Министерство образования и науки Российской Федерации

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ**

**ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«Донской государственный технический**

**университет»**

**КУРС ЛЕКЦИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Ростов-на-Дону

ДГТУ

2018

**ПРЕДМЕТ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Аналитическая химия -** это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приёмы качественного и количественного анализа. Под химическим анализом понимают совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта. В зависимости от поставленной задачи определяют элементный, молекулярный, фазовый, изотопный, вещественный состав и т.д. В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают: элементный, молекулярный, функциональный, изотопный и фазовый анализы.

***Элементный анализ*** – это качественный и (чаще всего) количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.

***Функциональный анализ*** – открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы NH2, нитрогруппы NO2, карбонильной С=О, карбоксильной СООН, гидроксильной ОН, нитрильной СN групп и др.

***Молекулярный анализ*** – открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества, т.е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.

***Фазовый анализ*** – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества методы анализа подразделяются на: макро-, полумикро-, микро- и т д.(см.табл).

# Характеристика методов анализа по величине навески

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Метод анализа | Масса навески, г | Объем, мл |
| Макроанализ (грамм-метод) Полумикроанализ (сантиграмм-метод) Микроанализ (миллиграмм-метод) Ультрамикрометод (микрограмм-метод)  Субмикроанализ (нанограмм-метод) | 1-10  0,05-0,5  10-3-10-6  10-6-10-9  10-9-10-12 | 10-100  1-10  10-1-10-4  10-4-10-6  10-7-10-10 |

Для химической идентификации чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки образование соединений, люминесцирующих в растворах.

# Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Элемент | Цвет пламени | Элемент | Цвет пламени |
| Литий | Карминово-красный | Индий | Сине-фиолетовый |
| Натрий | Желтый | Таллий | Изумрудно-зеленый |
| Калий | Фиолетовый | Свинец | Бледно-синий |
| Рубидий | Розово-фиолетовый | Мышьяк | Бледно-синий |
| Цезий | Розово-фиолетовый | Сурьма | Бледно-синий |
| Кальций | Кирпично-красный | Селен | Бледно-синий |
| Стронций | Карминово-красный | Теллур | Изумрудно-зеленый |
| Барий | Желто-зеленый | Медь | Зеленый, голубой |
| Бор | Зеленый | Молибден | Желто-зеленый |

Окрашивание пламени газовой горелки соединениями металлов используется в качественном анализе для открытия катионов металлов, дающих излучение в видимой области спектра.

Про аналитическую химию говорят, что это наука о **методах** и **средствах** химического анализа и в известной мере установления химического строения. Под средствами подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров и т.д.

**Методы** и **средства** постоянно изменяются: привлекаются новые подходы, используются новые принципы явления из разных областей знаний. Аналитическая химия это сфера научного поиска, так за создание многих методов анализа присуждены Нобелевские премии (органический микроанализ, полярография, разные виды хроматографического анализа, фотоэлектронная спектроскопия и д. д.). Следует различать метод и методику анализа.

**Метод анализа вещества** – это краткое определение принципов положенных в основу анализа вещества

**Методика анализа** – это подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают правильность, воспроизводимость и другие регламентированные характеристики результатов анализа.

**Правильность анализа** характеризует качество анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности результатов.

**Воспроизводимость анализа** – показывает степень близости друг к другу результатов отдельных измерений (определений) при анализе проб.

Таким образом под **анализом** подразумевают получение опытным путем данных о химическом составе и количестве вещества любыми методами – ***физическими, химическими, и физико-химическими***.

