности.</li> </ul>
<b>Измерительная посуда</b>	<p>В титриметрическом анализе для точного измерения объемов жидкости наиболее употребительны бюретки, пипетки и мерные колбы.</p>



Бюретки	Пипетки	Мерные колбы
<b>8.2. Прибор для титрования</b>	представляет собой штатив, в котором укрепляют бюретку, под бюреткой помещают коническую колбу, под колбой лист белой бумаги.	
<b>Титрование</b>	<p>- это процесс постепенного приливания титрованного раствора к исследуемому раствору до достижения точки эквивалентности.</p> <p>Сначала раствор из бюретки приливают тонкой струей, непрерывно перемешивая титруемый раствор вращением колбы. По мере титрования раствор приливают все медленнее и к концу титрования его добавляют уже по каплям.</p> <p>Титрование прекращают в момент окончания реакции и этот момент называют точкой эквивалентности или концом титрования.</p> <p>В химических методах титриметрического анализа конец титрования определяют визуально, по внешнему изменению, которое должно происходить в точке эквивалентности (изменение окраски, появление осадка). Например, в кислотно-основном титровании для определения конца титрования используется индикатор, который меняет окраску в точке эквивалентности.</p>	
<b>Виды индикаторов, используемых в титриметрии</b>	<p>1. Кислотно-основные. Индикаторы, обладающие свойством присоединять протоны, называют основными индикаторами, а индикаторы, обладающие свойством отдавать протоны, — кислотными. Примером одноцветного кислотно-основного индикатора является фенолфталеин, двухцветного — метиловый оранжевый.</p>	

	<p>2. Комплексообразующие: хромоген черный <math>C_{20}H_{13}O_7N_3S</math>, мурексид <math>C_8H_6N_6O_6</math>.</p> <p>3. Окислительно-восстановительные —индикаторы, у которых перемена окраски не зависит от специфических свойств окислителя или восстановителя, реагирующих между собой при титровании, а связана с достижением титруемым раствором определенного окислительно-восстановительного потенциала. Примеры: дифениламин, ферроин.</p> <p>4. Осадительные:</p> <p>4.1. Аргентометрические индикаторы (<math>K_2CrO_4</math>).</p> <p>4.2. Тиоцианатометрические индикаторы (насыщенный раствор <math>NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O</math>).</p> <p>4.3. Роданометрические (ионы <math>Fe^{3+}</math>).</p> <p>4.4. Меркурометрические (раствор роданида железа <math>FeSCN</math>, раствор органического реактива дифенилкарбазона).</p> <p>5. Адсорбционные индикаторы. Возникновение окраски связано с адсорбцией ионов этих индикаторов частицами осадка. Пример: краситель эозин.</p> <p>Если визуально конец титрования определить нельзя (мутные или сильно окрашенные растворы), то применяют для анализа физико-химические методы (потенциометрическое, кондуктометрическое титрование). В этом случае объем раствора, пошедшего на титрование, определяют по изменению физического показателя (потенциала электропроводности), который измеряют с помощью прибора в ходе реакции.</p>
<b>Способы титрования</b>	
<p><b>1. Способ прямого титрования</b></p>	<p>заключается в непосредственном титровании определяемого вещества (<math>A</math>) рабочим раствором (<math>B</math>): <math>A + B = C + D</math>. Например, раствор кислоты <math>HCl</math> с известной концентрацией по каплям приливают к щелочи с неизвестной концентрацией.</p>
<p><b>2. Способ обратного титрования.</b></p>	<p>Реактив <math>B</math> прибавляют к исследуемому раствору <math>A</math> в точно измеренном избыточном количестве, а затем оттитровывают этот избыток каким-либо другим реактивом <math>E</math>: <math>B + E = F + G</math>. Этот метод пригоден для определения легко изменяющихся на воздухе веществ. Например, для определения <math>CaCO_3</math> навеску вещества обрабатывают избытком титрованного раствора соляной кислоты. Оставшуюся после реакции <math>HCl</math> титруют раствором щелочи и тем самым определяют ее количество, не вошедшее в реакцию с <math>CaCO_3</math>. Зная взятое количество соляной кислоты, рас-</p>

	считывают содержание $\text{CaCO}_3$ .
<b>3. Способ титрования заместителя</b>	основан на реакции замещения: $A + BC = AB + C$ . Затем С титруют любым другим рабочим раствором. Например, при определении $\text{Cr}^{2+}$ , который легко окисляется кислородом воздуха и который при непосредственном титровании окислителем определить трудно, поступают следующим образом: к определенному объему соли хрома (II) прибавляют избыток титрованного раствора соли железа (III). В результате реакции образуется эквивалентное содержанию $\text{Cr}^{2+}$ количество $\text{Fe}^{2+}$ , титрование которого окислителями не встречает затруднений.
<b>Титрованные растворы</b>	- это растворы, концентрация и титр которых заранее известен. Титрованные растворы могут быть приготовлены различными способами. В зависимости от этого различают стандартные (приготовленные) растворы и стандартизированные (установленные) растворы.
<b>Стандартные (приготовленные) растворы</b>	- это те, которые готовят из точной навески вещества, чаще всего для этого используют фиксаналы. Концентрация приготовленного раствора точно соответствует расчетной концентрации по навеске. Таким образом готовят растворы тех веществ, которые практически не содержат примеси и масса вещества не изменяется в процессе приготовления и хранения раствора.
<b>Стандартизированные (установленные) растворы</b>	- это те растворы, которые готовят по навеске, но нормальную концентрацию и титр рассчитывают и устанавливают по другому стандартному раствору. Таким образом готовят растворы тех веществ, которые: содержат примеси (например, соляная кислота); изменяют свою массу в результате поглощения вещества из воздуха (например, щелочи поглощают $\text{CO}_2$ из воздуха и переходят в карбонаты); изменяют свою массу в результате взаимодействия с примесями воды (например, перманганата калия).
<b>8.3. Методы кислотно-основного титрования (методы нейтрализации)</b>	- это методы титриметрического анализа, в основе которых лежит реакция нейтрализации. Метод кислотно-основного титрования основан на реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ Этими методами определяют количество или концентрацию кислот, щелочей и легкогидролизуемых солей.
<b>Применение метода кислотно-основного</b>	Метод кислотно-основного титрования нашел широкое применение для определения разнообразных ве-

<b>титрования</b>	<p>ществ: сильных и слабых кислот и оснований, многих солей, оксидов.</p> <p>Проводят также определение азота, фосфора, бора. Возможности метода кислотно-основного титрования были значительно расширены использованием неводных сред.</p> <p>На кислотно-основных реакциях основано определение многих органических функциональных групп (например, алкилиминной, аминной, ацильной, гидразинной, карбоксильной, сульфоксидной, эпоксидной и др.).</p> <p>Сульфамидную группу <math>\text{SO}_2\text{NH}_2</math> определяют титрованием хлорной кислотой в неводных средах, а определение ацильных групп проводят в водной среде.</p>
<b>Выбор титранта для кислотно-основного титрования</b>	<p>Предпочтительно использовать либо сильные кислоты, либо сильные основания.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Титрование сильной кислотой сильного основания. <math>\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li>2. Титрование сильным основанием сильной кислоты. <math>\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}</math>.</li> <li>3. Титрование сильным основанием слабой кислоты. <math>\text{HAn} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{An}^-</math></li> <li>4. Титрование сильной кислотой слабого основания. <math>\text{H}_3\text{O}^+ + \text{KtOH} = \text{Kt}^+ + 2\text{H}_2\text{O}</math>.</li> </ol> <p>Титрование слабым электролитом слабого электролита в анализе не находит применения, так как кривая титрования в данном случае не имеет скачка.</p>
<b>8.4. Точка эквивалентности (конец титрования)</b>	<p>определяется с помощью индикаторов.</p>
<b>Индикаторы</b>	<p>- это слабые органические кислоты или основания, у которых недиссоциированные молекулы и образуемые ими ионы имеют различную окраску.</p>
<p>Основное свойство индикаторов – изменять окраску в зависимости от pH среды. Например, фенолфталеин является кислотным индикатором. Его молекула состоит из <math>\text{H}^+</math> и аниона индикатора <math>\text{Jnd}^-</math>. Уравнение диссоциации будет иметь вид:</p> $\text{HJnd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Jnd}^-$ <p style="text-align: center;">Бесцветный      Малиновый</p> <p>Если к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить щелочь, то введенные ионы <math>\text{OH}^-</math> станут связывать <math>\text{H}^+</math> с образованием малодиссоциирующих молекул воды. При этом равновесие диссоциации индикатора сменится вправо и накопление ионов <math>\text{Jnd}^-</math> вызовет окрашивание раствора в малиновый цвет.</p> <p>Если к раствору, содержащему фенолфталеин, прибавить кислоту, то повышение концентрации <math>\text{H}^+</math> будет смещать равновесие влево, в сторону увеличения концентрации бесцветных молекул <math>\text{HJnd}</math>, раствор обесцветится.</p>	

<b>Область перехода индикатора</b>	– это интервал значений рН, в пределах которого индикатор изменяет окраску. При кислотно-основном титровании подбирают тот индикатор, в котором область перехода включает значение рН, до которого титруют раствор.	
<b>Показатель титрования (рТ)</b>	- это значение рН, до которого титруют раствор с данным индикатором.	
Индикатор	Область перехода, рН	Показатель титрования, рТ
Метилловый оранжевый	3,1 – 4,4	4,0
Лакмус	5,0 – 8,0	7,0
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	9,0
<b>Требования к индикаторам кислотно-основного титрования:</b>	1) резкое отличие в окраске двух форм индикатора в небольшом интервале рН, при добавлении малого количества гидроксид-ионов или протонов; 2) изменение окраски должно быть обратимо.	
<b>Состав наиболее употребительных индикаторов:</b>	1) метилловый фиолетовый — 0,05%-й раствор в воде; 2) метилловый оранжевый — 0,1%-й раствор в воде; 3) метилловый красный — 0,02 г в 60 мл этанола + 40 мл воды; 4) фенолфталеин — 1%-й раствор в этаноле; 5) тимолфталеин — 0,1%-й раствор в этаноле.	
<b>8.5. Сущность метода осадительного титрования.</b>	Методы осаждения основаны на использовании реакций, которые сопровождаются образованием осадков. По этому признаку они сходны с гравиметрическим анализом. Но в отличие от гравиметрических методов образовавшиеся осадки, как правило, не подвергают исследованию. Их не фильтруют, не промывают, не взвешивают. Количество определяемого вещества находят так же, как и в других титриметрических методах. Для титриметрических определений используют только незначительное число реакций осаждения. Прежде всего это реакция между ионами $Ag^+$ и $Cl^-$ , $Br^-$ , $I^-$ и $(SCN)^-$ ионами, реакции между ионами $[Hg_2]^{2+}$ и $Cl^-$ , $Br^-$ и $I^-$ ионами, а также между ионами $Zn^{2+}$ и $K_4[Fe(CN)_6]$ .	
<b>Недостатки реакций осаждения:</b>	1. обратимость процесса осаждения; 2. незначительная скорость многих реакций осаждения; 3. побочные явления при образовании осадка (соосаждение, коллоидообразование, адсорбция); 4. трудности в определении точки эквивалентности.	
<b>Классификация мето-</b>	• аргентометрия;	

<b>дов осадительного титрования:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• меркурометрия;</li> <li>• тиоцианатометрия.</li> </ul>
<b>Аргентометрия</b>	<p>основана на реакции образования малорастворимых солей серебра с галогенидами. В качестве титранта используют нитрат серебра:</p> $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{AgCl} + \text{NaNO}_3.$
<b>Меркурометрия</b>	<p>основана на образовании малорастворимых солей ртути (I) <math>\text{Hg}_2\text{Cl}_2</math>, <math>\text{Hg}_2\text{I}_2</math> и т.д. В качестве титранта используют нитрат ртути (I):</p> $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaCl} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaNO}_3.$
<b>Тиоцианатометрия</b>	<p>основана на образовании малорастворимой соли серебра <math>\text{AgNCS}</math>. В качестве титранта используют тиоцианат калия или аммония (<math>\text{KNCS}</math> или <math>\text{NH}_4\text{NCS}</math>):</p> $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NCS} = \text{AgNCS} + \text{NH}_4\text{NO}_3.$
<b>8.6. Точка эквивалентности</b>	<p>совпадает в этих методах с моментом прекращения дальнейшего образования осадка.</p> <p>Этот момент может быть установлен без применения индикаторов, но для этого необходим значительный навык.</p> <p>В большинстве случаев точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов или же физико-химических методов (кондуктометрии, амперометрии).</p>
<b>Способы установления точки эквивалентности</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Безиндикаторное титрование</li> <li>➤ Способ Мора</li> <li>➤ Способ Фольгарда (тиоцианатометрия)</li> <li>➤ Способ Фаянса</li> </ul>
<b>Безиндикаторное титрование</b>	<p>основано на реакции между ионами <math>\text{Ag}^+</math> и галогенид-ионами.</p> <p>Стандартный раствор <math>\text{AgNO}_3</math> приливают до того момента, когда заканчивается образование новых количеств осадка. Способ имел значение до разработки индикаторных методов.</p>
<b>Способ Мора</b>	<p>основан на использовании в качестве индикатора хромата калия <math>\text{K}_2\text{CrO}_4</math>. Способ применим для определения хлоридов и бромидов аргентометрическим методом в нейтральной или слабощелочной среде (pH 6,5-10), так как <math>\text{Ag}_2\text{CrO}_4</math> растворим в кислотах. Хромат-ионы образуют с ионами <math>\text{Ag}^+</math> кирпично-красный осадок <math>\text{Ag}_2\text{CrO}_4</math>, более растворимый, чем осадок <math>\text{AgCl}</math>. Поэтому после выпадения белого осадка <math>\text{AgCl}</math> в момент эквивалентности избыточная капля титранта <math>\text{AgNO}_3</math> образует с <math>\text{CrO}_4^{2-}</math> ионами осадок <math>\text{Ag}_2\text{CrO}_4</math>, который и окрашивает содержимое колбы в кирпично-</p>

	красный цвет.
<b>Способ Фольгарда (тиоцианатометрия)</b>	<p>основан на использовании в качестве индикатора железо-аммонийных квасцов. Способ дает возможность определять хлориды, бромиды и иодиды в кислой среде. К анализируемому раствору прибавляют избыток стандартного раствора <math>\text{AgNO}_3</math> и оттитровывают его раствором тиоцианата, в присутствии железо-аммонийных квасцов <math>\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}</math>, образующих с <math>\text{NCS}^-</math> -ионами растворимый в воде интенсивно-красный тиоцианат железа:</p> $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NCS}^- = \text{Fe}(\text{NCS})_3.$ <p>Тиоцианатометрическое определение бромидов протекает по уравнениям: <math>\text{KBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr} + \text{KNO}_3</math> + избыток <math>\text{AgNO}_3</math>;</p> $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{NCS} = \text{AgNCS} + \text{NH}_4\text{NO}_3.$ <p>Как только малорастворимая соль <math>\text{AgNCS}</math> (<math>\text{ПР} = 10^{12}</math>) выпадает в осадок, т.е. прибавленный избыток <math>\text{AgNO}_3</math> будет оттитрован, избыточная капля раствора <math>\text{NH}_4\text{NCS}</math> вызовет интенсивно красное окрашивание, характерное для тиоцианата железа.</p>
<b>Способ Фаянса</b>	<p>основан на использовании адсорбционных индикаторов, которые адсорбируются осадками, изменяя при этом свою окраску.</p> <p>Адсорбционные индикаторы, например, флуоресцеин и эозин, являются органическими соединениями. Изменение окраски происходит не в растворе, а на поверхности осадка. Эозин является слабой органической кислотой. Ее обозначают условно через НЭ. Анионы эозина Э<sup>-</sup> сообщают розовую окраску титруемому раствору, например <math>\text{NaBr}</math>. Образующиеся при титровании частицы осадка <math>\text{AgBr}</math> адсорбируют находящиеся в растворе в избытке одноименные бромид-ионы <math>\text{Br}^-</math>. Образуются отрицательно заряженные частицы, которые препятствуют адсорбции ими анионов красителя Э<sup>-</sup>. В точке эквивалентности заряд частиц меняется на обратный, так как происходит адсорбция частицами осадка избыточных ионов <math>\text{Ag}^+</math>. Положительно заряженные частицы осадка <math>\text{AgBr}</math> начинают адсорбировать анионы эозина Э<sup>-</sup>.</p> <p>В результате этого поверхность осадка сразу окрашивается в красно-фиолетовый цвет, и титрование считается законченным.</p>
<b>8.7. Аргентометрическое титрование.</b>	основано на реакции осаждения $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ и $\text{I}^-$ ионов катионами серебра с образованием галогенидов. При взаимодействии стандартного раствора $\text{AgNO}_3$ с $\text{Cl}^-$ и

	<p>Br<sup>-</sup>-ионами образуются малорастворимые осадки по уравнениям реакций:</p> $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$ <p>При определении содержания серебра в стандартном растворе AgNO<sub>3</sub> пользуются стандартным раствором хлорида натрия или калия. Титрование проводят непосредственно раствором AgNO<sub>3</sub> или же вводят избыток AgNO<sub>3</sub>, а последний оттитровывают раствором NaCl или тиоциа-натом. Наиболее распространенным методом определения хлорида является метод Мора. В качестве индикатора используют раствор хромата калия, который с нитратом серебра образует малорастворимый осадок хромата серебра по уравнению</p> $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KNO}_3.$ <p>При титровании раствором нитрата серебра в присутствии хромата калия красный осадок хромата серебра появляется лишь после добавления избытка Ag<sup>+</sup>, когда все хлорид-ионы уже осаждены. При этом всегда к анализируемой жидкости приливают раствор нитрата серебра, а не наоборот.</p>
<p><b>Ограничения использования метода аргентометрии:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• используют только в нейтральных или слабощелочных растворах (pH 7-10), в кислых растворах осадок Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> растворяется, в сильнощелочных растворах нитрат серебра разлагается с образованием нерастворимого оксида серебра Ag<sub>2</sub>O;</li> <li>• метод не применим, если анализируемые растворы содержат ионы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, в присутствии которых ионы Ag<sup>+</sup> образуют аммиачные комплексные ионы [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; мешают также Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и другие ионы, образующие осадки с хроматом калия K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.</li> </ul>

## 9. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**9.1.** Сущность фотометрического анализа, закон Бугера-Ламберта-Бера, оптическая плотность растворов. Достоинства, недостатки, области применения фотоколориметрического анализа.