Современная аналитическая химия включает в себя три раздела: ***качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные, т.е. физические и физико-химические методы.*** Выделение инструментальных методов в самостоятельный раздел до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

**Качественный химический анализ** – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

**Количественный химический анализ** – это определение количественного состава, т.е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

При проведении качественного и количественного анализов используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

**Аналитические признаки** – это свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нём тех или иных компонентов.

**Характерные аналитические признаки** – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и др.

**Аналитическая реакция** – это хим. превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

Чаще всего используют реакции:

* Образования окрашенных соединений
* Выделение или растворение осадков
* Выделение газов
* Образование кристаллов характерной формы
* Окрашивание пламени газовой горелки
* Образование соединений, люминесцирующих в растворах

На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, pH среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы)

# Характеристика чувствительности аналитических реакций

Аналитические реакции позволяют обнаруживать определяемое вещество в анализируемом растворе только тогда, когда это вещество содержится в растворе при достаточной концентрации, превышающей некоторый минимальный предел.

Если концентрация определяемого вещества ниже этого предела, то и концентрация продуктов аналитической реакции окажется настолько незначительной, что их невозможно будет определить.

Чувствительность аналитической реакции определяет возможность обнаружения вещества (ионов, молекул) в растворе.

**Предельное разбавление** (**V)** – максимальный объём раствора, в котором может быть однозначно (> чем в 50 опытах из 100 опытов) обнаружен один грамм данного вещества при помощи данной аналитической реакции. Предельное разбавление выражается в мл/г.

Пример:

При реакции Сu2+ с аммиаком в водном растворе: Cu2+ + 4NН3 = [Сu(NН3)4]2+ , образуется окрашенный ярко-синий аммиачный комплекс меди (II). Предельное разбавление иона Сu2+ равно 250 000 мл/г. Ионы Сu2+ можно открыть с помощью этой реакции в растворе, содержащем 1г меди (II) в 250 000мл. воды или в растворе, в котором содержится <1г меди (II) в указанном объеме, обнаружить катион невозможно.

**Предельная концентрация (cmin)** - это наименьшая концентрация, при которой определяемое вещество может быть обнаружено в растворе данной аналитической реакцией. Она выражается в г/мл.

Пример:

Ион К+ в водном растворе открывают аналитической реакцией с гексанитрокобальтатом (III) натрия Nа3 [Со(NО2)6] при которой выделяется малорастворимый в воде кристаллический жёлтый осадок.

2К+ + Nа3 [Со(NО2)6] = NаК2[Со(NО2)6]↓ + 2 Nа+

Предельная концентрация ионов К+ в этой реакции равна cmin =10-5 г/мл, т.е. ион К+ нельзя открыть указанной реакцией, если его соединение составляет < 10-5 г в 1 мл анализируемого раствора.

**Минимальный объём предельно разбавленного р-ра (Vmin** )– это наименьший объём анализируемого раствора, необходимый для обнаружения открываемого вещества данной аналитической реакцией (выражается в мл.). Так, min объём предельно разбавленного раствора при открытии ионов Cu2+ равен Vmin = 0,05мл при clim = 4 **.** 10-6 г/мл. Это означает, что в объёме < 0,05мл, нельзя открыть ион Cu2+ реакцией с аммиаком .

**Предел обнаружения (открываемый минимум) m (в мкг)** – это наименьшая масса определяемого вещества, однозначно открываемого данной аналитической реакцией в минимальном объёме предельно разбавленного раствора (1мкг = 10-6 г), иногда обозначается **γ** (гамма): 1мкг = 1**γ.**

## Показатель чувствительности:

Аналитическая реакция тем чувствительней, чем меньше её открываемый минимум, минимальный объём предельно разбавленного раствора и чем больше предельное разбавление.

# Методы маскирования, разделения и концентрирования

Нередко при поведении химического анализа, применяемый метод обнаружения или определения нужных компонентов не обеспечивает надёжных результатов:

а) без предварительного устранения влияния мешающих компонентов

в) когда концентрация определяемого вещества очень мала (ниже определяемого минимума).

Устранить мешающие компоненты можно двумя способами: маскирование или разделение (концентрирование).

**Маскирование** – это перевод мешающих компонентов в такую форму, которая не оказывает мешающего влияния. При этом не происходит образования новой фазы, в чём и состоит преимущество этого метода перед разделением. Исключаются операции, связанные с отделением фаз друг от друга.

Но, маскирование не всегда удается осуществить, тогда используют разделение веществ (или концентрирование)

## Разделение и концентрирование

Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга.

Концентрирование – операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

Различают **абсолютное** и **относительное** концентрирование.

**Абсолютное концентрирование** – это перевод микрокомпонента из большей массы (или объема) образца в малую массу (или объём).

**Относительное концентрирование** – это когда микрокомпонент отделяется от макрокомпонента таким образом, что повышается отношение концентрации микрокомпонента к концентрации макрокомпонента. Относительное концентрирование можно рассматривать как частный случай разделения.

Разделение и концентрирование имеют много общего как с точки зрения теории, так и в технике использования.

В основе большинства методов разделения лежит один и тот же принцип – избирательное распределение компонентов анализируемой пробы между двумя разделяющими фазами. Обнаруживаемый компонент смеси переводят по возможности полностью в одну из фаз.

Методы основаны на использовании различий в свойствах компонентов анализируемой системы, таких как: растворимость, температура, скорость движения частиц во внешнем электрическом поле и др.

К числу наиболее распространенных методов относятся следующие:

* испарение: упаривание и выпаривание (досуха);
* озоление - анализируемый материал путем термической обработки на воздухе превращается в минеральный остаток (золу);
* кристаллизация;
* экстракция (различие в растворимости извлекаемого компонента в двух контактирующих несмешивающихся фазах)
* сорбционные (адсорбция, абсорбция и хемосорбция);
* электрохимические;
* хроматографические;
* осаждение и соосаждение.

**Соосаждение –** одновременное осаждение обычно растворимого микрокомпонента с выпадающим в осадок макрокомпонентом из одного и того же раствора , вследствие образования смешанных кристаллов. Осадок макрокомпонента называют коллектором (или носителем микрокомпонента)

Коллекторы (носители) – это малорастворимые неорганические или органические соединения, которые должны захватывать нужные и не захватывать мешающие микрокомпоненты и компоненты матрицы.

Соосаждение используют для повышения полноты выделения того или иного компонента из раствора вместе с осадком.

При осаждении имеет место адсорбция, ионный обмен, изоморфное соосаждение, образование химических соединений и другие виды взаимодействия микрокомпонентов с компонентами осадка. На соосаждение микрокомпонентов оказывают влияние состояние микрокомпонента в растворе, кристаллохимические свойства осадка (структура, поверхность и др.), процесс старения осадка, кислотность раствора, порядок добавления реагентов, температура, время и другие факторы.

Разделение методом **осаждения** основано на различной растворимости соединений разделяемых ионов при действии реагентов. Для повышения селективности осаждения варьируют рН раствора, используют комплексообразование, изменение степени окисления элементов и другие. При правильном подборе осадителей и условий осаждения удаётся разделить практически любые смеси катионов и анионов.

Практически все неорганические и органические реагенты для осаждения неорганических ионов пригодны для разделения.

**Экстракция** – это метод разделения и концентрирования веществ, основанный на распределении вещества между двумя несмешивающимися фазами. В качестве одной из фаз обычно используют воду, в качестве второй – органический растворитель. Метод считается универсальным, поскольку он используется практически для всех элементов.

Преимущества экстракции перед другими методами связаны с большой скоростью достижения межфазного равновесия, быстрым отделением одной фазы от другой, а так же с тем, что соэкстракция мешающих элементов мала.

Основные понятия**:**

Соединение ответственное за образование экстрагируемого соединения (обычно в органической фазе) называют *экстрагентом*. Органическую фазу, отделённую от водной и содержащую экстрагированные соединения, называют *экстрактом*. Перевод вещества из органической фазы в водную называют *реэкстракция,* а раствор, используемый для реэкстракции – *реэкстрагентом*.

Инертные органические растворители, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют *разбавителями*. К ним относятся: хлороформ (СН Сl3, тетрахлорид углерода (СCl4), бензол (С6 Н6).