**9.2.** Условия проведения колориметрического анализа. Визуальные колориметрические методы.

**9.3.** Фотоэлектроколориметры, ФЭК -56М.

<b>9.1. Фотоколориметрический анализ</b>	- это метод физико-химического анализа, в котором определяемый ион с помощью реактива приводят в устойчивое окрашенное соединение, затем измеряют интенсивность светового потока, прошедшего через окрашенный раствор, оптическую плотность окрашенного раствора.
<b>Колориметрия</b>	- это метод анализа, основанный на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра.
<b>Фотоколориметрия</b>	- это метод анализа, основанный на поглощении световых потоков, анализ проводят с помощью фотоэлементов.
<b>Сущность метода фотоколориметрии:</b>	<p>между интенсивностью окраски и содержанием в этом растворе окрашенного вещества, содержащего анализируемый ион существует зависимость, называемая <u>законом Бугера-Ламберта-Бера</u>:</p> $I = I_0 * 10^{-\epsilon c l}$ <p>где: J - интенсивность света, прошедшего через раствор; J<sub>0</sub> - интенсивность падающего на раствор света; ε - коэффициент поглощения света (постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая от его природы); C - концентрация окрашенного вещества в растворе; концентрация анализируемого иона; l - толщина светопоглощающего слоя, см.</p>
<b>Физический смысл закона Бугера-Ламберта-Бера:</b>	растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации его и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии.
<b>Оптическая плотность раствора</b>	<p>Если прологарифмировать уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера и изменить знаки на обратные, то</p> $\lg \frac{J_0}{J} = \epsilon c l = D$

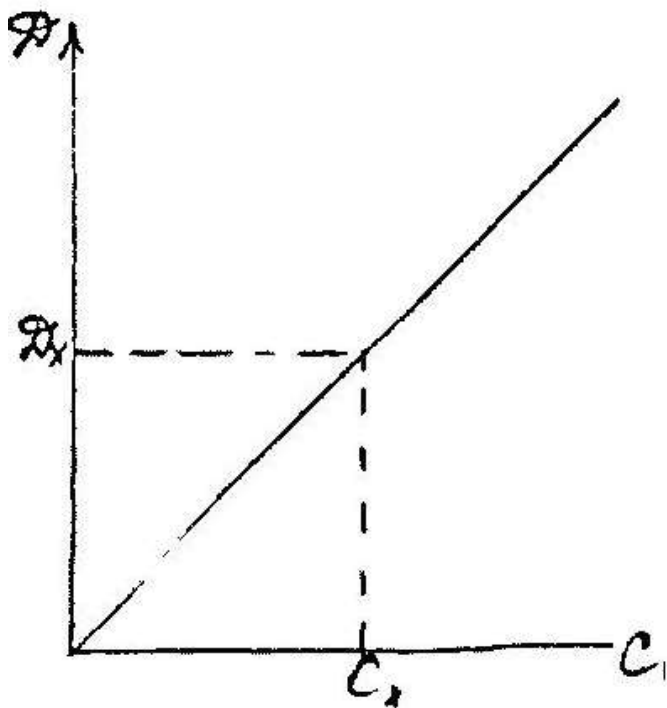
	<p>Величина <math>\lg \frac{J_0}{J}</math> является очень важной характеристикой окрашенного раствора.</p> <p>Ее называют <b>оптической плотностью раствора</b> и обозначают буквой D.</p> $D = \varepsilon cl$ <p>Из этого уравнения следует, что оптическая плотность раствора прямопропорциональна концентрации окрашенного вещества, содержащего анализируемый ион, и толщине слоя раствора.</p> <p>Таким образом, чтобы определить концентрацию анализируемого иона (C), необходимо измерить оптическую плотность (D) окрашенного раствора.</p>
<b>Метод колориметрии</b>	<p>В колориметрии используют химические реагенты, которые образуют окрашенные соединения с определяемым веществом.</p> <p>Сравнивая полученную окраску стандартного раствора того же вещества, определяют содержание окрашенного вещества в исследуемом растворе.</p> <p>Интенсивность окраски можно измерять визуальным (очень субъективный метод) и фотоколориметрическими методами.</p> <p>Приборы, предназначенные для измерения интенсивности окраски визуальным методом, называют <b>колориметрами</b>.</p>
<b>Достоинства колориметрии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• быстрота;</li> <li>• простота.</li> </ul>
<b>Недостаток колориметрии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• неточность.</li> </ul>
<b>Достоинства фотоколориметрии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• высокая точность;</li> <li>• используются экспериментальные данные в точках; достаточно удаленных от точки эквивалентности, т.е. реакция не проходит до конца;</li> <li>• фотометрическое фиксирование конечной точки применимо ко всем типам реакций.</li> </ul>
<b>Недостаток фотоколориметрии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• обязательное требование - выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера.</li> </ul>
<b>Области применения:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• в агрономических исследованиях;</li> <li>• в биохимии для определения содержания гемоглобина в крови;</li> <li>• в фармации для определения примесей в лекарственных препаратах;</li> <li>• для определения окраски жидкостей и pH среды.</li> </ul>
<b>9.2. Условия проведения колориметрического</b>	<p>1. Испытуемый и стандартный растворы готовят совершенно одинаковым способом и в одинаковых сосудах; реактивы прибавляют в одинаковой последовательности.</p>

<p><b>анализа:</b></p>	<p>Температура сравниваемых растворов также должна быть одинакова.</p> <p>2. Перед прибавлением реактива, вызывающего окраску, оба раствора должны быть бесцветны. При необходимости нежелательную окраску устраняют.</p> <p>3. Если испытуемый раствор содержит какие-нибудь примеси, то и к стандартному раствору добавляют такое же количество этих примесей.</p> <p>4. Интенсивность измеряемой окраски не должна быть у растворов ни слишком малой, ни слишком большой.</p> <p>5. Необходимо, чтобы окраска растворов была достаточно устойчивой в течение всего времени, необходимого для колориметрирования. Обычно окраски сравнивают сейчас же после приготовления растворов.</p> <p>6. Растворы колориметрируют по возможности быстро. Длительное наблюдение утомляет глаза и снижает точность отсчета.</p> <p>7. Концентрации сравниваемых растворов должны быть небольшими (не более 1-2%) и не должны сильно отличаться друг от друга.</p> <p>Не всегда стандартными окрашенными образцами для колориметрирования служат растворы.</p> <p>Образцы могут быть изготовлены из цветной пластмассы или представлять собой стандартные стекла, на которые нанесены желатиновые пленки с красителями. В качестве стандартов используют цветные таблицы с образцами окрасок.</p>
<p><b>Визуальные колориметрические методы:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. метод стандартных серий;</li> <li>2. метод колориметрического титрования;</li> <li>3. метод уравнивания;</li> <li>4. метод разбавления.</li> </ol>
<p><b>Метод стандартных серий (метод цветной шкалы)</b></p>	<p>Приготавливают ряд стандартных растворов какого-либо вещества с постепенно изменяющимися концентрациями в определенном объеме растворителя. Помещают определенный объем каждого стандартного и такой же объем анализируемого раствора в пробирку, добавляют равные объемы необходимых реактивов. Сравнивают интенсивность полученной окраски исследуемого и стандартных растворов. Если окраска анализируемого раствора по интенсивности совпадет с цветом стандартного раствора, содержащего 0,4 мг данного вещества, то содержание его в исследуемом растворе равно 0,4 мг. Если окраска исследуемого раствора соответствует промежуточной концентрации, например между 0,4 и 0,5 мг, то концентрацию анализируемого раствора берут средней между соседними кон-</p>

	<p>центрациями стандартных растворов (приблизительно 0,45 мг). Рекомендуется для получения более точных результатов приготовить промежуточные серии стандартных растворов.</p> <p>Метод дает приближенные результаты, и во время работы необходимо часто возобновлять шкалу из-за неустойчивости окраски некоторых стандартных растворов. При выполнении анализа методом стандартных серий соблюдение основного закона колориметрии (закона Бугера-Ламберта-Бера) не является обязательным из-за большой погрешности метода.</p>
<p><b>Метод колориметрического титрования (метод дублирования)</b></p>	<p>Определенный объем анализируемого окрашенного раствора неизвестной концентрации сравнивают с таким же объемом воды, к которой добавляют из бюретки окрашенный стандартный раствор того же вещества определенной концентрации до уравнивания интенсивности окрасок. По совпадению интенсивности окрасок стандартного и исследуемого растворов определяют содержание вещества в растворе неизвестной концентрации.</p> <p>Концентрацию вещества в анализируемом растворе <math>C_x</math> (в г/мл) находят по формуле:</p> $C_x = \frac{TV}{V_1},$ <p>где <math>T</math> — титр стандартного раствора, г/мл; <math>V</math> — объем стандартного раствора, мл; <math>V_1</math> — объем анализируемого раствора, взятого для колориметрирования, мл.</p> <p>Метод неприменим при реакциях, протекающих медленно, и при необходимости дополнительных обработок (кипячение, фильтрование и др.).</p>
<p><b>Метод уравнивания</b></p>	<p>Сравнение интенсивности окрасок анализируемого и стандартного растворов проводят в колориметрах. Метод основан на том, что, изменяя толщину слоя двух растворов с различной концентрацией одного и того же вещества, добиваются такого состояния, при котором интенсивность светового потока, прошедшего через оба раствора, будет одинакова — наступает оптическое равновесие. Оптическая плотность каждого раствора соответственно равна:</p> $A_1 = \varepsilon C_1 l_1 \text{ И } A_2 = \varepsilon C_2 l_2$ <p>где <math>C_1</math> и <math>l_1</math>, — соответственно концентрация и толщина слоя анализируемого раствора; <math>C_2</math> и <math>l_2</math> — концентрация и толщина слоя стандартного раствора.</p> <p>Так как коэффициент поглощения <math>\varepsilon</math> у обоих растворов один и тот же, то равенство упростится:</p>

	$C_1 l_1 = C_2 l_2 \text{ и } C_1 = C_2 \frac{l_2}{l_1}$ <p>Следовательно, толщина слоев двух сравниваемых растворов при одинаковой окраске обратно пропорциональна отношению их концентраций.</p> <p>Метод уравнивания является наиболее точным методом колориметрирования.</p>
<p><b>Метод разбавления</b></p>	<p>Одинаковую интенсивность окраски анализируемого и стандартного растворов получают путем постепенного разбавления водой или соответствующим растворителем того раствора, который более окрашен.</p> <p>Разбавление проводят в одинаковых узких цилиндрах с делениями на миллилитры и десятые доли. Два одинаковых по размерам и формам цилиндра с анализируемым и стандартными растворами помещают рядом в специальный штатив с экраном из матового стекла. В более интенсивно окрашенный раствор вливают воду или растворитель до тех пор, пока окраска обоих растворов не станет одинаковой. После совпадения окрасок растворов измеряют объемы растворов в цилиндрах и рассчитывают содержание веществ в растворе неизвестной концентрации.</p>
<p><b>9.3. Фотоэлектрокolorиметр (ФЭК)</b></p>	<p>- это прибор для измерения оптической плотности раствора.</p>
<p><b>Принцип работы фотоэлектрокolorиметра (ФЭК):</b></p>	<p>световой поток проходит через кювету с окрашенным раствором. Прошедший через раствор световой поток попадает на фотоэлемент, в котором световая энергия превращается в электрическую. Сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотоэлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения (закон А.П. Столетова), а следовательно и концентрации анализируемого иона.</p> <div data-bbox="718 1545 1372 1948" data-label="Diagram"> </div> <p><u>Оптическая схема фотоэлектрокolorиметра ФЭК-56М:</u>  1 — источник света, 2 — светофильтр, 3 — призма, которая делит световой поток на два, 4, 4' — линзы, 5, 5'</p>

	<p>— зеркала, 6, 6' — кюветы, 7, 8 — диафрагмы, 9, 9' — сурьмяно-цезиевые фотоэлементы, 10 — индикатор (миллиамперметр)</p> <p>Фотоэлектроколориметры позволяют оценить окраску более объективно, чем это можно сделать на глаз. В фотоколориметре интенсивность окраски определяют с помощью фотоэлемента, т.е. слоя полупроводника (селен, сульфид серебра и др.), нанесенного на металлическую пластинку. Фотоэлемент преобразует световую энергию в электрическую. Световой поток, попадая на фотоэлемент, возбуждает в нем электрический ток. Возникающий в фотоэлементе ток регистрируется включенным в цепь чувствительным гальванометром, отклонение стрелки которого пропорционально освещенности фотоэлемента.</p>
<p><b>Типы фотоэлектроколориметров:</b></p>	<p>прямого действия (с одним оптическим плечом) и дифференциальные (с двумя оптическими плечами).</p> <p>Первые имеют один фотоэлемент, вторые - два. Фотоколориметры с двумя фотоэлементами более удобны. Получаемые с их помощью отсчеты меньше зависят от колебаний тока в цепи.</p> <p>Для определения концентрации вещества измеряют оптическую плотность исследуемого раствора (<math>D_{ис}</math>) и стандартного раствора (<math>D_{ст}</math>). Между этими величинами и концентрациями растворов - следующее соотношение:</p> $\frac{C_{ис}}{C_{ст}} = \frac{D_{ис}}{D_{ст}}$ <p>Отсюда концентрация исследуемого раствора определяется по формуле:</p> $C_{ис} = C_{ст} \frac{D_{ис}}{D_{ст}}$ <p>При массовых фотоколориметрических анализах для определения концентрации исследуемого раствора пользуются градуировочной кривой, которая и служит для графического нахождения концентрации исследуемого раствора по его оптической плотности.</p>
<p><b>Сущность метода градуировочной кривой (графика)</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Готовят серию стандартных окрашенных растворов, т.е. растворов с разным, но известным количеством анализируемого иона.</li> <li>2. Измеряют оптическую плотность стандартных окрашенных растворов.</li> <li>3. По полученным данным строят градуировочный график.</li> </ol>



(концентрация иона в стандартном растворе)

4. Готовят анализируемый окрашенный раствор, измеряют его оптическую плотность  $D_x$  и по градуировочному графику, соответственно  $D_x$ , определяют  $C_x$  – содержание иона в анализируемом растворе.

## 10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

**10.1.** Сущность метода. Гальванический элемент. Индикаторный электрод. Электрод сравнения. ЭДС гальванического элемента.

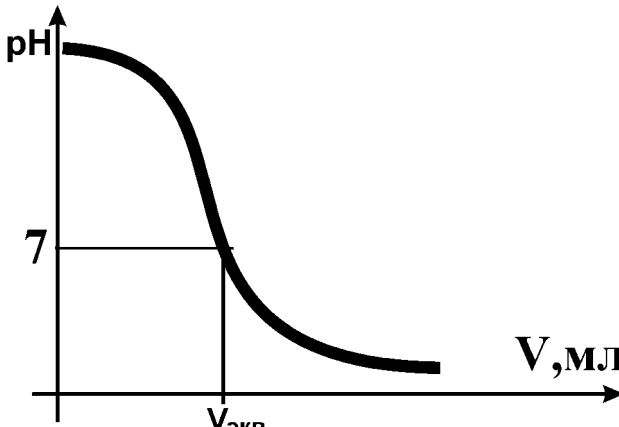
**10.2.** Потенциометрическое титрование, Кривые потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации.

**10.3.** Кислотно-основное потенциометрическое титрование, Способы нахождения конечной точки титрования. рН метр.

**10.4.** Значение и определение окислительно-восстановительного потенциала среды.

<b>10.1. Потенциометрия</b>	- это физико-химический метод, представляющий собой электроды электролитов.
<b>Достоинства метода:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ быстрая;</li> <li>▪ высокая точность определения (0,1%);</li> <li>▪ возможность измерения в мутных и окрашенных растворах;</li> <li>▪ возможность измерения в пастах и в биологических объектах.</li> </ul>
<b>Возможности метода:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Редоксометрия</li> <li>➤ Потенциометрическое титрование</li> <li>➤ Ионметрия</li> <li>➤</li> <li>➤</li> <li>➤</li> </ul>
<b>Сущность метода потенциометрии:</b>	<p>Потенциометрический метод основан на измерении электрических элементов, включающих два электрода, которые погружены в раствор или два различных по составу раствора, имеющих одинаковый контакт.</p> <p>Так как потенциал отдельно взятого электрода измерить нельзя, в потенциометрии составляют из измерительного (индикаторного), потенциал которого зависит от состава раствора и электрода сравнения, потенциал которого не зависит от состава раствора: тогда ЭДС гальванического элемента зависит только от концентрации определяемого иона.</p> <p>Наиболее важным моментом в потенциометрии является выбор электродов. Электроды делятся на электроды сравнения и электроды определения.</p>
<b>Электроды сравнения (или вспомогательными электродами)</b>	<p>называют электроды, имеющие известный и стабильный потенциал в определенной концентрации раствора.</p> <p>К ним относятся: нормальный водородный, каломельный, хлорсеребряный.</p>
<b>Электроды определения (или индикаторные электроды)</b>	имеют переменный потенциал, зависящий от природы и концентрации определяемого вещества в растворе. Существует два основных класса индикаторных электродов: окислительно-восстановительные и ионообменные.

<p><b>Электронообменные электроды</b></p>	<p>- это электроды на межфазных границах которых протекают реакции. К ним относятся окислительно-восстановительные электроды. Количественная зависимость электронного потенциала (E) восстановителя описывается уравнением:</p> $E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[OX]}{[Red]}$ <p><math>E_0</math> – стандартный электродный потенциал окислительно-восстановительной пары  <math>[OX]</math> – концентрация окисленной формы ионов  <math>[Red]</math> - концентрация восстановленной формы ионов.</p>
<p><b>Ионнообменные электроды</b></p>	<p>- их называют мембранными или ионноселективными – это электроды, на границах которых протекают ионнообменные реакции. Электродный потенциал определяется уравнением Нернста.</p> $S = E_0 + 0,059 \lg C$ <p>где C – концентрация определяемого иона  Приборами потенциометрии служат потенциометры, рН-метры, которые могут быть использованы как милливольтметры, а также позволяющие измерять значения рН.</p>
<p><b>10.2. Потенциометрическое титрование (ПТ)</b></p>	<p>основано на определении точки эквивалентности по резкому изменению потенциала электрода, реагирующего на изменение концентрации (активности) продукта реакции.</p>
<p><b>Методы ПТ классифицируют по типу реакции, лежащей в основе определения:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Кислотно-основное</li> <li>• Окислительно-восстановительное</li> <li>• Осадительное</li> <li>• Комплексонометрическое</li> </ul>
<p><b>Выполнение потенциометрического титрования</b></p>	<p>В титруемый раствор помещают индикаторный электрод, чувствительный к активности (концентрации) веществ, участвующих в реакции. Рабочий электрод образует гальванический элемент, который подключают к потенциометру, иономеру).</p> <p>К раствору анализируемого вещества из бюретки прибавляют порциями с ним реагента (рабочий раствор, титрант). Прибавление реагента порциями : крупными дозами и мелкими - в непосредственной близости от точки эквивалентности при постоянном перемешивании.</p> <p>При добавлении рабочего раствора активность потенциалоспособных ионов в результате изменяется и ЭДС. Зависимость ЭДС от объема титранта изображают графически и называют кривой титрования (р</p>

	 <p>Кривая потенциометрического титрования состоит из нескольких участков с различной скоростью изменения потенциала. Начальный участок (до достижения стехиометрически необходимого количества титранта) характеризуется медленным изменением потенциала. Вблизи точки эквивалентности незначительное изменение количества определяющих ионов вызывает резкое изменение потенциала. В точке эквивалентности количество реагента, добавленного в раствор, равно эквивалентно количеству определяемого вещества. При добавлении титранта после точки эквивалентности незначительно изменяет величину потенциала.</p>
<p><b>Потенциометрическое титрование состоит:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. в измерении потенциала индикаторного электрода в процессе титрования;</li> <li>2. в построении кривой титрования;</li> <li>3. в нахождении графически (или вычислении) объема титранта.</li> </ol>
<p><b>Требования к реакциям, используемым в потенциометрическом титровании:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Реакции должны протекать строго количественно.</li> <li>2. Равновесие основной химической и индикаторной реакции должно устанавливаться быстро.</li> <li>3. Для каждого случая подбирать электроды сравнения и индикаторные электроды, потенциал которых зависит от концентрации определяемого компонента.</li> <li>4. В растворе не должны протекать побочные реакции.</li> </ol>
<p><b>Определение точки эквивалентности</b></p>	<p>Основная задача потенциометрического титрования - определение концентрации анализируемого вещества. Точность этого определения зависит от точности определения точки эквивалентности.</p> <p>Точку эквивалентности по кривой потенциометрического титрования устанавливают, установив точку перегиба кривой титрования, построенной по потенциалу индикаторного электрода.</p> <p><u>Точность анализа</u> зависит от точности установления титранта в точке эквивалентности.</p>
<p><b>10.3. Метод кислотно-основного титрования</b></p>	<p>основан на реакции:</p> $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ <p>Пользуясь титрованными растворами щелочей, определяют количество кислот, а с помощью титрованных растворов, кислот, находят количество щелочей. Метод пригоден также и для определения гидролизующихся веществ. Кроме того, можно определить не только с помощью химических индикаторов, но и потенциометрическим методом. В различных методах титриметрического анализа используют различные индикаторные электроды сравнения в зависимости от свойств ко-</p>

ных реакций.

В случае кислотно-основного титрования индикаторными электродными парами: стеклянный, и другие электроды, потенциал которых зависит от активности (активности) ионов водорода. В качестве электрода сравнения используют насыщенный или хлорсеребряный электроды.

Разность потенциалов  $\Delta E$  между индикаторным электродом и электродом сравнения при титровании пропорционально изменению рН раствора.

$$\Delta E = E_{сп} - 0,058 \lg C_{H^+}$$

$$pH = \frac{\Delta E - E_{сп}}{0,058}$$

где  $E_{сп}$  - потенциал электрода сравнения;  $C_{H^+}$  - концентрация ионов водорода.

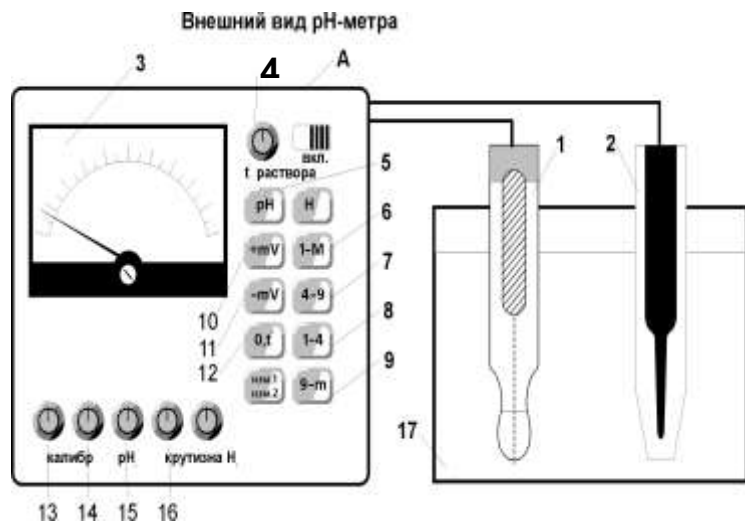
т.к.  $E_{сп} = const = a$ , то  $pH = \frac{\Delta E}{0,058} - a$  (1)

Выражение (1) показывает, что кривая титрования в координатах  $\Delta E$  имеет такой же вид, как и  $pH = f(V_{титранта})$ . В связи с этим для определения конечной точки в кислотно-основном титровании можно воспользоваться

**рН – метр**

измеряет разность потенциалов между этими электродами в растворе. Каждой разности потенциалов соответствует определенное значение рН. Заменяя стеклянный электрод другими ионоселективными электродами, можно измерять концентрацию других ионов (катионов или анионов). Концентрация зависит от концентрации других ионов (катионов или анионов). Промышленность выпускает ионоселективные электроды для измерения концентрации  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $J^-$ .

**Инструкция по работе с рН- метром**



- 1 - стеклянный электрод
- 2 - хлорсеребряный электрод
- 3 - милливольтметр со шкалой рН
- 4 - резистор и температура раствора
- 5 - кнопка включения измерений рН

	<p>6 - грубое измерение рН  7 - точное измерение рН в диапазоне рН = 1 - 4  8 - точное измерение рН в диапазоне рН = 4 - 9  10, 11 - кнопка измерения ЭДС  12 - кнопка включения и регулировки температуры  13 - 16 - ручки настройки.</p> <p><b>Порядок работы на приборе “ рН - метр”</b>  <b>Подготовка:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Установить прибор на рабочем месте.</li> <li>2. Проверить механический нуль показывающего прибора. Ручки “установка нуля” установить на нулевую отметку.</li> <li>3. Присоединить провод заземления к зажиму заземления.</li> <li>4. Установить перемычку в розетку “Потенциометр”.</li> <li>5. Перевести переключатель рода термокомпенсации в положение “0,t”.</li> <li>6. Включить прибор в сеть.</li> <li>7. Нажать кнопку “0,t” - и кнопку любого диапазона измерения.</li> <li>8. Прогреть в течение 20 - 30 минут.</li> <li>9. С помощью буферных растворов проверить показания прибора.</li> </ol> <p><b>Измерение рН:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. При ручной температурной компенсации нажать кнопку “0,t” установить стрелку показывающего прибора против стрелки температуры раствора.</li> <li>2. Поместить электроды в исследуемый раствор.</li> <li>3. Нажать кнопку диапазона рН1 - 14. (Отсчет показаний по шкале прибора).</li> <li>4. Для более точного определения значения рН нажать кнопку любого диапазона рН. (Отсчет показаний производить по верхней шкале прибора).</li> </ol> <p><b>ПРИМЕЧАНИЕ.</b> Перед использованием электроды каждый раз промывать дистиллированной водой.</p>
<p><b>10.4. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП)</b></p>	<p>является одной из функциональных характеристик биологических систем. ОВП характеризует отношение окислительных и восстановительных процессов, показывающая способность системы принимать или отдавать электроны к электроду сравнения.</p> <p>Величина ОВП почв зависит от режима влажности, аэрации, температуры. Например, в аморфных почвах ОВП изменяется в довольно широком диапазоне. На величину ОВП влияют следующие соединения, встречающиеся в почвах: <math>\text{NO}_2^-</math>-<math>\text{NH}_3</math>; <math>\text{SO}_4^{2-}</math>-<math>\text{H}_2\text{S}</math>; <math>\text{PO}_4^{3-}</math>-<math>\text{PH}_3</math>; <math>\text{Mn}^{2+}</math> - <math>\text{Mn}^{3+}</math> - <math>\text{Mn}^{4+}</math>; <math>\text{Cu}^+</math>- <math>\text{Cu}^{2+}</math>;</p> <p>От величины ОВП зависит к каким типам соединений будут переходить марганец в почве.</p> <p>ОВП влияет на интенсивность фиксации азота азотфиксирующими бактериями. Надлежит важная роль в реакциях клеточного дыхания, обеспечения биологической химической энергией в виде АТФ.</p>

## 11. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ. КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА.

**11.1.** Электропроводность растворов электролитов.

**11.2.** Сущность метода кондуктометрии, преимущества, области применения.

**11.3.** Кондуктометрическое титрование. Кривая кондуктометрического титрования. Определение конечной точки титрования.

**11.4.** Аппаратура. Вычисления.

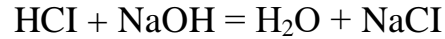
<p><b>11.1. Электрической проводимостью</b></p>	<p>называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля. Ее единицей измерения является сименс (См). Перенос электричества в проводниках первого рода - металлах - осуществляется движением электронов по проводнику в направлении от отрицательного полюса источника тока к положительному. В проводниках второго рода - растворах электролитов - перенос электричества осуществляется движением ионов. Анионы движутся к аноду, катионы - к катоду. Закон Ома остается справедливым и для растворов электролитов:</p> $E = IR = I\rho l/S,$ <p>где <math>E</math> - разность потенциалов между электродами, В; <math>I</math> - сила тока, А; <math>R</math> - сопротивление, Ом; <math>\rho</math> - удельное сопротивление, Ом • см; <math>l</math> - расстояние между электродами, см; <math>S</math> - сечение (площадь поверхности), см<sup>2</sup>. Величина <math>\kappa = 1/\rho</math>, обратная удельному сопротивлению электролита, называется удельной электрической проводимостью.</p>
<p><b>Удельная электрическая проводимость</b></p>	<p>равна электрической проводимости 1 см<sup>3</sup> раствора, находящегося между параллельными электродами площадью 1 см<sup>2</sup> при расстоянии между ними 1 см, или, другими словами, - это электрическая проводимость столба раствора длиной 1 см и площадью поперечного сечения 1 см<sup>2</sup>. Ее единицей измерения является См/см. В разбавленных растворах удельная электрическая</p>

	<p>проводимость с увеличением концентрации растет, при некоторой достаточно высокой концентрации достигает максимума и затем уменьшается. Возрастание электрической проводимости с ростом концентрации в растворах умеренно высоких концентраций происходит вследствие увеличения числа ионов с концентрацией. Однако в концентрированных растворах возникают и другие эффекты, приводящие уже к уменьшению электрической проводимости. В концентрированных растворах возрастают силы межйонного взаимодействия, вследствие чего происходит образование межйонных ассоциатов или ионных пар, увеличивается вязкость раствора и проявляются другие эффекты, снижающие скорость движения ионов и вызывающие уменьшение электрической проводимости. Как суммарный результат действия этих факторов, на кривой электрической проводимости возникает максимум. Для аналитических измерений обычно используется участок кривой с возрастающей удельной электрической проводимостью, т.е. область разбавленных и умеренно концентрированных растворов.</p>
<p><b>Эквивалентной электрической проводимостью</b></p>	<p>называют проводимость раствора, содержащего 1 моль эквивалента вещества и находящегося между двумя параллельными электродами, расстояние между которыми 1 см. Ее единицей измерения является <math>\text{См} \cdot \text{см}^2/(\text{моль экв})</math>.</p> <p>Очевидно, площадь электродов такова, что между ними помещается раствор, содержащий 1 моль эквивалентов вещества.</p> <p>Удельная и эквивалентная проводимости связаны соотношением</p> $\lambda = 1000\kappa/c,$ <p>где <math>c</math> — молярная концентрация эквивалента, моль/л. В области сравнительно невысоких концентраций эквивалентная электрическая проводимость электролитов обычно растет с уменьшением концентрации раствора и повышением температуры.</p>
<p><b>11.2. Кондуктометрические методы анализа</b></p>	<p>- это методы физико-химического анализа, в основе которых лежит измерение электропроводности (<math>L, \text{Ом}^{-1}</math>) или сопротивления (<math>R, \text{Ом}</math>) анализируемого раствора.</p>
<p><b>Сущность метода кондуктометрии:</b></p>	<p>в основе <u>прямой кондуктометрии</u> лежит метод градуировочного графика: готовят серию стандартных растворов (содержание анализируемого иона известно), измеряют их электропроводность или сопротивление,</p>

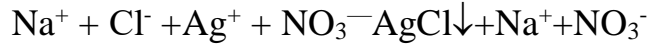
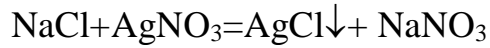
	<p>строят градуировочный график, определяют электропроводность или сопротивление анализируемого раствора и по графику определяют <b>активность анализируемого иона</b> (<math>a</math>), действительную концентрацию иона рассчитывают по уравнению:</p> $C = \frac{a}{f}$ <p><math>f</math>- коэффициент активности.</p> <p>Для определения электропроводности, сопротивления раствора используют прибор – <b>реохордный мост</b>.</p>
<p><b>Преимущества метода кондуктометрии:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ высокая экспрессность;</li> <li>▪ простота и доступность измерительных приборов;</li> <li>▪ достаточная точностью (прямые кондуктометрические измерения имеют погрешность 1—2%, при соблюдении специальных условий она снижается до 0,2%);</li> <li>▪ возможность проведения автоматического и дистанционного анализа;</li> <li>▪ возможность анализа любых агрессивных сред, так как электроды с анализируемым раствором не соприкасаются. Электроды можно поместить, например, с наружной стороны трубопровода, по которому протекает жидкость, и получать таким образом информацию о составе раствора в любой момент времени;</li> <li>▪ анализ мутных растворов, взвесей, эмульсий, окрашенных растворов.</li> </ul>
<p><b>Области применения метода кондуктометрии:</b></p>	<p>Прямое измерение электрической проводимости является наиболее эффективным методом контроля качества дистиллированной воды в лабораториях, технической воды в так называемых тонких химических или фармацевтических производствах, в технологии водочистки и оценке загрязненности сточных вод, теплотехнике (питание котлов) и т.д.</p> <p>Кондуктометрические датчики с успехом применяются в автоматизированных схемах контроля производства в некоторых отраслях химической, текстильной и пищевой промышленности, гидроэлектрометаллургии и т.д.</p> <p>Разработана методика кондуктометрического определения малых количеств углерода (<math>10^{-2}</math>—<math>10^{-3}\%</math>) в сталях и металлах. Методика включает сжигание образца в токе кислорода, поглощение <math>\text{CO}_2</math>, раствором <math>\text{Ba}(\text{OH})_2</math> и измерение его электрической проводимости. Содержание углерода находят по градуировочной кривой.</p>

	<p>Методы прямой кондуктометрии используют для контроля качества молока, различных напитков и пищевых продуктов.</p> <p>Обширную область применения имеет кондуктометрическое титрование. Сильные минеральные кислоты в водном растворе (<math>\text{HClO}_4</math>, <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{HNO}_3</math> и др.) титруются щелочью при больших и достаточно малых концентрациях (до <math>10^{-4}</math> моль/л). Так же титруются сильные основания (<math>\text{NaOH}</math>, <math>\text{KOH}</math> и др.) сильными кислотами. Легко титруются муравьиная, уксусная и другие кислоты средней силы. Кривые кондуктометрического титрования ряда органических кислот (янтарной, адипиновой и др.) при титровании слабым основанием имеют более резко выраженный излом в точке эквивалентности, чем кривые титрования сильным основанием. Эти кислоты титруют раствором аммиака, причем в реакцию вступают оба протона. Аминокислоты (глицин, аланин, валин и др.) титруются сильными основаниями.</p> <p>Методом кондуктометрического титрования определяют многие катионы и анионы. Нитратом серебра титруют хлорид, бромид, иодид, цианид, тиоцианат, оксалат, ванадат, тартрат, салицилат и некоторые другие анионы. Титрованием в среде 90% -го спирта определяют <math>\text{Cl}^-</math> в природных водах при содержании порядка 10 мкг. Содержание <math>\text{I}^-</math> и <math>\text{Cl}^-</math> в смеси может быть определено без предварительного разделения. Титрование ацетатом или хлоридом бария применяют для определения сульфата, хромата, карбоната, оксалата, цитрата и других анионов обычно при добавлении в анализируемый раствор спирта. Сульфаты таким методом определяют в природных водах и аналогичных объектах.</p>
<p><b>11.3. Кондуктометрическим титрованием</b></p>	<p>называется метод объемного анализа, в котором индикатором служит электропроводность титруемого раствора.</p>
<p><b>Сущность метода кондуктометрического титрования</b></p>	<p>В растворах электролитов в процессе реакции изменяется величина электропроводности и в момент эквивалентности достигает минимального значения. Это происходит потому, что ионы, движущиеся с одной скоростью заменяются ионами, движущимися с другой. Так, например, при титровании кислот и оснований резкое изменение электропроводности раствора наблюдается главным образом вследствие замены высокоподвижных ионов <math>\text{H}^+</math> или <math>\text{OH}^-</math> на менее подвижные катионы или</p>

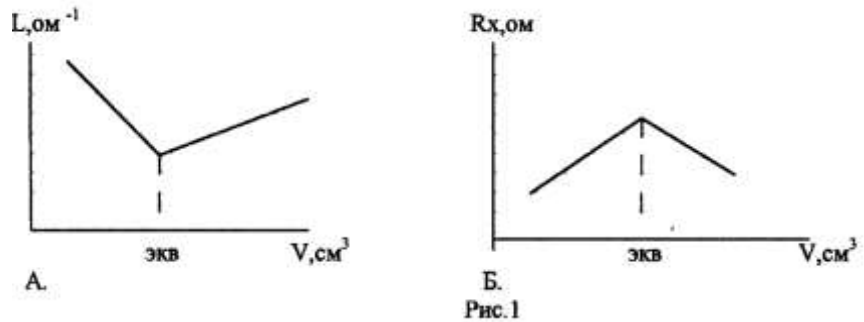
анионы ( $\text{Na}^+$  или  $\text{Cl}^-$  в примере)



При титровании электролитов, ионы которых образуют труднорастворимые соединения, электропроводность меняется преимущественно за счет изменения концентрации ионов в растворе:



Рассмотрим кривую кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием. До начала титрования электропроводность титруемого раствора обусловлена наличием  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , причем ионы  $\text{H}^+$  обладают высокой подвижностью, поэтому электропроводность раствора высока (рис. 1).



В ходе титрования в титруемом растворе уменьшается концентрация высокоподвижных ионов  $\text{H}^+$ , так как они связываются с ионами  $\text{OH}^-$  с образованием малодиссоциирующего соединения  $\text{H}_2\text{O}$ . Вследствие этого электропроводность  $L$  постепенно уменьшается до полной нейтрализации ( точки эквивалентности).

$$L = \frac{1}{R_x} \text{ Ом}^{-1},$$

где  $R_x$ - сопротивление титруемого раствора, Ом  
 $L$ - электропроводность раствора,  $\text{Ом}^{-1}$

После достижения точки эквивалентности дальнейшее прибавление  $\text{NaOH}$  будет увеличивать электропроводность раствора и уменьшать сопротивление вследствие появления в растворе свободных высокоподвижных ионов гидроксила  $\text{OH}^-$ .

Минимальное значение электропроводности ( $L$ ) и максимальное значение сопротивления ( $R_x$ ) на графиках (а, б) соответствуют по оси абсцисс точке эквивалентности (ТЭ) объема раствора, пошедшего на титрование.

Опустив перпендикуляр на ось абсцисс из точек перелома кривой на графике, определяем объем щелочи пошедший на титрование известного объема кислоты. Нормальность кислоты (молярная концентрация эквивалента) рассчитывают по уравнению:

$$N_k \cdot V_k = N_{щ} \cdot N_{щ}$$

$$N_k = \frac{N_{щ} \cdot V_{щ}}{V_k}$$

В отличие от метода титрования с цветным индикатором кондуктометрический метод позволяет успешно следить за ходом химических реакций, протекающих в мутных и окрашенных растворах, в которых изменение цвета индикатора маскируется.

#### 11.4. Прибор для измерения сопротивления Rx

а следовательно, электропроводности  $L(1/Rx)$ , схематически представлен на рис.2.

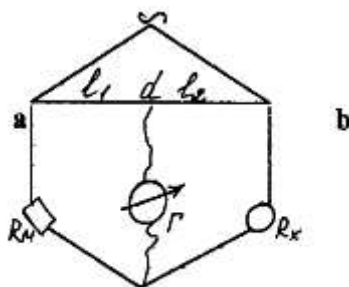


Рис.2

Перемещая контакт ~ по сопротивлению а в. находят такое положение, когда гальванометр «Г» показывает равенство:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{Rm}{Rx}$$

где Rm- известное сопротивление,  
Rx- искомое сопротивление,

Откуда определяем Rx:  $Rx = Rm \cdot \frac{L_2}{L_1}$

Определяем отношения  $\frac{L_2}{L_1}$  проводиться с помощью

**реохордного моста Р-38** следующим образом:

1. Прибор включается в сеть переменного тока напряжением 220 В (8), при этом вилку включения надо поставить так, чтобы цифра 220 находилась на стороне панели моста. Переключатель питания (3) ставится в положение « ~ »

2. После ополаскивания сосуда электролитической ячейки (9) исследуемым раствором, он наполняется этим раствором так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор.

3. Соединяются электроды электролитической ячейки (9) с клеммами "Rx" (1).

4. Переключатель плеча сравнения (4) устанавливается в положение «Установка нуля». Переключатель гальванометра (6) ставится в положение «точно», вращением корректора устанавливается: стрелка гальванометра в нулевое положение.

После установки гальванометра (6) определяется сопротивление раствора. Для этого устанавливается переключатель гальванометра в положение «грубо» и передвижением рукоятки переключателя плеча сравнения (4) вводится известное сопротивление  $R_M$  (10). Вращением рукоятки реохорда (5) стрелка гальванометра приводится к нулевому положению. Если это не удаётся, то изменяют сопротивление  $R_M$  и опять рукояткой реохорда уравнивается мост. Для точного определения сопротивления переводится переключатель гальванометра в положение «точно» и опять стрелка гальванометра подводится к «0»

5. Производится отсчёт по шкале (7), которая выдаёт числовое значение отношение плеч  $\frac{L_2}{L_1}$

6. Вычисляется величина измеряемого сопротивления по формуле:

$$R_x = R_M * \frac{L_2}{L_1}$$

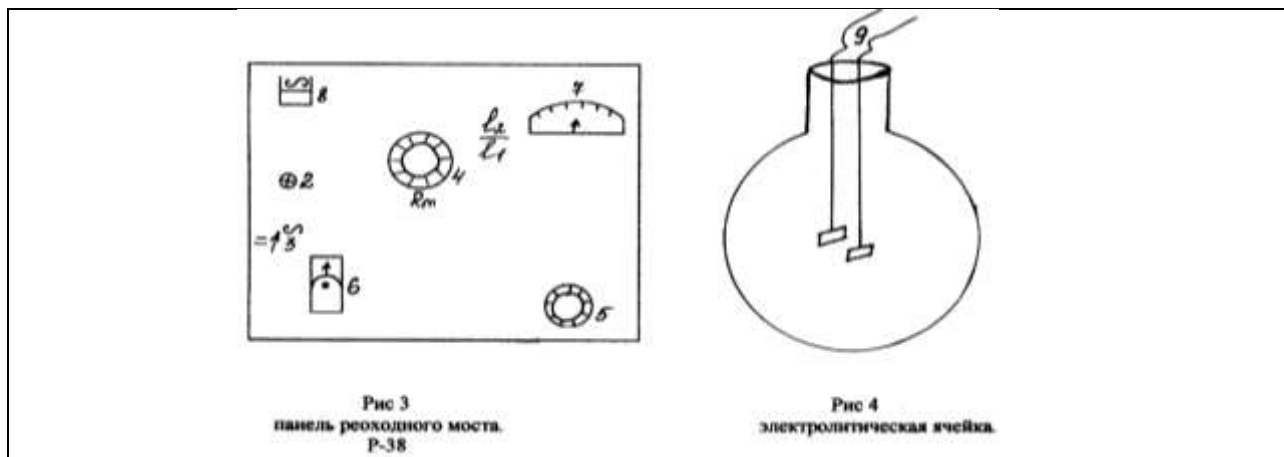
где  $R_x$ -сопротивление раствора, ом.