Экстрагенты.

Очень часто для экстракции применяют полидентатные органические реагенты, образующие с ионами металлов внутрикомплексные соединения. Реагент, образующий внутрикомплексное соединение, должен содержать хотя бы одну активную группу с подвижным атомом водорода, замещаемым в процессе комплексообразования на ион металла. Образующееся комплексное соединение малорастворимо в воде, но лучше растворимо в органических раствори-телях. К наиболее применяемым относятся: дитизон, диэтилдитиокарбаминат натрия, 8-оксихино-

мен и ацетилацетон.

Разбавители

Для экстракции органических веществ и координационных соединений элементов используют органические растворители разной природы:

а) углеводороды – гексан, циклогексан, бензол, толуол,

б) хлорпроизводные углеводородов: хлороформ, Сl4, хлорбензол, в) спирты: изоамиловый, изобутиловый, н-бутиловый,

г) простые и сложные эфиры, д) кетоны.

Природа органического растворителя оказывает существенное влияние на экстракцию. Важны: диэлектрическая проницаемость растворителя, его сольватирующая способность, а так же способность участвовать в кислотно-основных взаимодействиях. Можно использовать смеси растворителей.

# Качественный анализ

Основной задачей качественного химического анализа катионов и анионов является идентификация (открытие) того или иного иона, т.е. доказательство его присутствия или отсутствия в анализируемом объекте.

Методы качественного анализа базируются на ионных реакциях. В ходе реакций для обнаружения элементов или ионов используют вещества, которые называются реактивами или реагентами обнаружения. Реагенты подразделяются на специфические (характерные), селективные (избирательные) и групповые.

***1)Специфическими*** называются реагенты, которые дают характерную реакцию только с одним ионом и позволяют обнаружить его в смеси многих других ионов. Например, обнаружение иона йода (крахмал)

***2)Селективные*** реагенты позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов.

Например: реактив K4[Fe(CN)6] образует окрашенные соединения с ионами Fe3+ и Cu2+.

***3)Групповыми*** называются реагенты, которые обнаруживают ионы определенной аналитической группы. Например, если к раствору, содержащему ионы Ag+, Pb2+,Hg22+ др. добавить раствор HCl, то эти ионы выпадут в осадок (AgCl, PbCl, Hg2Cl2) и их можно отделить от других ионов. С помощью групповых реактивов осуществляется систематический ход анализа, т.е. проводят разделение и обнаружение ионов в определенном порядке.

Специфичность реактивов можно повысить изменением среды растворов, связыванием мешающих ионов и др. Но из-за недостаточности специфичности многих реактивов, в качественном анализе наиболее широко используется метод разделения ионов, т.е. систематический анализ.

Качественный анализ характеризуется пределом обнаружения, т.е. минимальным количеством надежно идентифицируемого вещества, и предельной концентрацией раствора Сxmin. Эти две величины связаны друг с другом соотношением

Сxmin = [Предел обнаружения, мкг/Объем (мл)×106]

Применяют только такие реакции, пределы обнаружения которых не превышают 50 мкг.

***Качественный химический анализ*** включает *дробный и систематический* анализ. ***Дробный анализ*** – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью *специфического* реагента в присутствии всех компонентов пробы. ***Систематический анализ*** предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.

Широкое распространение при *систематическом* анализе катионов и анионов получили групповые реагенты.

В связи с применением различных групповых реагентов сформировались и различные аналитические классификации катионов по группам или различные химические методы качественного анализа катионов: сероводородный (сульфидный), аммиачно-фосфатный, кислотно-основной, карбонатный, бифталатный, сульфидно-основной, тиоацетамидный. Наиболее распространенными являются три аналитические классификации катионов по группам: сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная (или фосфатно-аммиачная) и кислотно-основная, причем сероводородный метод анализа в последние десятилетия применяются все реже, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода и довольно продолжителен. Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов периодической системе и их электронным строением.

# Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Группа | Катионы | Групповой реагент |
| I | Li+, Na+, K+, NH4+, Mg2+ | Нет |
| II | Ca2+, Sr2+, Ba2+ | Раствор (NH4)2CO3 в аммиачном  буфере (рН~9,2) |
| III | Al3+, Cr3+\*  Zn2+, Mn2+, Fe2+,Fe3+, Co2+, Ni2+\*\* | Раствор (NH4)S (рН=7-9) |
| IV | Cu2+, Cd2+, Hg2+,Bi3+\*\*\*  Sn2+, Sn4+, Sb3+, Sb5+, As3+, As5+\*\*\*\* | Раствор H2S при рН=0,5 (HCl) |
| V | Ag+,Hg22+,Pb2+ | Раствор HCl |

\* Осаждаются в виде гидроксидов

\*\* Осаждаются в виде сульфидов

\*\*\* Сульфиды этих катионов не растворяются в растворе сульфида натрия Na2S и в растворе полисульфида (NH4)2Sn

\*\*\*\* Сульфиды этих катионов растворяются в растворе сульфида натрия или полисульфида аммония.

# Аммиачно-фосфатная классификация катионов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Группа | Катионы | Групповой реагент |
| I | Na+, K+, NH4+ | Нет |
| II | Li+, Mg2+, Ca2+, Sr2+, Ba2+, Mn2+,Fe2+;\*  Al3+, Bi3+, Cr3+, Fe3+\*\* | Раствор (NH4)2HPO4 в водном  аммиаке (25%) |
| III | Cu2+, Zn4+, Cd2+, Hg2+, Co2+, Ni2+ | Раствор (NH4)2HPO4; фосфаты  растворимы в водном аммиаке\*\*\* |
| IV | Sn2+, Sn4+, As3+, As5+,Sb3+, Sb5+ | Растворы HNO3 |
| V | Ag+, Hg22+, Pb2+ | Растворы HCl |

\* Фосфаты этих катионов растворимы в уксусной кислоте CH3COOH

\*\* Фосфаты этих катионов нерастворимы в уксусной кислоте

\*\*\* Иногда групповым реагентам считают водный раствор аммиака, осаждающий гидроксиды этих катионов, растворимые в избытке аммиака.

# Кислотно-основная классификация катионов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Группа | Катионы | Групповой реагент |
| I | Li+, Na+, K+, NH4+ | Нет |
| II | Ag+, Hg22+, Pb2+ | Растворы HCl |
| III | Ca2+, Sr2+, Ba2+ | Растворы H2SO4 |
| IV | Zn2+, Al3+, Sn2+, Sn4+, As3+, As5+, Cr3+ | Растворы NaOH в присутствии  Н2O2 |
| V | Mg2+, Sb3+, Sb5+, Bi3+, Mn2+, Fe2+, Fe 3+ | Раствор NaOH или раствор  аммиака (25%) |
| VI | Cu2+, Cd2+, Hg2+, Co2+, Ni2+ | Раствор аммиака (25%) |

Аналитическая классификация анионов по группам разработана не столь подробно. Не существует общепризнанной и повсеместно принятой классификации.Чаще всего принимают во внимание растворимость солей бария и серебра тех или иных анионов, и их окислительно-восстановительные свойства в водных растворах.

# Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Группа | Анионы | Групповой реагент |
| I | SO42-, SO 2-, S O 2-, C O 2--, CO 2-, B O 2-  3 2 3 2 4 3 4 7  (BO2-)2-, PO43-, AsO 3-, AsO33-, F-  4 | Раствор BaCl2 в нейтральной или  слабо щелочной среде |
| II | Cl-, Br-, I-, 2BrO3-, CN-, NCS-, 3S2- | Раствор AgNO3 в разбавленной (2  моль/л) азотной кислоте |
| III | NO2-, NO3-, CH3COO- и др. | Отсутствует |

1 Во вторую группу иногда включает также бензоат-анион C6H5COO-. 2 Бромат-ион иногда относятся к группе III, так как бромат серебра AgBrO3 растворяется в разбавленной HNO3.