$R_M$ -сопротивление, взятое при измерении, например 100 ом;

$\frac{L_2}{L_1}$  -показание по шкале («отношение плеч»).

Для получения более точных данных следует повторить измерения 2-3 раза и взять среднее значение.

7. При кондуктометрическом титровании значение постоянной сосуда не обязательно.



## 12. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- 12.1. Сущность хроматографического анализа, понятие хроматограммы, хроматограф.
- 12.2. Классификация методов хроматографического анализа, области применения.
- 12.3. Ионообменная хроматография.
- 12.4. Газовая хроматография.
- 12.5. Распределительная хроматография.

<b>12.1. Хроматография</b>	- это экспериментальный метод разделения компонентов смеси между стационарной (неподвижной) фазой и подвижной фазой. По характеру стационарной фазы хроматография подразделяется на два типа - адсорбционную и распределительную.
<b>В адсорбционной хроматографии</b>	стационарной фазой является твердое вещество. Это твердое вещество адсорбирует порцию каждого компонента из смеси.
<b>В распределительной хроматографии</b>	стационарной фазой является жидкость. Компоненты смеси распределяются между этой жидкостью и подвижной фазой.
Метод хроматографического анализа предложил русский ученый М. С. Цвет (1903). Извлекая петролеиным эфиром смесь пигментов из зеленых листьев, он пропускал раствор через стеклянную трубку с карбонатом кальция и наблюдал, как отдельные пигменты (хлорофилл, каротин, ксантофилл), последовательно адсорбируясь в колонке, образуют ряд колец, то есть хроматограмму. Поэтому и метод фазового разделения смесей на отдельные компоненты с помощью адсорбции был назван хроматографическим.	
<b>Хроматографический</b>	- физико-химический метод разделения компонентов

<p><b>метод анализа</b></p>	<p>сложных смесей газов, паров, жидкостей или растворенных веществ, основанный на использовании сорбционных процессов в динамических условиях.</p> <p>В простейшем виде эти условия осуществляются при прохождении раствора, содержащего растворенные вещества, через колонку со слоем сорбента.</p> <p>Вследствие различной сорбируемости компонентов смеси происходит их разделение по длине колонки за счет многократного повторения сорбции, десорбции и других процессов.</p>
<p><b>Сущность метода хроматографии</b></p>	<p>При проведении хроматографического анализа выбирают нужную подвижную и неподвижную фазы в зависимости от свойств анализируемых веществ, устанавливают необходимый режим хроматографа (температуру, скорость подачи подвижной фазы, детектор), затем проводят хроматографическое разделение и регистрируют сигнал. График, связывающий сигнал с объемом газа-носителя <math>V</math> или временем его прохождения <math>t</math> через сорбционную колонку называется хроматограммой. На хроматограмме каждому компоненту анализируемой пробы отвечает соответствующий пик. Хроматограмма представляет собой зависимость сигнала прибора (ось ординат) от времени (ось абсцисс) (см. рис. 1):</p> <div data-bbox="826 1182 1316 1541" data-label="Figure"> </div> <p>Рисунок 1 - Хроматограмма смеси двух веществ:  <math>r_1</math>, <math>r_2</math>, <math>m</math> – компоненты</p> <p>В настоящее время появились приборы, объединяющие хроматографическую колонку с прибором проточного типа, который непрерывно фиксирует какое-либо свойство вещества на выходе из колонки. Такой прибор называют детектором. Вся аналитическая система, сочетающая разделение и измерение, составляет один прибор, называемый хроматографом.</p> <p>Хроматографический процесс заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей компоненты</p>

разделяемой смеси, относительно неподвижной. **Подвижной фазой** может быть жидкость (раствор анализируемой смеси веществ) или газ (смесь газов или паров веществ), **неподвижной фазой** - твердое вещество или жидкость, адсорбированная на твердом веществе, которое называют *носителем*. При движении подвижной фазы вдоль неподвижной компоненты смеси сорбируются на неподвижной фазе. Каждый компонент сорбируется в соответствии со средством к материалу неподвижной фазы (вследствие адсорбции или других механизмов). Поэтому неподвижную фазу называют также **сорбентом**. Захваченные сорбентом молекулы могут перейти в подвижную фазу и продвигаться вместе с ней дальше, затем снова сорбироваться. Таким образом, происходит распределение молекул каждого компонента между двумя фазами. Чем сильнее средство компонента к неподвижной фазе, тем сильнее он сорбируется и дольше задерживается на сорбенте, тем медленнее его продвижение вместе с подвижной фазой. Поскольку компоненты смеси обладают разным средством к сорбенту, при перемещении смеси вдоль сорбента произойдет разделение: одни компоненты задержатся в начале пути, другие продвигнутся дальше и т. д. Когда компоненты смеси окрашены, получающаяся хроматограмма позволяет непосредственно судить о качественном и количественном составе веществ, присутствующих в смеси; бесцветные хроматограммы окрашивают специальными реактивами. Массу каждого компонента, выделенного из смеси хроматографическим методом, определяют обычными химическими, физико-химическими или физическими методами.

Итак, в хроматографическом процессе сочетаются термодинамический (установление равновесия между фазами) и кинетический (движение компонентов с разной скоростью) аспекты.

В колоночном варианте разделение проводят в колонке, в плоскостном варианте — на бумаге или в тонком слое сорбента. Наиболее широко распространена колоночная хроматография.

Существует несколько приемов разделения веществ на колонках.

В одном из них пробу в виде раствора или газа пропускают через колонку, при этом компоненты

смеси (например, А, В, С и D) распределяются вдоль сорбента, образуя зоны. Сорбент с зонами называют **внутренней хроматограммой**. Если вещества окрашены, то внутренняя хроматограмма позволяет судить о качественном составе смеси. (первая хроматограмма, полученная Цветом при разделении хлорофилла на пигменты, являлась внутренней). Если компоненты смеси не окрашены или необходимо количественно определить содержание компонента в каждой зоне, то прибегают к другим способам хроматографирования. Один из них - **фронтальная хроматография**, которая заключается в том, что сначала колонку промывают растворителем, а затем непрерывно пропускают раствор смеси веществ (например, А, В, С). На выходе из колонки собирают раствор, называемый *элюатом*. Первым выйдет наименее сорбируемый компонент, затем смесь этого компонента и вещества с несколько большей сорбируемостью и т. д. Таким способом удастся выделить в чистом виде лишь один компонент смеси - наименее сорбируемый. Метод фронтальной хроматографии имеет ограниченное применение и используется для концентрирования примесей по числу ступенек на хроматограмме, а также для выделения только одного компонента смеси.

Другой вариант - *элюентная хроматография*. При таком способе хроматографирования в колонку вводят небольшую порцию смеси и промывают колонку растворителем, называемым *элюентом*. По мере прохождения элюента через колонку вещества перемещаются вместе с ним с разной скоростью, зависящей от сродства к сорбенту. В результате на выходе из колонки сначала появляется наименее сорбируемое вещество, затем другие вещества в порядке возрастания сорбируемости. Фиксируя аналитический сигнал, на выходе получают элюентную хроматограмму, состоящую из ряда пиков, каждый из которых соответствует отдельным компонентам смеси. По оси абсцисс откладывают время, а по оси ординат концентрацию веществ либо величину, связанную с ней (например, электропроводимость или оптическую плотность).

Полнота и скорость разделения веществ зависят от природы подвижной и неподвижной фаз, в частности от их агрегатного состояния. Подвижная фаза

	<p>может быть газом или жидкостью, в зависимости от этого различают методы <i>газовой</i> и <i>жидкостной хроматографии</i>. Неподвижной фазой могут служить твердые вещества и жидкости, соответственно различают методы газотвердофазные и газожидкостные, а также жидкость - твердофазные и жидкость - жидкостные.</p> <p>Разделение веществ протекает по разным механизмам в зависимости от природы сорбента и веществ анализируемой смеси. По механизму взаимодействия вещества и сорбента различают <i>сорбционные методы</i>, основанные на законах распределения, и <i>гель-фильтрационные</i> (проникающая хроматография), основанные на различии в размерах молекул разделяемых веществ. Наиболее многочисленная группа сорбционных методов включает: адсорбционные, распределительные, ионно-обменные и осадочные.</p>
<b>12.2. Хроматографические методы классифицируют по общим признакам:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. по агрегатному состоянию среды разделяемой смеси компонентов различают газовую, жидкостную и газожидкостную хроматографию;</li> <li>2. по механизму (или химизму) процесса разделения выделяют адсорбционную, ионообменную, осадочную, распределительную, окислительно-восстановительную и адсорбционно-комплексобразовательную;</li> <li>3. по форме (технике) проведения хроматографического процесса различают колоночную, капиллярную и плоскостную хроматографию (тонкослойную, мембранную и хроматографию на бумаге).</li> </ol>
<b>Области применения хроматографических методов</b>	<p>В агрохимической службе хроматографическое разделение и концентрирование используют перед количественным определением микроэлементов или пестицидных соединений в объектах окружающей среды.</p> <p>В технологическом контроле пищевых производств, хроматографию применяют при анализе смесей органических кислот, аминокислот и других продуктов.</p> <p>Хроматография эффективна не только в химическом анализе, но также и в процессах химической технологии.</p>
<b>12.3. Ионообменная хроматография</b>	- это хроматография, основанная на свойстве подвижных ионов сорбента вступать в обменные реакции с ионами обмывающего раствора.
<b>Ионный обмен</b>	- это процесс, при котором раствор и находящееся с ним в контакте твердое вещество обмениваются ионами одного и того же знака.
<b>Иониты, или ионооб-</b>	- это твердые нерастворимые вещества, способные об-

<p><b>менники</b></p>	<p>менивать свои ионы на ионы внешней среды (ионный обмен).</p> <p>Из неорганических ионитов наиболее часто используют силикагель, пермутит; из органических - целлюлозу, сульфоуголь и синтетически высокомолекулярные вещества - ионообменные смолы.</p> <p>Реакции обмена катионов и анионов:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) <math>RAnH + Na^+ = RAnNa + H^+</math> (повышает кислотность раствора);</li> <li>2) <math>RKtOH + Cl^- = RKtCl + OH^-</math> (повышает щелочность раствора);</li> <li>3) <math>RAnNa + K^+ = RAnK + Na^+</math>;</li> <li>4) <math>RKtCl + NO_3^- = RKtNO_3 + Cl^-</math></li> <li>5) (изменяется солевой состав раствора),</li> </ol> <p>где RAn и RKt - каркас, образующий вместе с ионной группой элементарную ячейку катионита или анионита.</p>
<p><b>Строение ионита</b></p>	<p>Ионит - поливалентный ион с отрицательным или положительным зарядом, связанный ионной связью с подвижным ионом противоположного заряда. Он похож на губку, в порах которой циркулируют противоионы. Если ее погрузить в раствор, противоионы могут ее покинуть и уйти в раствор. Но поскольку обязательно должна сохраняться электронейтральность ионита, противоионы смогут перейти в раствор только в том случае, если в губку попадут новые ионы из раствора в количестве, способном полностью компенсировать заряд противоионов, покинувших губку.</p>
<p><b>Применение ионообменной хроматографии</b></p>	<p>Методами ионной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в продуктах технологической переработки в пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности. Известны методики определения галогенидов, нитрата, нитрита, сульфата, ацетата и т. д., всего свыше 70 анионов неорганических и органических кислот. Число катионов значительно меньше. Методами ионной хроматографии определяют главным образом катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония. Определение многих других катионов оказывается ненадежным, так как они выпадают в осадок в компенсационной колонке с сильноосновной смолой. Ионная хроматография успешно применяется в анализе объектов окружающей среды (атмосферы, воды и т. д.), в клинических исследованиях и многих отраслях</p>

	промышленности.
<b>12.4. Газовая хроматография</b>	- это хроматография, в которой происходит распределение компонентов анализируемой смеси между газовой и твердой или жидкими фазами.
<b>Разновидности газовой хроматографии</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Газо-твердая хроматография (в установке используют твердый инертный пористый носитель).</li> <li>• Газо-жидкостная хроматография (носитель покрыт слоем жидкой фазы).</li> </ul>
<b>Сущность метода газовой хроматографии</b>	Пробу в виде пара вводят в колонку; компоненты, имеющие разную конечную растворимость в неподвижной жидкой или твердой фазе, распределяются между этой фазой и газом по закону равновесия. Элюирование осуществляется пропусканием через колонку какого-либо инертного газа, например азота или гелия. Скорость миграции разных компонентов зависит от их способности растворяться в неподвижной жидкой или твердой фазе. Компоненты с высоким коэффициентом распределения имеют низкую скорость продвижения. Наоборот, компоненты с низкой растворимостью в жидкой или твердой фазе мигрируют быстро. Качественная идентификация компонента основана на величине промежутка времени от момента ввода пробы до момента записи вершины пика; количественные данные получают, вычисляя площадь пика.
<b>Преимущества газовой хроматографии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• экспрессность;</li> <li>• высокая точность;</li> <li>• чувствительность;</li> <li>• автоматизация</li> </ul>
<b>Области применения газовой хроматографии</b>	Метод позволяет решить многие аналитические проблемы. Количественный ГХ анализ можно рассматривать как самостоятельный аналитический метод, более эффективный при разделении веществ, относящихся к одному и тому же классу (углеводороды, органические кислоты, спирты и т.д.). Этот метод незаменим в нефтехимии (бензины содержат сотни соединений, а керосины и масла — тысячи), его используют при определении пестицидов, удобрений, лекарственных препаратов, витаминов, наркотиков и др. При анализе сложных многокомпонентных смесей успешно применяют метод капиллярной хроматографии. Реакционную газовую хроматографию часто используют при определении содержания микроколичеств воды. Вода реагирует с гидридами металлов, с карбидом кальция или металлическим натрием и др., продукты

	<p>реакции (водород, ацетилен) детектируются с высокой чувствительностью пламенно-ионизационным детектором. К парам воды этот детектор малочувствителен. Широко применяют химические превращения в анализе термически неустойчивых биологических смесей. Обычно анализируют производные аминокислот, жирных кислот, сахаров, стероидов. Для изучения высокомолекулярных соединений (олигомеры, полимеры, каучуки, смолы и т. д.) по продуктам их разложения используют пиролизную хроматографию. В этом методе испарение пробы заменяют пиролизом. Карбонаты металлов можно проанализировать по выделяющемуся диоксиду углерода при обработке их кислотами.</p> <p>ГХ используют также в препаративных целях для очистки химических препаратов, выделения индивидуальных веществ из смесей. Метод широко применяют в физико-химических исследованиях: для определения свойств адсорбентов, термодинамических характеристик адсорбции и теплот адсорбции, величин поверхности твердых тел, а также констант равновесия, коэффициентов активности и др.</p> <p>При помощи газового хроматографа, установленного на космической станции «Венера-12», был определен состав атмосферы Венеры. Газовые хроматографы устанавливают в жилых отсеках космических кораблей: организм человека выделяет много вредных веществ, и их накопление может привести к большим неприятностям. При превышении допустимых норм вредных веществ автоматическая система хроматографа дает команду прибору, который очищает воздух.</p>
<p><b>12.5. Распределительная хроматография</b></p>	<p>- это разделение веществ вследствие их различного распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая - подвижна.</p>
<p><b>Сущность метода распределительной хроматографии</b></p>	<p>Метод распределительной хроматографии основан на различном распределении хроматографируемых веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. При этом пористое вещество удерживает на своей поверхности только одну из жидкостей, которая служит неподвижным растворителем. Вторая жидкость, не смешивающаяся с первой, играет роль подвижного растворителя, пропускаемого через колонку с небольшой скоростью. То есть компоненты смеси перемещаются через пористую неподвижную фазу под влиянием движущейся жидкости или газа, называемых подвижной фазой.</p>

<b>Преимущества метода распределительной хроматографии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• легкость;</li> <li>• быстрота исполнения.</li> </ul>
<b>Области применения метода распределительной хроматографии:</b>	<p>Разделения близких по свойствам органических веществ. Например, разделение многочисленных аминокислот, образующихся при гидролизе белка, разделение и определение родственных алифатических спиртов и разделение сахаров.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Разделение неорганических веществ с очень близкими химическими свойствами. Например, разделение редкоземельных металлов.</li> <li>• Концентрирование элементов.</li> <li>• Разделение цис-транс-изомеров неорганических комплексных солей</li> <li>• Анализ гербицидов.</li> <li>• Анализа объектов окружающей среды: воздуха, почвы, воды и т.д. в целях предотвращения их загрязнения.</li> </ul>
<b>Разновидности распределительной хроматографии:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Хроматографическое разделение веществ в тонком слое носителя, нанесенного на пластинку, - тонкослойная хроматография (тех).</li> <li>2. Бумажная распределительная хроматография. В данном методе носителем неподвижного растворителя служит очищенная от примесей фильтровальная бумага.</li> <li>3. Газожидкостная распределительная хроматография.</li> <li>4. Капиллярная распределительная хроматография.</li> <li>5. Колоночная распределительная хроматография.</li> </ol>

### 13. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

**13.1.** Общая характеристика, классификация, преимущества спектроскопического метода анализа.

**13.2.** Спектр электромагнитного излучения, основные характеристики, классификация электромагнитных волн.

**13.3.** Методы оптической спектроскопии. Атомно-эмиссионная спектроскопия.

**13.4.** Атомно-абсорбционная спектроскопия.

<b>13.1. Спектроскопические методы анализа</b>	- это физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируют инструментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.
<b>Классификация спектроскопических методов анализа:</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Эмиссионный спектральный анализ основан на изучении спектров испускания (излучения) или эмиссионных спектров различных веществ. Разновидностью этого анализа является фотометрия пламени, основанная на измерении интенсивности излучения атомов, возбуждаемого нагреванием вещества в пламени.</li><li>• Абсорбционный спектральный анализ основан на изучении спектров поглощения анализируемых веществ. Если происходит поглощение излучения атомами, то абсорбция называется атомной, а если молекулами, то - молекулярной.</li></ul>

<b>Виды абсорбционно-го спектрального анализа:</b>	<p>1. Спектрофотометрия - учитывает поглощение анализируемым веществом света с определенной длиной волны, т.е. поглощение монохроматического излучения.</p> <p>2. Фотометрический метод основан на измерении поглощения анализируемым веществом света не строго монохроматического излучения.</p> <p>3. Колориметрия основана на измерении поглощения света окрашенными растворами в видимой части спектра.</p> <p>4. Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, рассеянного твердыми частицами, взвешенными в растворе, т.е. света, рассеянного суспензией.</p> <p>5. Турбидиметрия основана на измерении количества света, поглощаемого неокрашенными суспензиями.</p> <p><u>В зависимости от того, в какой части спектра происходит поглощение или излучение, различают спектроскопию в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.</u></p>
<b>Люминесцентная спектроскопия</b>	<p>использует свечение исследуемого объекта, возникающее под действием ультрафиолетовых лучей.</p>
<b>Спектроскопия</b>	<p>- чувствительный метод определения более 60 элементов. Его применяют для анализа многочисленных материалов, включая биологические среды, вещества растительного происхождения, цементы, стекла и природные воды. Его используют в металлургической промышленности, в геологических и астрофизических исследованиях.</p>
<b>Преимущества спектроскопии:</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Высокая чувствительность, позволяющая определять многие элементы, когда примеси их в анализируемом веществе не превышают десятитысячных долей процента.</li> <li>• В отличие от химических методов обычно не требует предварительного разделения анализируемого вещества на отдельные компоненты: он позволяет определять несколько элементов при их совместном присутствии.</li> <li>• Быстрота выполнения определений.</li> <li>• Для анализа требуются весьма незначительные количества вещества, иногда несколько миллиграммов.</li> </ul>
<b>13.2. Электромагнитное излучение</b>	<p>- это вид энергии, которая распространяется со скоростью, близкой к скорости света.</p> <p>Распространение электромагнитного излучения удобнее всего представить в виде волнового процесса, характеризующегося такими параметрами, как скорость, частота, длина и амплитуда волны. Для передачи электромаг-</p>

	нитного излучения не нужна проводящая среда.
<b>Спектры испускания</b>	<p>Излучаемые частицы, достаточно удаленные друг от друга, ведут себя независимо одна от другой и испускают меньшее количество характерных спектральных линий (линий в спектрах электромагнитного излучения атомов, молекул и др.), чем это требуется для проведения анализа. В результате получается дискретный спектр, называемый линейчатым. Такими спектрами чаще всего обладают газы, так как молекулы в данной фазе вещества расположены на расстоянии, гораздо превышающем их собственные размеры.</p> <p>Сплошной спектр представляет собой совокупность всех частот в рассматриваемой области. При этом отдельные линии расположены так близко, что их разделение обычными способами невозможно. Непрерывные спектры излучают, во-первых, твердые и жидкие тела, в которых атомы находятся на столь малом расстоянии один от другого, что не могут вести себя независимо друг от друга, и, во-вторых, сложные молекулы с большим числом близких энергетических уровней. Непрерывные спектры также наблюдаются в том случае, если изменение энергии обусловлено частицами с запасом некантованной кинетической энергии.</p> <p>Вторичным эмиссионным излучением объясняется способность к самостоятельному свечению под различными воздействиями. Если свечение прекращается сразу после исчезновения возбуждения, то такой процесс называется флуоресцентным. Спектр излучения, испускаемый при этом, называется спектром флуоресценции.</p>
<b>Спектры поглощения</b>	<p>Для молекул различают вращательный и колебательный спектры. Это разделение связано с тем, что энергию молекулы можно представить в виде суммы энергии, связанной с разными орбиталями внешних электронов молекул, энергии межатомных колебаний всей молекулы и энергии вращения молекулы вокруг центра тяжести. Чисто вращательный спектр поглощения (вся энергия молекулы равна энергии вращения) можно получить под действием микроволнового излучения, энергия которого меньше энергии инфракрасного излучения. В самой же инфракрасной области энергия излучения мала для электронных переходов, поэтому там наблюдается колебательная адсорбция, характеризующаяся колебательным спектром.</p>
<b>Спектры рассеяния</b>	<p>При облучении раствора вещества монохроматическим светом в спектре излучения, рассеянного веществом,</p>

	<p>наблюдается ряд полос излучения - рамановский спектр. Основная полоса рассеянного излучения имеет частоту, совпадающую с частотой возбуждающего излучения, и называется полосой релеевского рассеяния. Кроме нее в рамановском спектре наблюдаются и другие полосы. Их возникновение объясняется колебаниями диполей молекул, которые находятся на различных колебательных уровнях. Часть молекул при этом находится на более низком, часто - на более высоком, по сравнению с основным, колебательных уровнях. Частота излучения, создаваемого колеблющимися диполями таких молекул, отличается от частоты возбуждения на величину, равную частоте колебаний. В связи с этим в рамановском спектре появляются две симметричные относительно релеевского рассеяния полосы. Полоса с более низкой частотой имеет большую интенсивность.</p>
<p><b>13.3. Методы оптической спектрометрии основаны на поглощении или испускании рентгеновского, видимого или ультрафиолетового излучения.</b></p>	
<p><b>Эмиссионные методы</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Дуговая атомная спектроскопия (в качестве источника энергии, требуемой для энергетических переходов, используют электрическую дугу).</li> <li>• Искровая атомная спектроскопия (в качестве источника энергии используют электрическую искру).</li> <li>• Пламенно-эмиссионная спектроскопия (фотометрия пламени) - в качестве источника энергии используют пламя.</li> </ul>
<p><b>Абсорбционные методы</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на измерении поглощения света (определенной длины волны) при прохождении его через пламя, где содержится анализируемый элемент.</li> <li>• Непламенная атомно-абсорбционная спектроскопия основана на измерении поглощения света при прохождении его через «непламенные атомизаторы» - приборы, осуществляющие процесс распада молекул на составные части и превращения их в атомы и ионы без нагревания пламенем.</li> </ul>
<p><b>Атомно-эмиссионная спектроскопия</b></p>	<p>Эмиссионный спектральный анализ основан на изучении спектров испускания (излучения) или эмиссионных спектров различных веществ. Эмиссионный спектральный анализ был разработан немецкими учеными Бунзенем и Кирхгофом в 1859 г. С помощью спектрального анализа они открыли элементы цезий и рубидий. В дальнейшем эмиссионная спектроскопия позволила открыть многие другие элементы.</p>

<p><b>Сущность метода атомно-эмиссионной спектроскопии</b></p>	<p>Эмиссионная спектроскопия требует «сжигания» пробы анализируемого вещества в пламени газовой горелки (2000 - 3000 °С), электрической дуги (5000 – 7000 °С) или высоковольтной искры (~ 7000 - 15 000 °С). При этом анализируемое вещество испаряется, диссоциирует на составляющие атомы или ионы, которые, возбуждаясь, дают эмиссионные спектры. Свет, излучаемый раскаленными газами или парами, проходя через призму спектроскопа, преломляется и разлагается на компоненты. Поэтому экспериментатор наблюдает ряд отдельных цветных линий, составляющих вместе так называемый линейчатый спектр (но не сплошной спектр, характерный для нагретых жидкостей и твердых тел). Линейчатый спектр каждого элемента характеризуется постоянными спектральными линиями, соответствующими лучам с определенной длиной волны и частотой колебаний. По наличию этих линий можно судить о присутствии того или иного элемента в анализируемом веществе.</p> <p>Это объясняется тем, что под действием температуры атомы способны возбуждаться и затем излучать кванты света определенной энергии, переходя при этом в исходное состояние. Частота и длина волны излученного света для каждого вида атомов своя и описывается формулой Планка:</p> $\nu = \frac{E_1 - E_2}{h} = \frac{c}{\lambda};$ $\lambda = \frac{ch}{E_1 - E_2},$ <p>где <math>E_2</math> - энергия атомов в возбужденном состоянии; <math>E_1</math> - энергия атомов в основном состоянии; <math>h</math> - постоянная Планка; <math>\nu</math> - частота волны; <math>\lambda</math> - длина волны; <math>c</math> - скорость света.</p>
<p><b>Достоинства метода атомно-эмиссионной спектроскопии:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• высокая чувствительность, позволяющая определять многие элементы, когда примеси их в анализируемом веществе не превышают десятитысячных долей процента;</li> <li>• в отличие от химических методов обычно не требует предварительного разделения анализируемого вещества на отдельные компоненты: он позволяет определять несколько элементов при их совместном присутствии;</li> <li>• быстрота выполнения определений;</li> <li>• для анализа требуются весьма незначительные количества вещества, иногда несколько миллиграммов.</li> </ul>
<p><b>Область приме-</b></p>	<p>Эмиссионный спектральный анализ позволяет опреде-</p>

<p><b>ния метода атомно-эмиссионной спектроскопии:</b></p>	<p>лять элементный количественный состав соединений. Его используют в металлургической промышленности, в геологических и астрофизических исследованиях.</p>
<p><b>Виды количественных методов атомно-эмиссионного анализа по способу регистрации спектров:</b></p>	<p><b>1. Визуальные методы.</b> Наблюдая спектр с помощью спектрального прибора (спектроскоп, стилоскоп, стилометр), можно установить не только количественный состав анализируемого материала, но и оценить по яркости спектральных линий содержание элементов, так как при увеличении концентрации примеси в пробе увеличивается и интенсивность его линий. Сам факт появления линии определяемого элемента в спектре пробы уже является указанием на его количество (метод последних линий).</p> <p>Для получения количественной оценки содержания элемента примеси в пробе обрабатывают с помощью эталонов аналитические признаки: интенсивность линии определяемого металла сравнивают с рядом линий элемента основы разной интенсивности, принимаемых за условный стандарт, за шкалу интенсивностей. Затем по отработанным аналитическим признакам проводят анализ.</p> <p>Количественное определение более достоверно, если определение проводить по аналитической паре линий с помощью приборов, называемых стилометрами. В этих приборах имеются приспособления, позволяющие устанавливать рядом далеко отстоящие линии аналитической пары и ослаблять их интенсивность с помощью фотометрических клиньев. Количественный анализ проводят по аналитическим кривым, построенным по стандартным образцам.</p> <p><b>2. В фотографических методах</b> спектры анализируемых и стандартных образцов снимают на фотографическую пластинку. После ее проявления, фиксирования, промывания и высушивания с помощью специальных приборов - денситометров или микрофотометров - определяют оптические плотности почернения линий аналитических пар. По результатам фотометрирования строят градуировочные графики в системе «разность оптических плотностей почернения аналитической пары - логарифм концентрации» и по ним определяют содержание элементов в анализируемых образцах.</p> <p><b>3. В фотоэлектрическом методе</b> регистрации соотношения интенсивности спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения осуществляют с помощью квантометров. Металлическую пробу, состав</p>

	<p>которой следует определить, укрепляют в штативе, она служит одним из электродов. Между электродами с помощью генератора возбуждается электрический разряд. Спектральный прибор разлагает излучение в спектр. Аналитические линии выделяются с помощью выходных щелей, установленных в фокальной плоскости спектрального прибора. Световые потоки линий проецируются на катоды фотоэлектронных умножителей, фототоки которых отрицательно заряжают накопительные конденсаторы, и измеряются электронно-регистрирующим устройством. Выходной регистрирующий прибор выдает показания в виде логарифма отношения интенсивностей линий определяемого элемента и элемента сравнения. Аналитические графики строят в виде зависимости показания прибора от логарифма концентрации определяемого элемента в эталонах.</p>
<p><b>13.4. Сущность метода атомно-абсорбционной спектроскопии</b></p>	<p>В атомно-абсорбционном анализе имеют дело в основном с абсорбцией резонансного излучения, представляющего собой характеристичное излучение, соответствующее переходу электрона из основного состояния на ближайший более высокий энергетический уровень. В ходе определения часть анализирующего образца переводят в атомный пар (аэрозоль) и измеряют поглощение этим паром излучения характеристичного для определяющего элемента. Атомный пар получают распыление раствора, анализирующего вещества в пламени. При этом небольшая часть атомов возбуждается пламенем, большая часть их остаётся в основном (невозбуждённом) состоянии. Возбуждённые атомы элемента, находящиеся в плазме в свободном состоянии, помещают характеристичное резонансное излучение определённой для каждого элемента длины волны. Вследствие этого оптический электрон атома переходит на более высокий энергетический уровень и одновременно пропускают через плазму, излучение ослабляется.</p>
<p><b>Достоинства метода атомно-абсорбционной спектроскопии:</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ высокая селективность;</li> <li>➤ достаточная чувствительность;</li> <li>➤ быстрота.</li> </ul>
<p><b>Недостатки метода атомно-абсорбционной спектроскопии:</b></p>	<p>высокая ошибка - 1-5 %.</p>
<p><b>Аппаратура атомно-</b></p>	<p>Установки для атомно-абсорбционной спектроскопии</p>

## абсорбционного анализа

всегда содержат разрядную трубу (т.е. лампу с полым катодом, изготовленным из определённого элемента), атомизатор, монохроматор, фотоумножитель, ускоритель переменного тока и выходной измерительный прибор. Свет от разрядной трубки испускающей линейчатый спектр определённого элемента, пропускают через пламя горелки, в которое впрыскивают тонкий аэрозоль анестезирующего вещества. Область спектра, соответствующую расположению измеряемой резонансной линии выделяют монохроматором. Затем излучение выделенной линии поступает на фотоускоритель или фотоэлемент. Выходной ток его усиливается в блоке и регистрируется измерительным прибором. Интенсивность резонансного излучения измеряют дважды: до распыления анализирующего образца в пламени и в момент его распыления. Разность между этими отличиями и служит мерой абсорбции, а значит, и мерой концентрации определяемого элемента. Для дисперсирования излучений в монохроматах служат призмы или дифракционные решётки. Исследуют главным образом ультрафиолетовую и видимую области спектра.

Для атомизации различных элементов используют пламя: воздух - светильный газ, воздух - пропан, воздух - водород, воздух - ацетилен, окись азота (I) - ацетилен. Модулирование излучения (с помощью вращающегося диска - модулятора) необходимо по тому, что иногда свечение линий исследуемого элемента в пламени оказывается более интенсивным, чем от полого катода. После модулирования излучение измеряют без помех.

В однонулевом варианте установки принимают калибровку по стандартным растворам, которая позволяет связать отличия измерительного прибора с концентрацией присутствующего в растворе элемента.

Двулучевые установки линии зависят от колебаний электрического напряжения. При работе двулучевым методом, излучение, идущее от отдельной трубки, разделяется на два луча, из которых только один проходит через пламя; регистрирующее устройство сравнивает интенсивности этих лучей.

Для определения небольшого числа (одного или двух) элементов сконструирован более простой прибор, не имеющий монохроматора.

Иногда перед определением исследуемый элемент выделяют из образца с помощью экстракции или хроматографии. Это позволяет повысить чувствительность

	определений в три и более раза.
<p><b>Области применения атомно-абсорбционного анализа</b></p>	<p>Атомно-абсорбционный анализ - это универсальный метод определения следов большинства металлов (и некоторых неметаллов); применяется он и для определения высоких содержаний элементов.</p> <p>К настоящему времени описаны методы атомно-абсорбционного определения 76 элементов в образцах материалов различного происхождения.</p> <p>Возможность использования атомно-абсорбционной спектроскопии для определения большинства элементов периодической системы, высокая селективность и чувствительность, точность и быстрота измерений, а также доступность автоматизации определений способствовали широкому применению этого метода не только в металлургической, горной и химической промышленности, но и мало освоенных аналитиками областях: в сельском хозяйстве, экономических исследованиях, пищевой промышленности, биохимии и медицине.</p> <p>В агрохимической службе атомно-абсорбционный анализ используют для определения обменных ионов натрия, калия, кальция и магния в почвах после извлечения 1М раствором хлорида аммония, а также кальция и магния после экстракции из почвы 0,5 М уксусной кислотой.</p> <p>Метод используется так же в экологических исследованиях, при изучении загрязнении почв свинцом. Применяется он и при более обширных экологических исследованиях, требующих определения полного содержания минеральных веществ в почве.</p> <p>В растительных материалах атомно-абсорбционным методом определяют содержание микроэлементов: цинка, меди, марганца, а также железа и магния.</p> <p>В пищевых продуктах металлы могут присутствовать как в виде полезных минеральных веществ, так и в виде нежелательных токсичных элементов. Атомно-абсорбционный анализ используется для определения содержания свинца и меди в мясе и мясных продуктах, цинка, ртути и мышьяка в пищевых и кормовых продуктах, растительного происхождения. Следы металлов определяют во фруктовых соках и напитках.</p> <p>Атомно-абсорбционная спектроскопия находит применение в анализе природных вод (речной и морской воды), а также промышленных сточных водах на содержание следов металлов.</p>

## **14. БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ ОБЪЕКТОВ**

**14.1.** Сущность биологических методов анализа.

**14.2.** Использование микроорганизмов, беспозвоночных и позвоночных в качестве индикаторных организмов.

**14.3.** Качественный и полуколичественный анализ задачи и планирование анализа.

**14.4.** Анализ объектов окружающей среды (вода, воздух, почва).

<b>14.1. Биологические методы анализа</b>	основаны на том, что для жизнедеятельности–роста, размножения и нормального функционирования живых существ необходима среда строго определенного химического состава. При изменении этого состава, например, при исключении из среды какого либо компонента или введение дополнительного (определяемого) соединения организм через какое-то время подает соответствующий ответный сигнал. Установление связи характера или интенсивности ответного сигнала организма с количеством введенного в среду или исключенного из среды компо-
---	--

	<p>нента служит для его обнаружения и определения. Впервые биологический метод описан МГУ, кафедрой аналитической химии И.Ф. Долмановой и Т.Н. Шеховцовой, 2000г.</p> <p>Аналитическим индикатором в биологических методах являются различные живые организмы, их органы и ткани, физиологические функции. В роли индикаторного организма могут выступать микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные, растения.</p>
<p><b>Все вещества по отношению к живым организмам можно разделить на:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. жизненно необходимые;</li> <li>2. токсичные;</li> <li>3. физиологически неактивные.</li> </ol>
<p>Только в двух первых случаях можно ожидать быструю ответную реакцию организма (аналитический сигнал). Физиологически неактивные вещества могут дать отдаленный результат, или их можно перевести в активное состояние в результате реакций взаимодействия с ингибиторами или стимуляторами процессов жизнедеятельности организмов.</p> <p>От характера определяемого вещества зависит выбор индикаторного организма. Его ответный сигнал на изменение химического состава твердой, жидкой или воздушной среды может быть самым разнообразным: изменения характера поведения, интенсивности роста, метаморфоза, состава крови, биоэлектрической активности органов и тканей; нарушение функций органов пищеварения, дыхания, размножения. Обобщенным показателем эффективности действия определяемого соединения на индикаторный организм является выживаемость, или летальный исход.</p> <p>Выбор способа регистрации ответного сигнала на заключительной стадии выполнения анализа зависит от цели анализа, механизма и степени взаимодействия определяемого вещества и индикаторного организма. Чем сложнее организм, тем больше число его жизненных функций можно использовать в качестве аналитических индикаторов, тем выше информативность биологических методов анализа. Ответный сигнал индикаторного организма на одно и то же вещество зависит от концентрации вещества: малые концентрации стимулируют процессы жизнедеятельности организма, высокие – угнетают. Повышение концентрации БАВ (биологически активного вещества) приводит к летальному исходу.</p> <p>Диапазон определяемых содержаний, обнаружения соединений биологическими методами, зависит от направленности и продолжительности воздействия химического соединения на организм, <math>t^0</math> и рН-среды, уровня организации индикаторного организма, его индивидуальных, возрастных, половых особенностей.</p>	
<p><b>14.2. Использование микроорганизмов, беспозвоночных и позвоночных в качестве индикаторных организмов</b></p>	<p>При использовании в качестве индикаторных организмов микроорганизмов (бактерии, дрожжи, водоросли, плесневые грибы) наблюдают, как с изменением химического состава питательной среды изменяется динамика роста отдельной клетки, и популяции в целом и сравнивают с контрольным опытом. Интенсивность роста (размноже-</p>

	<p>ния, угнетения) популяций оценивают оптическими или электрохимическими методами.</p> <p>К широко используемым в неорганическом анализе микроорганизмам относятся плесневые грибы. Их используют как аналитические индикаторы при анализе почв на содержание элементов цинка, меди, марганца, железа, Mo, P, S, N, S.</p> <p>Ростовые реакции микроорганизмов, изменяющиеся под действием различных химических соединений, применяются в анализе природных и сточных вод. С использованием бактерий и дрожжей разработан диффузионный метод обнаружения в сточных водах фенолов, нефтепродуктов, фосфорорганических соединений.</p>
<p><b>Биолюминесцентный метод определения</b></p>	<p>содержания АТФ в живых клетках используются для экспресс – определения антибиотиков в крови, микробных бактерий в моче, изучения повреждения клеточных мембран и др. биохимических анализах и исследованиях.</p> <p>Высокой чувствительностью определение БАВ отличается биолюминесцентный метод, основанный на реакции окисления кислородом воздуха субстрата люциферина, образованный ферментами люциферазами, выделенными из разных видов морских светящихся бактерий и жуков-светляков. Для протекания данной реакции необходима АТФ, которая участвует в реакциях в организме, являясь аккумулятором энергии и ее источником для самых разных процессов, протекающих в живой клетке.</p>
<p><b>Применение микроорганизмов:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. при контроле биологических процессов промышленного производства антибиотиков, витаминов, аминокислот;</li> <li>2. концентрирование и выделение микроэлементов из разбавленных растворов (потребляя и усваивая микроэлементы в процессе жизнедеятельности, микроорганизмы могут селективно накапливать некоторые из них в своих клетках, очищая при этом питательные растворы от примесей (плесневые грибы осаждают золото из хлоридных растворов).</li> </ol>
<p><b>Применение беспозвоночных</b></p>	<p>Ответным сигналом беспозвоночных – простейших – на изменение химического состава среды является раздражение, приводящее к изменениям двигательных реакций, скорость размножения, характер питания, и др.</p> <p>С помощью инфузорий возможно определение ионов тяжелых металлов, но не пригодны для определения анионов. Скорость движений инфузорий повышается при введении в среду их обитания микроколичеств этанола, сахара, уксусной кислоты, <math>\text{CaCl}_2</math> и <math>\text{NH}_4\text{OH}</math> а добавление <math>\text{BaCl}_2</math> замедляет движение клеток. Элементоорганические</p>