3 Сульфид серебра Ag2S растворяется при нагревании в растворе HNO3.

4 Иногда к III группе относятся перхлорат-анионы ClO4-, салицилат-анион НОС6Н4СООО- и некоторые другие анионы.

При аналитической классификации анионов, основанной на их окислительно- восстановительных свойствах, анионы обычно делят на три группы: анионы-окислители, анионы-восстановители и индифферентные анионы, т.е. такие, которые не обладают выраженными окислительно-восстановительными свойствами в обычных условиях.

# Классификация анионов, основания на О-В свойствах

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Группа | Анионы | Групповой реагент |
| I  Окислители | BrO3-, AsO43-, 1NO3-, 2NO2- | Раствор KI в сернокислой среде |
| II  Восстановители | S2-, SO32-, S2O32-, AsO 3-  3 | Раствор I2 в KI |
| S2-, SO32-, S2O32-, AsO 3-, 2NO2-,  3  3C2O 2-, 4Cl-, Br-, I-, CN-, SCN-  4 | Раствор KМnO4 в сернокислой  среде |
| III  Индифферентные | SO42-, CO 2-, PO 3-, CH COO-,  3 4 3  B4O72-(BO2-) | Отсутствует |

1 Нитрат-ион NO3- в слабо кислой среде практически не реагирует с иодидом калия KI.

2 Нитрат-ион NO2- относятся к I и II группе.

3 Оксалат-ион C O 2- заметно обесцвечивает раствор перманганата калия только при нагревании.

2 4

4 Хлорид-ион Cl- в обычных условиях медленно реагирует с раствором перманганата калия.

Любая аналитическая классификация катионов или анионов ограничена. Не существует такой аналитической классификации, которая включала бы все катионы или все анионы

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

***Количественный химический анализ*** – это определение количественного состава вещества, т.е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.

В основе количественного анализа лежит *закон сохранения массы*, сущность которого состоит в том, что *масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции.* Этот закон был сформулирован русским ученым М.В. Ломоносовым (1711-1765) в 1748 г. и экспериментально подтвержден им же в 1756 г. Позже в 1789 г. этот закон сформулировал также знаменитый французский ученый А.Л. Лавуазье (1743-1794).

Количественный химический анализ развивался в двух направлениях – гравиметрический (весовой) анализ и титриметрический (объемный) анализ, причем долгое время предметом количественного химического анализа были, как и в качественном химическом анализе, неорганические вещества.

В настоящее время гравиметрический анализ широко используется при исследовании неорганических и органических соединений, а также природных веществ животного и растительного происхождения.

Считается, что *титриметрические (объемные)* методы количественного химического анализа стали систематически использоваться в аналитической практике примерно с 1860 г. В их развитие наибольший вклад внесли французские ученые.

Наибольшее значение среди химических методов количественного анализа имеют гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный). Эти методы называют классическими. Они остаются непревзойденными по точности, относительная погрешность определения редко превышает 0,1-0,2%. В последнее время классические методы постепенно уступают место инструментальным, погрешность которых составляет 2-5% .Однако, классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений.

Важнейшими характеристиками методов анализа является их чувствительность и точность. Чувствительностью метода – называют наименьшее количество вещества, которое можно достоверно определить данным методом.

Точностью анализа называют относительную ошибку определения, которая представляет собой отношения разности найденного (х1) и истинного (х) содержания вещества к истинному содержанию вещества.

За истинное содержание принимают среднеарифметическое содержание вещества, найденное при анализе пробы в 5-7 параллельных определениях.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Метод | Чувствительность, моль/л | Точность % |
| Титриметрический | 10-4 | 0,2 |
| Гравиметрический | 10-5 | 0,05 |

Основная область применения этих методов – это определение больших и средних количеств веществ.