	соединения при определенных концентрациях могут действовать как стимуляторы их размножения.
<b>Применение водных беспозвоночных и позвоночных</b>	<p>Водных беспозвоночных - ракообразных (рачки, дафнии) применяют для оценки санитарно-гигиенического состояния вод. В качестве аналитического сигнала используют физиологические показатели: выживаемость, частоту движения ножек, период сокращения сердца (у дафней), окраску тел погибших организмов.</p> <p>Регистрацию изменения скорости и траектории движения насекомых, личинок комаров, выживаемость организмов используют для определения остаточных количеств пестицидов в воде, экстрактах из почв, растительных и животных тканях.</p> <p>Наблюдение под микроскопом формы и скорости движения червей, фиксирование продолжительности их жизни позволяют определять кол-ва ионов металлов.</p> <p>Классическими индикаторными организмами, широко используемыми для решения медико-биологических проблем, являлись <u>амфибии</u>. На изолированных органах и тканях лягушки, либо на всем организме проверяется физиологическая активность фармацевтических препаратов. Биопотенциал нервной ткани можно использовать в качестве индикатора для определения концентрации кислот и щелочей, некоторых тяжелых металлов.</p>
<b>Значение биологических методов анализа</b>	<p>Биологические методы анализа, основанные на использовании в качестве аналитического сигнала специфических отклонений индикаторных организмов от нормы, позволяют:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. с высокой чувствительностью определять широкий круг неорганических и органических физиологически активных соединений, что важно при анализе объектов окружающей среды;</li> <li>2. упростить и сократить время анализа, оценивая степень загрязнения объекта и целесообразность его дальнейшего детального химического анализа;</li> <li>3. позволяют решить ряд задач, не решаемых химическими или физическими методами (например, определить общую токсичность анализируемого объекта природной или сточной воды).</li> </ol>
<b>14.4. Анализ конкретного объекта</b>	<p>- это задача сложная, требующая знаний преимуществ и ограничений разных доступных методов анализа.</p> <p>Трудность анализа реальных объектов обусловлена прежде всего сложностью и разнообразием их природы и состава</p>
<b>Классификация объ-</b>	1) по агрегатному состоянию;

<p><b>ектов анализа:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>2) по химической природе (неорганические, органические, биологические);</li> <li>3) по происхождению объекта;</li> <li>4) по степени распространённости объекта и его важность;</li> <li>5) анализ металлов и сплавов;</li> <li>6) чистых веществ;</li> <li>7) минерального сырья;</li> <li>8) объектов окружающей среды.</li> </ol>
<p><b>Для проведения анализа необходимо руководствоваться задачами:</b></p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1) выбрать объект исследования;</li> <li>2) необходимо определить полный или частичный анализ будет проводиться;</li> <li>3) определяются ли главные и побочные компоненты или следы;</li> <li>4) каково число проб и есть ли возможность повторения определений;</li> <li>5) какова требуемая точность (полуколичественные определения или точный анализ);</li> <li>6) затраты времени (единичный, экспресс-метод).</li> <li>7) ожидаемая стоимость анализа.</li> <li>8) оценить физические и химические свойства пробы.</li> <li>9) присутствуют или отсутствуют мешающие компоненты.</li> </ol>
<p>Планирование анализа начинают с изучения литературы по общим вопросам аналитическая химия и анализу материалов данного вида. На основании литературных данных с учётом целей анализа и условий начинают путь решения задачи. На первом этапе анализа предварительные сведения об общем состоянии пробы можно получить, рассмотрев происхождение материала. Для этого необходимо провести частичный или полный качественный анализ. Качественное обнаружение отличается от количественного степенью точности, меньшим объёмом информации и рабочими методиками. При качественном обнаружении ответ должен быть «да» или «нет».</p> <p style="text-align: center;"><u>При качественном обнаружении ставят три задачи:</u></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1) Определение полного состава образца;</li> <li>2) Определение примесей в образце;</li> <li>3) Определение наличия какого-либо компонента.</li> </ol> <p>Для выполнения этих задач используют химические методы анализа или физико-химические методы.</p> <p>Многие методы качественного анализа позволяют путем сравнения, получить полукачественную информацию о содержании обнаруженного компонента (отношение компонента к главной составной части; побочной части; следам).</p> <p>Особым разделом аналитической химии является качественный анализ- разделение и идентификация отдельных фаз гетерогенной системы. Объекты исследова-</p>	

ния в фазовом анализе являются металлы, сплавы, минералы, руды. Определяют состав неметаллических включений в металлах, изучают распределение элементов в сплавах.

Задача фазового анализа состоит в разделении фаз; существуют физические и химические методы разделения. В основе физических методов положены магнитные и электрические свойства фаз,  $\rho$ . Например, после измельчения пробы зерна можно разделить по плотности, используя жидкость с подходящей плотностью ( $K_2HgY_4$ ,  $BaHgY_4$ ). Применяют флотационное разделение с помощью фотореагентов, поверхностно-активных веществ.

Химические методы разделения фаз основаны на термодинамике, кинетике, которые обеспечивают разделение прочно сформировавшихся минералов.

**14.4. Анализ объектов окружающей среды**

Химический состав атмосферы, природных вод, почв формируются за счет естественных, антропогенных факторов, в результате поступления загрязнений и связанных с ними химических превращений. Выбросу в биосферу превышают её естественные возможности к самоочищению и приводят к тому, что в почвах, природных водах, в приземном слое воздуха, флоре, фауне возрастает содержание токсичных элементов (Cd, Hg, Pb, Se). Загрязнение является результатом неполного и нерационального использования добываемых природных богатств и продуктов промышленного производства, несовершенства технологии. Многие химические производства поставляют вредные жидкие и газообразные отходы. Источником загрязнения воздуха свинцом служит тетраэтилсвинец, добавляемый в бензин. Особое беспокойство вызывают загрязнители-нефтепродукты, моющие средства, пестициды, удобрения.

**Воздух:**

в воздухе загрязняющие компоненты могут находиться в виде газов ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $SO$ ), паров и аэрозолей (туман, дым, пыль). Иногда одно и то же вещество может находиться одновременно в виде паров и аэрозолей. Многие примеси в газообразном виде, преобразуются в аэрозольные частицы под действием солнечных лучей. Например, фотохимическим путем диоксид серы переходит в серную кислоту и сульфаты.

Для контроля состава воздуха используют автоматические газоанализаторы. Промышленностью выпускаются приборы для анализа кислорода, водорода, оксида углерода, аммиака, этилена и др.

Отбор проб воздуха осуществляют в жидкие поглотительные растворы и на зерненные сорбенты; кремнезем, активный уголь, сорбенты полимерные.

	<p>Для извлечения веществ из воздуха в виде аэрозоля используют фильтры-бумажные, мембранные, стеклянные. При отборе из воздуха реакционно-активных соединений применяют концентрирование и охлаждение примесей. Например, чтобы извлечь свинец из воздуха проводят фильтрацию в ловушку и замораживают. Для разделения аэрозолей по частицам различных размеров используют пробоотборники, состоящие из нескольких секций с фильтрами, через которые проходит воздух с различными скоростями.</p> <p>Атмосферную пыль выделяют из воздуха методами электростатического и ударного осаждения.</p> <p>Определяют вещества различными инструментальными методами: хроматографическими, атомно-эмиссионным, электро-химическими, хромато-масс-спектрометрией.</p>
<p><b>Природные и сточные воды:</b></p>	<p>В природных и сточных водах содержится большое разнообразие неорганических, органических веществ и техногенного происхождения.</p> <p>Вода содержит эти вещества в виде растворов, (коллоидного, эмульсии, суспензии). Особое значение приобретает изучение состояния тяжелых металлов в воде, нефтепродуктов, фенолов, пестицидов, присутствующих в бытовых сточных водах и производственных стоках.</p> <p>Способы отбора пробы воды зависят от цели, которая ставится перед аналитиком. Для хранения воды используют посуду из боросиликатного стекла (пирекс) или из полиэтилена. Анализ воды проводят сразу или в течение 12 часов после отбора пробы.</p> <p>Качество воды оценивают по показателям: цвет, прозрачность, запах, пенистость, кислотность, щелочность, общее содержание азота, углерода, серы, химическое и биологическое потребление кислорода, объем грубодисперсной фазы.</p> <p>Для определения общего содержания серы ее окисляют до сульфат-ионов и определяют гравиметрическим или титриметрическим методами. Тяжелые металлы определяют методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии.</p> <p>При анализе природных и сточных вод на содержание микроэлементов проводят концентрирование, разделение, испарение, экстракцию, соосаждение.</p> <p>Определения органических веществ в водах проводят по двум направлениям.</p> <p>1. Предварительное концентрирование, сопровождаемое разделением веществ по их динамическим и физическим</p>

	<p>свойствам, применяют различные виды хроматографии.</p> <p>2. Выделение из воды органических веществ при одновременном их разделении на группы соединений, связанных друг с другом общностью физических или химических свойств. Например, для определения пестицидов используют методы газожидкостной и тонкослойной хроматографии. Амины определяют фотометрическим методом.</p>
<p><b>Почва:</b></p>	<p>По абсолютному содержанию в почвах элементы могут быть объединены в три группы:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Макроэлементы, составляют в сумме 80-90% массы почвы (Al, Ca, Fe, Mg, K, Na, C).</li> <li>2. Промежуточные элементы (Ti, N, P, S, H) их содержание в почвах выражается сотыми и десятичными долями процентов.</li> <li>3. Микро и ультрамикроэлементы (биологически активные B, Cu, Mn, Y, Mo, Zn, содержатся в почвах в количестве <math>n \cdot 10^{-10} \%</math> )</li> </ol> <p>Для определения содержания элементов проводят разложением образца кислотами (<math>H_2SO_4</math>, <math>HNO_3</math>, <math>HCl</math>, <math>HF</math>), или щелочами и последующем определении элементов в растворах химическими и инструментальными методами.</p> <p>Набор входящих в состав почв органических веществ велик. Различают специфические органические соединения – это ВМС кислотой природы (гумусовые вещества).</p> <p>Неспецифические органические вещества это - лигнин дубильные вещества, пигменты, липиды, углеводы, азотосодержащие соединения, т.е. те, которые присутствуют в свободном виде.</p> <p>Молекулярный и структурно-групповой анализ органических веществ осуществляется методами молекулярной абсорбционной спектроскопии, хроматографии, масс-спектрометрией, гельфильтрацией, электронной микроскопией.</p> <p>Полный анализ почвенных растворов основан на определении активности ионов и соединений и учета всех видов форм, в которых они находятся в растворах, поэтому используют ионоселективные электроды. Концентрацию щелочных и щелочно-земельных элементов определяют методом фотометрии пламени: для определения большой группы элементов-метод атомно-абсорбционной спектроскопии.</p> <p>Существует общегосударственная система наблюдений и контроль за состоянием и уровнем загрязнений природной среды. Это почвенный мониторинг, обеспечивает</p>

	комплексный контроль за состоянием почвы с помощью наземных наблюдений и аэрокосмоса.
<b>Значение анализа конкретных объектов:</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Для проведения анализа конкретного объекта необходимо руководствоваться определенными задачами.</li><li>2. Планирование анализа начинают с изучения литературы по общим вопросам аналитической химии и анализу материалов данного вида.</li><li>3. Предварительные сведения об общем составе пробы можно получить при проведении качественного анализа.</li><li>4. Задачами контроля за состоянием воздуха, воды, почв - являются наблюдение, оценка, прогноз изменений их состава.</li></ol>

## ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

**1.** Поясните номер правильного ответа:

Теоретическую основу аналитической химии составляет

- общая химия
- биохимия
- физика
- органическая химия

**2.** Поясните номер правильного ответа:

Задачей аналитической химии является

- создание общей математической формулы
- создание экспресс методов анализа
- вычисление относительной ошибки
- качественный анализ

**3.** Поясните номер правильного ответа:

Аналитическая химия классифицируется на следующее число методов

- 5
- 4
- 3
- 2

**4.** Поясните номер правильного ответа:

Качественный анализ открывает

- химические элементы
- ионы
- функциональные группы
- химические элементы, ионы, функциональные группы

**5.** Поясните номер правильного ответа:

Для анализа предпочтительнее методы

- химические
- физические
- физико-химические
- сочетание методов по необходимости

**6.** Поясните номер правильного ответа:

По чистоте химические реактивы классифицируют на следующее число групп

- 5
- 4
- 3
- 2

**7.** Поясните номер правильного ответа:

В основе сущности качественного анализа лежит реакция

- нейтрализации
- ОВР

- аналитическая
- замещения

**8.** Поясните номер правильного ответа:

По способу реакции делятся на следующее число групп

- 3
- 4
- 8
- 10

**9.** Поясните номер правильного ответа:

К "сухим" методам анализа относятся

- получение осадков
- пробы окрашивания пламени
- образование окрашенных растворов
- выделение газов

**10.** Поясните номер правильного ответа:

Специфическими в аналитической химии являются реакции характерные только

- для данного вещества
- для данного иона
- для данного вещества и иона в чистом растворе
- для данного вещества и иона в присутствии других веществ или ионов

**11.** Поясните номер правильного ответа:

Создание центра кристаллизации труднообразуемых осадков достигается путем

- нагревания раствора в пробирке
- потирания стеклянной палочкой о стенки пробирки
- нейтрализация раствора в пробирке
- пропускания электрического тока

**12.** Поясните номер правильного ответа:

Реакции отделения основаны на

- разной растворимости соединений
- образование коллоидного раствора
- реакциях ОВР
- изменении окраски раствора

**13.** Поясните номер правильного ответа:

Показателем чувствительности аналитической реакции является

- выделение газа
- изменение окраски раствора
- открытие минимума
- выпадение осадка

**14.** Восполните:

Аналитические реакции, выполняемые "мокрым" способом - это реакции, происходящие в ....

**15.** Восполните:

Чувствительность аналитических реакций характеризуется минимальной ... иона, при которой он еще может быть открыт с помощью данного реактива.

**16.** Поясните номер правильного ответа:

Групповой реактив на катионы третьей группы является:

- $(NH_4)_2S$
- $(NH_4)_2CO_3$
- $H_2S$  в присутствии  $HCl$
- групповой реактив отсутствует

**17.** Поясните номер правильного ответа:

Качественной реакцией на катион аммония является реакция реактивом:

- Несслера
- $Na_2HPO_4$
- $KOH$
- $Na_3[Co(NO_2)_6]$

**18.** Восполните:

... - это ход анализа аналитических реакций в строго определенной последовательности.

**19.** Восполните:

... - это реакции, когда добавляемый реактив в анализируемом растворе образует сходный внешний эффект с несколькими ионами.

**20.** Установить соответствие между аналитической группой анионов и катионами составляющие эту группу:

I группа	$NH_4^+; Na^+; K^+; Mg^{2+}$
II группа	$Ca^{2+}; Ba^{2+}$
III группа	$Al^{3+}; Fe^{2+}; Fe^{3+}; Mn^{2+}; Zn^{2+}$
IV группа	$Ag^+; Pb^{2+}; Hg_2^{2+}; Cu^{2+}; Hg^{2+}$ $K^+; Li^+; Mn^{2+}; Cu^{2+}$

**21.** Восполните:

... - это раздел аналитической химии, который изучает методы качественного анализа веществ.

**22.** Восполните:

... - это наука о методах анализа качественного и количественного состава веществ и их химической структуры.

**23.** Поясните номер правильного ответа:

По сульфатной классификации число аналитических групп катионов равно

- 8
- 6
- 4
- 2

**24.** Поясните номер правильного ответа:

Число аналитических групп анионов равно

- 8

- 6
- 4
- 3

25. Поясните номер правильного ответа:

Хлорид бария в нейтральной или слабощелочной среде осаждает анионы 1-й группы в виде труднорастворимых солей

- бария
- натрия
- лития
- калия

26. Поясните номер правильного ответа:

Кислоты ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) разлагают

- $CO$
- $SO_2$
- $CO_3$
- $Cl$

27. Восполните:

Нитрат серебра образует с анионами 2-й группы ... серебра, которые не растворимы в воде и разбавленной в азотной кислоте.

28. Восполните:

Анализ анионов проводят ... методом в отдельных порциях исследуемого раствора

29. Поясните номер правильного ответа:

К первой аналитической группе катионов относятся:

- $Ba^{2+}; Ca^{2+}$
- $Al^{3+}; Fe^{3+}; Mn^{2+}; Zn^{2+}$
- $NH_4^+; K^+; Na^+; Mg^{2+}$
- $Ag^+; Pb^{2+}; Hg_2^+; Cu^{2+}; Hg^{2+}$

30. Поясните номер правильного ответа:

Ко второй аналитической группе катионов относятся:

- $Ba^{2+}; Ca^{2+}$
- $Al^{3+}; Fe^{3+}; Mn^{2+}; Zn^{2+}$
- $NH_4^+; K^+; Na^+; Mg^{2+}$
- $Ag^+; Pb^{2+}; Hg_2^+; Cu^{2+}; Hg^{2+}$

31. Поясните номер правильного ответа:

Относительные ошибки выражают в:

- процентах
- г-эквивалентах
- молях
- граммах

32. Поясните номер правильного ответа:

Титрование прекращают в момент окончания реакции в конической колбе, который называется

- деликантизацией
- точкой эквивалентности
- пептизацией
- коагуляцией

**33. Восполните:**

... титрование - это метод титриметрического анализа, основанный на окислительно-восстановительных реакциях, где окислителем является перманганат калия.

**34. Установите соответствие между условиями осаждения кристаллических веществ и достигаемым эффектом**

осаждения ведут из разбавленного раствора разбавленным раствором осадителя	выпадение осадка замедляется, это способствует образованию крупных кристаллов
раствор осадителя прибавляют медленно, по каплям при перемешивании палочкой	капли раствора осадителя разбавляют большим объемом анализируемого раствора, что предотвращает местные пересыщения
осаждения ведут из подогретого исследуемого раствора горячим раствором осадителя	при повышении температуры выпадение осадка замедляется
	предотвращается коагуляция

**35. Поясните номер правильного ответа:**

Осаждение определенного иона - это получение ....

- осадка
- газообразного вещества
- труднорастворимого соединения
- окрашенного раствора

**36. Восполните:**

Радиометрические методы анализа применяют для количественного определения ... в исследуемом материале .

**37. Восполните:**

... этим методом по затраченному объему стандартного раствора и его титру вычисляют концентрацию в определяемом растворе.

- стандартных серий
- разбавления
- дублирования
- уравнивания

**38. Восполните:**

Для определения оптической плотности растворов используют прибор:

- потенциометр
- фотоколориметр
- ионометр
- кондуктометр

**39.** Поясните номер правильного ответа:

Кондуктометрическим методом определяют

- массу исследуемого вещества
- объем раствора
- электропроводность исследуемого раствора
- оптическую плотность вещества

**40.** Восполните:

Отношение объема растворенного вещества к объему раствора - это ....

- массовая концентрация
- молярная концентрация
- объемная концентрация
- эквивалент

**41.** Поясните номер правильного ответа:

Абсолютные ошибки выражают в

- молях
- процентах
- г - эквивалентах
- долях от 1

**42.** Поясните номер правильного ответа:

Конец титрования определяется

- выделением газа
- выделением осадка
- изменением окраски
- образованием малодиссоциируемого вещества

**43.** Поясните номер правильного ответа:

Титрованным рабочим раствором в перманганатометрии является раствор ....

- хлорид калия
- перманганат калия
- нитрат калия
- сульфат калия

**44.** Поясните номер правильного ответа:

Аморфные осадки веществ обладают свойством переходить в коллоидное состояние такое явление называется

- коагуляцией
- пептизацией
- адсорбция
- седиментацией

**45.** Установить последовательность операций в гравиметрическом анализе:

- 1:** отбор средней пробы вещества и подготовке ее к анализу
- 2:** взятие навески
- 3:** растворение
- 4:** осаждение определяемого элемента
- 5:** фильтрование
- 6:** промывание осадка

**7:** высушивание и прокаливание осадка

**8:** взвешивание

**9:** вычисление результатов анализа

**46.** Поясните номер правильного ответа:

Метод ... указывает, что чем выше концентрация раствора, тем больше электрическая проводимость.

- потенциометрия
- кондуктометрия
- дотоэлектрометрия
- хроматография

**47.** Восполните:

Зная высоту слоя и концентрацию стандартного раствора вычисляют концентрацию испытуемого раствора методом ....

- стандартных серий
- разбавления
- дублирования
- уравнивания

**48.** Восполните:

Фотоэлектроколориметрическим методом анализа можно определить:

- оптическую плотность
- рН среды
- электропроводность растворов
- наличие ионов

**49.** Восполните:

Кондуктометрическое титрование называется методом ... анализа.

**50.** Восполните:

Подробное описание всех условий и операция проведения анализа определенного объекта - называется ....

- метод
- методика
- правила
- содержание

**ПРИМЕРНЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ  
К КОНТРОЛЬНЫМ ТОЧКАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

**I. Раздел «Качественный анализ»**

1. Задача качественного анализа. Аналитические реакции. Аналитический сигнал. Сущность качественного анализа. Привести примеры.
2. На чем основано деление четвертой аналитической группы на две подгруппы. Привести реакции осаждения серебра.
3. Аналитические реакции, проводимые «сухим» и «мокрым» путем, привести пример. Что обнаруживают аналитические реакции при анализе раствора.
4. Качественная реакция на катион аммония с реактивом Несслера.
5. Специфические аналитические реакции, привести примеры.
6. Качественная реакция на катион магния с гидрофосфатом натрия в присутствии гидроксида аммония.
7. Селективные аналитические реакции, привести пример.
8. Качественная реакция на катион калия.
9. Аналитические реакции обнаружения ионов и аналитические реакции отделения ионов, привести примеры.
10. Качественная реакция на катион кальция.
11. Условия проведения аналитической реакции на примере реакции катиона натрия.
12. Качественная реакция на катион бария с бихроматом калия.
13. Дробный ход анализа. Привести примеры реакций на катионы железа (II), железа (III), марганца (II).
14. Качественная реакция на катион свинца (II) с иодидом калия.

15. Систематический ход анализа. Составить последовательность действий в ходе анализа смеси катионов первой группы и обосновать ее.
16. Качественная реакция на катион железа (III).
17. Групповой реагент, на чем основано его действие? Привести пример отделения третьей аналитической группы катионов от второй.
18. Качественная реакция на катион железа (II).
19. Основное требование к реакциям отделения ионов (на примере осаждения второй группы катионов), объясните условия осаждения.
20. Качественная реакция на катион марганца с гипохлоритом натрия.
21. Классификация катионов на четыре аналитические группы. Указать групповые реагенты.
22. Качественная реакция на катион меди (II) с гидроксидом аммония.
23. Классификация анионов на три аналитические группы, указать групповые реагенты.
24. Качественная реакция на катион ртути (II) с медью.
25. Почему при обнаружении катиона бария бихроматом калия получается осадок хромата бария? Составить уравнения реакций.
26. На чем основано отделение катионов железа (II), железа (III), марганца (II) от алюминия и цинка. Привести реакции.
27. Почему при осаждении третьей аналитической группы сульфидом аммония в присутствии гидроксида аммония, алюминий осаждается в виде гидроксида, а не в виде сульфида? Привести реакции осаждения третьей аналитической группы катионов.
28. Общая характеристика катионов четвертой аналитической группы, их биологическая роль.
29. Почему для осаждения катионов четвертой аналитической группы используем сероводородную кислоту, а не сульфид аммония? Привести реакции осаждения катионов четвертой аналитической группы.
30. Общая характеристика катионов третьей аналитической группы, их биологическая роль.

## **II. Раздел «Количественный анализ»**

1. Задача количественного анализа, классификация методов (дать определения). Средняя проба для анализа, навеска вещества для анализа.
2. Химическая посуда. Химические методы анализа, их классификация, дать определения.
3. Титриметрические методы анализа, сущность методов, расчетная формула нормальной концентрации титра исследуемого раствора.
4. Процесс титрования, точка эквивалентности, определение конца титрования в методах кислотно-основного титрования, в перманганатометрии.
5. Рабочие титрованные, стандартные (приготовленные) и стандартизированные (установленные) рабочие растворы.
6. Классификация методов титриметрического анализа. Сущность метода кислотно - основного титрования, определение конца титрования.
7. Сущность перманганатометрии, определение конца титрования. Расчет молярной массы эквивалента окислителя и восстановителя.
8. Гравиметрические методы анализа. Сущность метода осаждения (перечислить последовательность всех основных операций).
9. Метод осаждения (на примере определения Ва). Осаждаемая форма осадка, предъявление требования к нему. Гравиметрическая форма осадка, предъявление требования. «Созревание» осадка, декантация раствора.
10. Физико - химические методы анализа, их классификация (дать определения)
11. Потенциометрические методы анализа; используемые приборы. Сущность потенциометрического титрования, определение конца, расчетная формула для определения нормальной концентрации и титра исследуемого раствора.
12. Фотоэлектроколориметрия, сущность метода, стандартные растворы. Последовательность операции в ходе анализа (на примере определения Cu). Используемые приборы.

13. Кондуктометрия. Сущность кондуктометрического титрования. Расчетная формула для определения нормальной концентрации и титра исследуемого раствора.
14. Определение объёма раствора, пошедшего на титрование в методах потенциометрического и кондуктометрического титрования.

### **Задачи**

1. Приготовить 500 мл. 0,2 нормального раствора соляной кислоты из 20%-го раствора соляной кислоты. Плотность 1,1 г/см.
2. Приготовить 200 мл. 0,5 нормального раствора перманганата калия для перманганатометрического титрования.
3. Масса пустого тигля 2,684 г. масса тигля с прокаленным осадком сульфата бария 2,903 г. Определить массу бария в осадке.
4. На титрование 10мл 0,1 нормального раствора буры (тетрабората натрия) пошло 16,7 мл раствора соляной кислоты. Определить нормальность и титр раствора соляной кислоты.
5. Приготовить 2 л 0,1 нормального раствора соляной кислоты из 20%-го раствора соляной кислоты, плотность 1,1 г/см.

## **УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ**

### **а) основная литература:**

1. ЭБС "Znanium": Давыдов, Ю.П. Основы радиохимии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю.П. Давыдов. – Минск: Вышэйшая школа, 2014. – 317 с.: ил.
2. ЭБС "Znanium": Жебентяев, А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа : учеб. пособие / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть ; А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. - 2-е изд. стер. - Москва, Минск : ИНФРА-М : Новое знание, 2014. - 542 с. - (Гр. республики Беларусь).
3. Павлов, Н. Н. Общая и неорганическая химия: учебник для техн. и химико-технол. направлений подготовки бакалавров и магистров / Н. Н. Павлов. - 3-е изд., испр, и доп. - СПб. : Лань, 2011. - 496 с.: ил. - (Гр. УМО).

### **б) дополнительная литература:**

1. Шипуля, А. Н. Химия: учеб. пособие для бакалавров по агр. направлениям / А. Н. Шипуля, Л. Н. Некольченко, Ю. А. Безгина ; СтГАУ. - Ставрополь: Параграф, 2011. - 164 с. - (Гр. УМО).
2. БД «Труды ученых СтГАУ»: Неорганическая химия [электронный полный текст] : электронный учебник / сост. Е.С. Романенко, Е.В. Дергунова, Е.В. Волосова, Н.Н. Францева; СтГАУ. – Ставрополь, 2012. – 118 МБ.
3. БД Труды Ученых СТГАУ Аналитическая химия [электронный полный текст] : электронный учебник / сост.: Е. С. Романенко, Е. В. Дергунова, Е. В. Волосова, Н. Н. Францева ; СтГАУ. - Ставрополь, 2012. - 118 МБ.
4. ЭБС «Издательства «Лань»: Кусакина, Н. А. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие/ Новосиб. гос. аграр. ун-т; Н. А. Кусакина, Т. И. Бокова, Г. П. Юсупова. – Новосибирск, 2010. – 118 с.
5. Современное естествознание: энциклопедия Т.10.Современные технологии / Гл. ред. В.Н. Соيفер. - М.: Магистр-пресс, 2001. – 272 с.
6. Саргаев, П. М. Неорганическая химия : учеб. пособие для студентов вузов по специальности 310800 "Ветеринария" / П. М. Саргаев. - М. : КолосС, 2005. - 271 с. - (Учебники и учебные пособия для студентов вузов. Гр. МСХ РФ).

7. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для студентов химико-технол. специальностей вузов / Н. С. Ахметов. - 7-е изд., стер. - М. : Высш. шк., 2006. - 743 с. : ил. - (Гр.).
8. Цитович, И. К. Курс аналитической химии : учебник / И. К. Цитович. - 8-е изд., стер. - СПб. : Лань, 2004. - 496 с. : ил.
9. Физико-химические методы анализа: спектроскопия и хроматография: Учебное пособие / Е.В. Дергунова, А.Н. Шипуля, Е.С. Романенко, О.А. Оганесова, - Ставрополь: ИПЦ «Параграф», 2009. – 100 с.
10. Аналитическая химия (качественный анализ): Рабочая тетрадь / Романенко Е.С., Дергунова Е.В., Францева Н.Н., Волосова Е.В., - Ставрополь: ИПЦ «Параграф», 2012. – 60 с.
11. ЭБС «Лань»: Успехи в химии и химической технологии (периодическое издание).
12. ЭБС «Лань»: Известия ТулГУ. Естественные науки (периодическое издание).
13. Бюллетень ВАК Мин.образования РФ (периодическое издание).
14. Химия в РОССИИ (периодическое издание).
15. Химия и жизнь XXI (периодическое издание).

**в) перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»:**

1. <http://www.chef.ac.uk/chemistry/chemistry-www-sites.html> (Директория по химии Web).
2. <http://www.hackberry.chem.niu.edu:70/0/webpage.html> (Химия в Интернете. Химические ресурсы).
3. <http://www.osc.edu/chemistry.html> (Архив по вычислительной химии (CCL)).

## **РЕКОМЕНДУЕМЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ РЕФЕРАТОВ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

1. Аналитическая химия в системе других наук.
2. Применение методов аналитической химии в выбранной специальности.
3. Аналитическая химия и экология.
4. Классификация методов аналитической химии.
5. Химическая посуда и её применение при выполнении анализа.
6. Классификация и применение химических реактивов при выполнении анализа.
7. Гравиметрический метод анализа и его применение в выбранной специальности.
8. Объёмный метод анализа и его применение в выбранной специальности.
9. Индикаторы и их значение при выполнении анализа.
10. Оптические методы анализа.
11. Токсикологическая химия.
12. Хроматографический метод анализа.
13. Полимерные мембраны. Свойства фильтрующих материалов.
14. Химический анализ в инфракрасной области спектра.
15. Химическое осаждение из газовой фазы.
16. Химический анализ высокочистых веществ.
17. Полярографический метод анализа.
18. Амперометрическое титрование.
19. Спектрофотометрия.
20. Хроматографические методы анализа.
21. Вольтамперметрические методы анализа.
22. Эмиссионный спектральный анализ.
23. Радиометрические методы анализа.
24. Оптические спектроскопические методы анализа.
25. Электромеханические методы анализа.
26. Биологические методы анализа.
27. Основные характеристики и законы молекулярной фотолуминесценции.
28. Методы экстракции. Основные понятия.
29. Автоматизация аналитических работ.
30. Жизнь и деятельность Г. Бойля.
31. Жизнь и деятельность В.М. Севергини.
32. Жизнь и деятельность Н.А. Меншуткина.

**РЕКОМЕНДУЕМЫЙ ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ  
ИТОГОВОГО КОНТРОЛЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»**

1. Предмет, задачи, значение аналитической химии. Классификация методов анализа.
2. Отбор и подготовка пробы к анализу
3. Метрологические характеристики методик анализа.
4. Скорость реакций в химическом анализе. Быстрые и медленные реакции. Скорость определяющая стадия. Факторы, влияющие на скорость. Управление реакциями и процессами в аналитической химии.
5. Реакции кислотно-основного взаимодействия. Протолитическая теория кислот и оснований Бренстеда-Лоури. Электронная теория Льюиса. Теория Усановича и др. Кислотно-основные свойства растворителя.
6. Константы кислотности и основности, ионное произведение растворимости. Равновесие в водных растворах кислот и оснований, расчет рН растворов. Величина рН как условие проведения аналитических реакций.
7. Буферные растворы, их использование в аналитической химии.
8. Кислотно-основные индикаторы. Теория индикаторов. Интервал перехода окраски индикатора.
9. Гидролиз солей, его роль в анализе. Факторы, влияющие на глубину протекания гидролитических реакций.
10. Свойства комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Использование комплексообразования для определения, маскирования ионов, для растворения осадков, для измерения потенциала. Особенности комплексообразования органических веществ.
11. Основные направления использования органических реагентов в химическом анализе, наиболее распространенные химические реагенты. Комплексоны. Общие свойства комплексанатов. Использование комплексона III.
12. Основные неорганические и органические окислители и восстановители, используемые в анализе. Окислительно-восстановительные потенциалы и направление ОВР. Количественная характеристика полноты протекания ОВР.
13. Скорость и механизм протекания реакций окисления-восстановления. Редокс индикаторы. Использование реакций окисления-восстановления.
14. Осадки и их свойства. Кристаллические и аморфные осадки. Свойства осадков и причины их загрязнения: соосаждение, адсорбция, окклюзия. Фракционное осаждение. Условия получения чистых осадков.

15. Произведение растворимости, произведение активностей и растворимость электролита. Правила произведения растворимости. Условия выпадений осадков.
16. Полнота осаждения и факторы, влияющие на полноту осаждения: влияние одноименных ионов.
17. Задача качественного анализа. Аналитические реакции, привести примеры. Сущность качественного анализа.
18. Аналитические реакции, проводимые «сухим» и «мокрым» путем, привести примеры.
19. Специфические аналитические реакции, привести примеры.
20. Селективные аналитические реакции, пример.
21. Условия проведения аналитической реакции на примере катиона натрия.
22. Систематический ход анализа. Составить последовательность действий в ходе анализа смеси катионов I группы и обосновать ее.
23. Аналитические реакции обнаружения ионов и аналитические реакции отделения ионов, привести примеры.
24. Дробный ход анализа. Привести примеры реакций на катионы железа (II), железа (III), марганца (II).
25. Групповой реагент, на чем основано его действие? Привести примеры отделения III группы от II-ой.
26. Классификация катионов на четыре аналитической группы, указать групповые реагенты.
27. Общая характеристика катионов III-ей группы, их биологическая роль.
28. Общая характеристика катионов IV-ой группы, их биологическая роль. Классификация анионов на три аналитические группы, указать групповые реагенты.
29. Основные понятия и методы количественного анализа.
30. Гравиметрический метод анализа. Классификация химических методов анализа. Сущность гравиметрического анализа. Область применения.
31. Операции гравиметрического анализа: отбор средней пробы, перекристаллизация, взятие навески вещества, растворение анализируемого вещества, осаждение, фильтрование, соосаждение, промывание осадка, высушивание и прокаливание осадка.
32. Титриметрический анализ: классификация методов, сущность методов, измерительная посуда. Способы выражения состава растворов и вычисление в различных методах титриметрического анализа.
33. Основные понятия: титрование, точка эквивалентности, конец титрования, стандартные и стандартизированные растворы. Первичные стандарты и требования, предъявляемые к ним. Фиксаналы. Точность титриметрического анализа. Источники погрешностей.
34. Кислотно-основное титрование. Сущность метода.
35. Физико-химические методы анализа. Классификация методов.

36. Сущность фотометрического анализа. Фотоколориметрические методы. Сущность колориметрического анализа. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность раствора.
37. Устройство ФЭК-56 М. Применение фотометрического анализа.
38. Потенциометрический метод анализа. Сущность метода. Область его применения.
39. Гальванический элемент. Индикаторный электрод. Электрод сравнения. ЭДС гальванического элемента.
40. Методы потенциометрического анализа. Потенциометрические методы определения концентрации водородных ионов. РН-метр.
41. Потенциометрическое титрование. Кривые потенциометрического титрования с использованием реакций нейтрализации. Способы нахождения конечной точки титрования.
42. Кондуктометрический метод анализа. Сущность метода, область его применения, преимущества. Электропроводность растворов электролитов. Кондуктометрическое титрование. Кривая кондуктометрического титрования. Определение конечной точки титрования.
43. Сущность хроматографического анализа.
44. Классификация методов хроматографического анализа. Методы получения хроматограмм. Типы стационарных и подвижных фаз.
45. Ионообменная хроматография.
46. Газовая хроматография
47. Распределительная хроматография.
48. Применение хроматографии для определения и разделения неорганических и органических веществ.
49. Спектроскопические методы анализа. Общая характеристика метода. Классификация.
50. Основные методы рентгеноспектральноэмиссионного анализа. Пределы обнаружения в методах рентгеноспектрального анализа.
51. Качественный и количественный рентгеноспектральный анализ.
52. Методы оптической спектрометрии: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный.
53. Биологические методы анализа Аналитические индикаторы в биологических методах анализа.
54. Микроорганизмы как аналитические индикаторы.
55. Анализ органических и биологических объектов.

## СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ ДИСЦИПЛИНЫ «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ»

**А**

**АБСОРБЕНТ** - жидкая фаза, поглощающая абсорбат в процессе абсорбции.

**АБСОРБЦИЯ** - явление и процесс массообмена, заключающийся в объемном поглощении компонентов газовой фазы абсорбентом.

**АДСОРБАТ** - химическое соединение или смесь веществ, находящихся в адсорбированном состоянии на поверхности или в объеме пор адсорбента.

**АДСОРБЕНТ** - конденсированная фаза, на поверхности которой происходит адсорбция.

**АДСОРБЦИЯ** - поглощение вещества поверхностью твердого или жидкого сорбента.

**АЛИКВОТА** - точно измеренная кратная часть образца раствора, взятая для анализа.

**АЛКАЛИМЕТРИЯ** - титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества щелочи, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

**АМИНОКОМПЛЕКСЫ** - комплексные соединения металлов, содержащие в качестве лигандов молекулы аммиака.

**АНАЛИЗ** - исследование, а также его метод и процесс, имеющие целью установление одной или нескольких характеристик (состава, состояния, структуры) вещества в целом или отдельных его ингредиентов.

**Атомно-абсорбционный А.** - спектральный анализ, при котором через атомный пар пробы пропускают видимые или ультрафиолетовые излучения и регистрируют его интенсивность в тех участках спектра, где лежат линии поглощения определяемых элементов.

**Вольтамперометрический А.** - метод качественного и количественного анализа, основанный на определении зависимости между силой тока и напряжением поляризации при электролизе раствора изучаемого вещества.

**Газоволюметрический А.** - газовый анализ, при котором определяется объем газа, выделившегося при взаимодействии навески определяемого вещества со специальным реактивом.

**Дисперсионный А.** - совокупность методов определения размеров и распределения по размерам частиц или пор в дисперсных системах.

**Дробный А.** - качественный анализ, основанный на применении дробных реакций.

**Иодометрический А.** - титриметрический анализ, использующий в качестве титранта раствор йода в водном растворе иодида калия, или используемый для определения содержания йода в растворе.

Качественный А. - анализ, целью которого является установление наличия в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Количественный А. - анализ, целью которого является установление количества в пробе тех или иных химических элементов, атомных группировок или структур.

Кондуктометрический А. - метод количественного анализа, основанный на измерении электропроводности растворов.

Нефелометрический А. - количественный анализ, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного взвесью определяемого вещества.

Объемный А. - количественный анализ, при котором измеряется объем раствора реагента, требующийся для реакции с данной пробой.

Потенциометрический А. - количественный анализ, основанный на определении зависимости между электродным потенциалом и активностью компонентов, участвующих в электрохимической реакции.

Систематический А. - качественный анализ, при котором соблюдается определенный порядок разделения и последующего определения искоемых ионов.

Термический А. - анализ, производимый в условиях программированного изменения температуры.

Термогравиметрический А. - анализ, основанный на одновременном измерении температуры и массы образца при его нагревании.

Титриметрический А. - совокупность методов количественного анализа, при которых содержание определяемого компонента рассчитывают по измеряемому количеству титранта, затраченного на взаимодействие с этим компонентом.

Физико - химический А. - совокупность методов анализа, при которых исследуются зависимости свойств равновесной системы от параметров состояния.

Фотометрический А. - оптический метод анализа, основанный на измерении величины пропускания, поглощения или рассеяния инфракрасного или ультрафиолетового излучения, а также видимого света различными веществами.

Хроматографический А. - анализ, основанный на различии в равновесном или кинетическом распределении компонентов смеси между элюентом и сорбентом.

АНИОН - отрицательно заряженный ион.

АНИОНИТ - ионит, обменивающийся с раствором анионами.

АНОД - электрод, с которого электроны поступают во внешнюю цепь за счет протекающих на нем процессов окисления.

АЦИДИМЕТРИЯ - титриметрический метод количественного анализа, основанный на измерении количества кислоты, израсходованной на реакцию нейтрализации с анализируемой пробой.

Б

БЮРЕТКА - устройство для титрования; обычно градуированная стек-

лянная трубка с краником или зажимом.

**В**

**ВЗВЕСИ** - суспензии, в которых седиментация идет очень медленно из-за малой разницы в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды.

**ВОЛЬТАМПЕРОГРАММА** - кривая зависимости тока электрохимической ячейки от потенциала индикаторного электрода.

**ВОССТАНОВИТЕЛЬ** - реагент, отдающий электроны в ходе окислительно-восстановительной реакции и повышающий за счет этого свою степень окисления.

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ** - процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, приводящих к понижению степени окисления.

**Г**

**ГИДРОКАРБОНАТЫ** - кислые соли угольной кислоты.

**ГИДРОСУЛЬФАТЫ** - кислые соли серной кислоты.

**ГОМОГЕНИЗАЦИЯ** - совокупность методов и процессов придания однородности системы.

**ГРАВИМЕТРИЯ** - совокупность методов количественного анализа, основанных на измерении массы вещества.

**Д**

**ДЕПОЛЯРИЗАТОР** - электрохимически активное вещество, способное восстанавливаться или окисляться на индикаторном электроде в заданном диапазоне потенциалов.

**ДЕСОРБАЦИЯ** - удаление сортированного вещества с поверхности сорбента.

**ДИССОЦИАЦИЯ** - распад кристалла, молекулы, радикала или иона на фрагменты, имеющие меньшую молекулярную массу.

**ДИФФУЗИЯ** - самопроизвольно протекающий процесс выравнивания активности атомов, молекул, ионов или коллоидных частиц в первоначально неоднородной системе, вызванный их хаотическим тепловым движением.

**Ж**

**ЖЕСТКОСТЬ** - характеристика концентраций определенных примесей в растворе.

**Ж. воды** - совокупность свойств воды, обусловленная наличием в ней катионов кальция, магния и железа (II), а также ее количественная мера, равная числу миллимолей этих катионов в литре воды.

**Карбонатная Ж. воды** - жесткость воды, обусловленная гидрокарбонатами кальция, магния и железа (II).

**Некарбонатная Ж. воды** - жесткость воды, обусловленная сульфатами, хлоридами, силикатами, нитратами и фосфатами кальция, магния и железа (II).

**Общая Ж. воды** - сумма карбонатной и некарбонатной жесткости воды.

**Постоянная Ж. воды** - см. некарбонатная жесткость воды.

**З**

**ЗАКОН-**

**З. Авогадро** - закон, согласно которому в равных объемах идеальных га-

зов при одинаковых температуре и давлении содержится одинаковое число молекул.

З. Бугера-Ламберта-Бера - основной закон светопоглощения, согласно которому оптическая плотность пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации вещества в этом слое.

З. Гесса - закон, согласно которому тепловой эффект химической реакции зависит только от начального и конечного состояния системы, и не зависит от пути процесса.

И

ИНДИКАТОРЫ - реактивы, изменяющие окраску в зоне реакции.

ИНДИФФЕРЕНТНЫЙ РАСТВОР - идеальный электропроводный раствор, электрохимические свойства которого не влияют на результирующий диффузионный ток ячейки в заданном диапазоне потенциалов.

ИОНИТ - неподвижная фаза, ионообменные вещества.

ИОНЫ - электрически заряженные частицы, возникающие при потере или присоединении электронов атомами, молекулами и радикалами.

К

КАРБОНАТЫ - соли угольной кислоты.

КАТИОН - положительно заряженный ион.

КАТИОНИТ - ионит, обменивающийся с раствором катионами.

КАТОД - электрод, на который приходят электроны из внешней цепи и на котором протекают процессы восстановления.

КИСЛОТНОСТЬ - понятие, характеризующее содержание в растворе ионов водорода; количественно выражается величиной рН.

КОАГЕЛЬ - гелеобразный осадок, выпадающий в жидких средах в результате коагуляции.

КОАГУЛЯНТ - препарат, добавление которого к коллоидной или дисперсной системе вызывает коагуляцию.

КОАГУЛЯТ - осадок дисперсной фазы, выпадающий с коллоидной системы в случае ее дестабилизации.

КОАГУЛЯЦИЯ - объединение частиц дисперсной фазы коллоидной системы в более крупные агрегаты.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЯ - титриметрический анализ, основанный на образовании прочных соединений металлов с комплексонами, служащими титрантами.

КОНДЕНСАЦИЯ - фазовый переход первого рода из газообразного состояния в жидкое или твердое.

К. капиллярная - образование жидкой фазы в порах и капиллярах твердого сорбента при поглощении паров веществ.

КОНСТАНТА -

К. диссоциации - константа равновесия реакций диссоциации.

К. нестойкости комплекса - константа равновесия процесса диссоциации комплекса.

К. равновесия - отношение произведения равновесных активностей продуктов, какой - либо реакции, взятых в степенях их стехиометрических ко-

эффициентов, к аналогичному производству для исходных веществ этой же реакции.

К. скорости реакции - коэффициент пропорциональности в дифференциальном кинетическом уравнении, равной скорости реакции при концентрациях реагентов, равных 1.

К. устойчивости - величина, обратная константе нестойкости комплекса.

КОНЦЕНТРАЦИЯ - форма выражения состава системы; численно равна размерному отношению количества вещества (числа молекул, массы или числа молей данного компонента) к объему всей системы.

КУЛОНОМЕТРИЯ - электрохимический метод исследования и анализа, основанный на измерении количества электричества, прошедшего через раствор при осуществлении электрохимической реакции.

Л

ЛАКМУС - природное красящее вещество, добываемое из лишайников, используется как индикатор для определения характера среды (имеет красную окраску в кислой среде и синюю- в щелочной).

ЛИГАНД - обязательная составная часть комплексных соединений; в структуре комплексов непосредственно связан с комплексообразователем, а при образовании комплексов является донором электронных пар.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ - см. флуоресценция.

М

МОЛЕКУЛА - наименьшая электронейтральная частица простого или сложного вещества, способная к самостоятельному существованию и представляющая собой системы взаимодействующих друг с другом нуклидов и электронов.

МОЛЯЛЬНОСТЬ - число молей компонента раствора, приходящегося на 1 кг растворителя.

МОЛЯРНОСТЬ - число молей компонента в 1 л раствора.

О

ОКИСЛЕНИЕ - 1. Процесс взаимодействия с кислородом.

2. Процесс передачи электронов восстановителем в ходе окислительно-восстановительной реакции.

ОКИСЛИТЕЛЬ - реагент в окислительно-восстановительной реакции, принимающий электроны.

ОСАДОК - твердый продукт осаждения.

ОСАЖДЕНИЕ - выделение дисперсной фазы из запыленных газов, дисперсий и эмульсий под действием инерционных и/или электростатических сил.

ОСМОС - диффузия растворителя через полупроницаемую мембрану, разделяющую два раствора различной концентрации или чистый растворитель и раствор.

ОСНОВНОСТЬ - число способных замещаться на металл атомов водорода в кислотах.

П

ПЕРЕМЕННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ПОТЕНЦИАЛА индикаторного

электрода - амплитуда переменных импульсов, накладываемых на постоянное поляризующее напряжение.

**ПЕРМАНГНАТОМЕТРИЯ** - титриметрический метод определения восстановителей, при котором в качестве титранта используется раствор перманганата калия.

**ПОТЕНЦИАЛ ВОЛНЫ** - в классической полярографии потенциал, при котором диффузионный ток, вызванный восстановлением вещества на индикаторном электроде, достигает половины своей максимальной величины.

**ПОТЕНЦИАЛ ПИКА** - потенциал окисления / восстановления, при котором наблюдается максимум диффузионного тока вещества.

**ПРИЭЛЕКТРОДНАЯ ОБЛАСТЬ** - область на границе индикаторный электрод - раствор, в которой происходят окислительно-восстановительные реакции.

**Р**

**РАВНОВЕСИЕ** - состояние системы, при котором ее параметры не зависят от времени.

**Фазовое Р.** - существование термически равновесных фаз в гетерогенной системе, характеризующееся минимумом энергии Гибса (при постоянных давлении и температуре).

**Химическое Р.** - термодинамическое равновесие в системе, при котором при постоянной температуре соблюдается равенство скоростей прямых и обратных реакций.

**РАЗВЕРТКА НАПРЯЖЕНИЯ** - изменение потенциала на индикаторном электроде для регистрации вольтамперограммы.

**РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ ПИКОВ** - расстояние между потенциалами пиков двух веществ на вольтамперограмме. Характеризует возможность раздельного проявления пиков веществ, а следовательно, возможности их определения при большой разнице в концентрациях.

**РАСТВОРИМОСТЬ** - свойство газообразных, жидких и твердых веществ переходить в растворенное состояние; выражается равновесным массовым отношением растворенного вещества и растворителя при данной температуре.

**РАФИНИРОВАНИЕ** - окончательная очистка продуктов от примесей.

**РЕАКТИВ** - регламентированный по составу и свойствам препарат, применяемый в аналитической химии для специфических реакций на определенные соединения или группы соединений.

**Р.** Грисса - реактив, используемый для определения нитритов, с которыми он дает характерное красное окрашивание.

**Групповой Р.** - реактив, образующий с некоторыми группами неорганических веществ или определенными классами органических соединений характерные продукты реакции - осадок, газ, окрашенный раствор.

**Р.** Неслера - реактив, используемый для определения аммиака (красно-коричневый осадок), органических восстановителей (осадок металлической ртути) и в колориметрии.

**РЕАКЦИЯ** - процесс взаимодействия.

**Р. нейтрализации** - реакция, в ходе которой водородный показатель реакционной среды становится равным или близким к 7.

**Р. обмена** - химические реакции, протекающие без изменения степени окисления элементов и приводящие к обмену составных частей реагентов.

**Окислительно-восстановительные Р.** - химические реакции, сопровождающиеся изменением степеней окисления химических элементов, входящих в состав реагентов.

**Экзотермические Р.** - химические реакции, идущие с выделением тепла.

**Эндотермические Р.** - химические реакции, идущие с поглощением тепла.

**РЕДОКСИМЕТРИЯ** - группа методов титриметрического анализа, основанных на применении окислительно-восстановительных реакций.

**РТУТНОЕ ДНО**, хлор - серебряный электрод, насыщенный каломельный электрод - различные виды электродов сравнения. В зависимости от типа электрода сравнения изменяется потенциал пика на вольтамперограмме.

**РТУТНЫЙ КАПАЮЩИЙ ЭЛЕКТРОД (РКЭ)** - ртутный индикаторный электрод с естественным капанием ртути. Отличается высокой воспроизводимостью поверхности и стабильностью электрохимических параметров.

**С**

**СВОЙСТВА** - качественные и количественные характеристики предмета или явления.

**Кислотные С.** - совокупность свойств, определяющая поведение кислот в химических реакциях; главные из них - способность быть донором протонов или акцептором электронной пары.

**Коллигативные С.** - свойства разбавленных растворов, зависящие только от концентрации растворенного вещества.

**Основные С.** - совокупность свойств, определяющая поведение оснований в химических реакциях; главные из них - способность быть акцептором протона или донором электронной пары.

**Химические С.** - совокупность электромагнитных взаимодействий между химическими элементами, приводящих к образованию равновесных устойчивых систем (молекул, ионов, радикалов).

**СЕДИМЕНТАЦИЯ** - направленное движение частиц дисперсной фазы в поле действия гравитационных или центробежных сил.

**СЕПАРАЦИЯ** - процесс разделения дисперсных систем на фазы.

**СИНЕРГИЗМ** - явление, характеризующееся тем, что суммарный эффект воздействия каких-либо факторов на объект или систему больше суммы эффектов воздействия каждого из них, взятого в отдельности.

**СИНЕРЕЗИС** - самопроизвольное выделение жидкости из студней или гелей, сопровождающееся уменьшением их объема за счет уплотнения пространственной структуры.

**СИСТЕМЫ** - определенным образом упорядоченные элементы.

**Гетерогенные С.** - термодинамические системы, состоящие из двух или большего числа фаз.

**Гомогенные С.** - термодинамические системы, состоящие из одной фа-

зы.

Дисперсные С. - гетерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды и распределенной в ней дисперсной фазы с сильно развитой поверхностью контакта между ними.

Коллоидные С. - дисперсные системы с размерами частиц дисперсионной фазы  $10^7$ - $10^{10}$  м, равномерно распределенные в объеме дисперсионной среды.

#### СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные С. - химические соединения, включающие фрагменты, состоящие из центрального атома (как правило, металла), связанного со способными к самостоятельному существованию молекулами или ионами.

СОЛЬВАТАЦИЯ - взаимодействие частиц растворенного вещества с молекулами растворителя, приводящее к образованию сольватов.

СОРБЕНТ - химическое соединение или смесь веществ, поглощающее сорбат в процессе сорбции.

СОРБЦИЯ - общее название явлений и процессов массопередачи, в которых происходит поглощение твердым телом или жидкостью вещества из окружающей среды.

СПЕКТРОСКОПИЯ - наука, изучающая спектры; является основой многих методов аналитической химии.

СТАЦИОНАРНЫЙ РТУТНЫЙ ЭЛЕКТРОД - ртутный индикаторный электрод с висячей ртутной каплей, в которой производится накопление и последующее растворение вещества с регистрацией тока растворения.

#### СТЕПЕНЬ -

С. диссоциации - доля продиссоциировавших частиц.

С. окисления - понятие, характеризующее состояние элемента в химическом соединении и его поведение в окислительно-восстановительных реакциях; численно равна формальному заряду, который можно приписать элементу, исходя из предположения, что все электроны каждой его связи перешли к более электроотрицательному атому.

С. поглощения - характеристика работы массообменного аппарата, выражаемого долей компонента, перешедшего из фазы в фазу.

#### Т

ТИТРИРОВАНИЕ - метод и процесс определения концентрации раствора путем постепенного прибавления к нему контролируемого количества реагирующего с ним титранта до достижения конечной точки титрования.

#### Ф

ФАЗА - совокупность тождественных по химическому составу, физическим и термодинамическим свойствам частей системы, ограниченных поверхностями раздела.

Дисперсная Ф. - фаза дисперсной системы, распределенная в объеме дисперсионной среды в виде мелких твердых частиц, капель или пузырьков.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ - способность атомов или молекул вещества отдавать поглощенную энергию в виде «холодного» светового излучения.

ФОНОВЫЙ РАСТВОР - раствор, обладающий электропроводностью, в

котором проводят анализ. Так как сам фоновый раствор может давать пики на вольтамперограмме, то фоновый раствор необходимо выбирать так, чтобы потенциал пика его значительно отличался от потенциалов пиков анализируемых веществ. В качестве фоновых растворов в полярографии применяют 1М соляную кислоту HCl, аммиачный буферный раствор 0,1М NH<sub>4</sub>Cl, 1М хлористый калий KCl + Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> \* 0,5H<sub>2</sub>O и т.д.

Х

**ХЕМОСОРБЦИЯ** - поглощение веществ жидким или твердым сорбентом с образованием химических соединений.

**ХИМИЯ** - наука о составе, строении, свойствах и превращениях веществ.

**Аналитическая Х.** - раздел химии, занимающийся исследованием состава вещества.

**Коллоидная Х.** - раздел химии, имеющий своим предметом высокодисперсные системы и протекающие в них системы.

**Неорганическая Х.** - раздел химии, имеющий своим предметом соединения химических элементов, за исключением большей части соединений углерода.

**Органическая Х.** - раздел химии, имеющий своим предметом большую часть соединений углерода.

**Физическая Х.** - наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе физических принципов.

**ХРОМАТОГРАФИЯ** - совокупность процессов разделения, анализа и физикохимических исследований, основанных на различии в скоростях движения концентрационных зон компонентов смесей веществ, перемещающихся в потоке подвижной фазы вдоль неподвижной.

Э

**ЭБУЛИОСКОПИЯ** - физико-химический метод исследования жидких растворов нелетучих веществ, основанный на измерении повышения температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя.

**ЭЛЕКТРОДЫ** - электронно-проводящие фазы, находящиеся в контакте с электролитом.

**ЭЛЕКТРОЛИЗ** - химические реакции, протекающие под действием электрического тока на электродах в растворах и расплавах, а также в твердых электролитах.

**ЭЛЕКТРОЛИТЫ** - системы, обладающие в жидком или твердом состоянии ионной проводимостью.

**ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ** - количественная характеристика способности атомов химического элемента поляризовать образуемые ими ковалентные связи; выражается различным образом в зависимости от принятых теоретических предположений о структуре электронной плоскости в химических соединениях.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ**

Молярная Э. электролита - электрическая проводимость плоского слоя

раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль растворенного вещества.

Удельная Э. электролита - электрическая проводимость единичного объема раствора электролита единичной толщины, содержащего 1 моль эквивалентов растворенного вещества.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ - метод получения сложных химических соединений путем электролиза.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ - направленное движение заряженных частиц коллоидных систем в жидкой среде под действием внешнего электрического поля.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ - раздел химии, изучающий физико-химические свойства ионных систем, а также электрохимические явления, возникающие на границе раздела двух фаз с участием заряженных частиц.

ЭЛЮЭНТ - подвижная фаза.



		Растворимость кислот, оснований и солей в воде																						
Катионы	Анионы	H <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	
	ОН <sup>-</sup>		Р	Р	Р	Р	Р	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	-	Н	Н	Н
	Cl <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	М	Р	Р
	Br <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	М	М	Р	Р
	I <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	М	-
	S <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	-	Н	-	-	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	М	Р	Н	Р	Р	
	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	
	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	-	-	Н	-	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-	Н	-	-	-	
	SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Н	Р	Р	Р	-	Н	Н	Н	Н	-	Н	Н	-	-	Н	Н	-	-	-	Н	-	Н	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	

**Электрохимический ряд напряжений металлов**

Li...Rb...K...Ba...Sr...Ca...Na...Mg...Al...Mn...Zn...Cr...Fe...  
 Cd...Co...Ni...Sn...Pb...H...Sb...Bi...Cu...Hg...Ag...Pd...Pt...Au

### 3. Сульфидная классификация катионов и анионов

Аналитическая группа	Катионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ и др.	Группового реагента нет	Карбонаты, сульфиды растворимы в воде
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ и др. <sup>2+</sup>	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Карбонаты не растворимы в воде, сульфиды растворимы в воде
III	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ и др.	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Сульфиды не растворимы в воде, но растворимы в разбавленных кислотах. Карбонаты не растворимы в воде
IV	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ и др. По растворимости хлоридов IV группа делится на две подгруппы $\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$ - подгруппа серебра $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ - подгруппа меди.	$\text{H}_2\text{S}$ в присутствии $\text{HCl}$	Сульфиды не растворимы в воде и не растворимы в разбавленных кислотах. 1-я подгруппа - хлориды не растворимы в воде; 2-я подгруппа - хлориды растворимы в воде.

Ход анализа смеси катионов всех четырех групп начинают с отделения четвертой группы с последующим ее анализом, затем отделение третьей, второй групп и остается первая группа.

Аналитическая группа	Анионы, составляющие группу	Групповой реагент	Характеристики группы
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ и др.	$\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабощелочной среде	Соли бария не растворимы в воде, но растворяются в разбавленных кислотах, исключение составляет $\text{BaSO}_4$ .
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ и др.	$\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$	Соли серебра не растворимы в воде и в $\text{HNO}_3$ .
III	$\text{NO}_3^-$ и др.	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде.

#### 4. Таблица изменения окраски индикаторов

### Изменение окраски индикаторов в зависимости от среды

<i>Название индикатора</i>	<i>В нейтральной среде</i>	<i>В щелочной среде</i>	<i>В кислотной среде</i>
Лакмус	Фиолетовый	Синий	Красный
МетилОранж	Оранжевый	Желтый	Красно-розовый
Фенолфталеин	Бесцветный	Малиновый	Бесцветный

## 5. Молекулярные массы неорганических соединений

### Молекулярные массы неорганических соединений

<b>Ионы</b>	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
O <sup>2-</sup>	–	–	62	94	153	56	40	102	152	72	160	71	81	80	232	223
OH <sup>-</sup>	18	35	40	56	171	74	58	78	103	90	107	89	99	98	125	241
Cl <sup>-</sup>	36,5	53,5	58,5	74,5	208	111	95	138,5	158,5	127	162,5	126	136	135	143,5	278
Br <sup>-</sup>	81	98	103	119	297	200	184	267	292	216	296	215	225	224	188	367
I <sup>-</sup>	128	145	150	166	391	294	278	408	433	310	437	309	319	318	235	461
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	63	80	85	101	261	164	148	213	238	180	242	179	189	188	170	331
S <sup>2-</sup>	34	68	78	110	169	75	56	150	200	88	208	87	97	96	248	239
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	82	116	126	158	217	120	104	294	344	136	352	135	145	144	296	287
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	98	132	142	174	233	136	120	342	392	152	400	151	161	160	312	303
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	62	96	106	138	197	100	84	234	284	116	292	115	125	124	276	267
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	78	112	122	154	213	116	100	282	332	132	340	131	141	140	292	283
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	98	149	164	212	601	310	262	122	147	358	151	355	385	382	419	811

**Учебное издание**

**Безгина Юлия Александровна  
Волосова Елена Владимировна  
Глазунова Наталья Николаевна  
Пашкова Елена Валентиновна  
Шипуля Анна Николаевна**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*учебное пособие*