# Гравиметрический метод анализа

Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного постоянного состава. Гравиметрия – это абсолютный, т.е. безэталонный метод.

Недостатком метода является длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность, т.к. реагенты осадители редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимо предварительное разделение.

Гравиметрическим методом можно определять большинство неорганических катионов, анионов и нейтральных соединений типа I2, Н2О, СО2, SО2. Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты, причем органические являются более селективными. Для органических веществ гравиметрический метод имеет ограниченное применение.

Методы гравиметрического анализа делятся на:

1. метод выделения - определяемую составную часть выделяют в свободном состоянии и взвешивают;
2. метод осаждения – определяемую составную часть осаждают в виде малорастворимого соединения определенного состава. Осадок промывают, прокаливают и взвешивают;
3. метод отгонки – определяемую составную часть превращают в летучее соединение и отгоняют при нагревании. Данный метод применяется редко.

Наиболее чаще применяют метод осаждения.Он состоит из следующих этапов:

-осаждение соединения, содержащего определяемое вещество (его называют осаждаемой формой)

-фильтрование полученной смеси для отделения осадка от надосадочной жидкости

-промывание осадка для удаления надосадочной жидкости и адсорбированных примесей с его поверхности

-высушивание или прокаливание для превращения осадка в гравиметрическую форму или весовую форму (т.е. в форму подходящую для взвешивания),

-взвешивание полученного осадка,

-вычисление результатов определения.

Успех гравиметрического определения зависит от структуры осадка и размера его частиц, которые в свою очередь зависят от природы соединения и условий формирования осадка.

Для соединений с полярной связью, обладающих сравнительно большой растворимостью (ВаSО4, СаС2О4 · Н2О), ионы которых сравнительно мало гидратированы, осадок получается кристаллическим.

Если растворимость соединения мала, ионы сильно гидратированы, а связь ковалентная или малополярная, то осадок получается скрытокристаллическим или аморфным.

К осадкам в гравиметрии предъявляют ряд жестких требований:

1. Осадок д.б. практически нерастворимым.
2. Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно, при этом его концентрация в растворе после осаждения не должна превышать 10-6m. Осаждение считается количественным, когда остаточное количество осаждаемого вещества не выходит за пределы точности взвешивания на аналитических весах (0,0002г).
3. Осадок должен выделяться в форме, удобной для его отделения от раствора и промывания, и по возможности быть крупнокристаллическим.
4. Важно, чтобы он был однородным по дисперсности.
5. Осадок должен быть чистым, т.е. не содержать посторонних примесей.

Для более полного выделения осаждаемого компонента вводят избыток осадителя. Количество осадителя определяется растворимостью осаждаемой формой и летучестью осадителя: если он летучий – используют двухкратный избыток; для нелетучего – 30% избыток.

Кристаллические осадки осаждают из горячих разбавленных растворов медленным прибавлением разбавленного раствора реактива–осадителя при постоянном перемешивании. Полученную суспензию оставляют на несколько часов на кипящей водяной бане для созревания осадка и фильтруют.

Аморфные осадки осаждают из горячих концентрированных растворов быстрым прибавлением концентрированного раствора реактива–осадителя при постоянном перемешивании. Полученную суспензию разбавляют горячей водой (100-150 мл) и сразу фильтруют.

# Фильтрование, промывание и прокаливание

Для фильтрования используют:

1. бумажные фильтры
2. фильтрующие тигли
3. воронки с пористым дном Промывание.

Осадки промывают 4-5 раз небольшими порциями промывной жидкости. В качестве последней порции обычно используют раствор с массовой долей реактива -осадителя 0,5 %. Промывка аморфных осадков водой недопустима из-за возможности их пептизации (переход аморфного осадка в коллоидный раствор, частицы которого проходят через поры фильтра). Их промывают раствором с массовой долей NН4NО3 или NН4Сℓ 1%, нейтрализованного аммиаком.

Прокаливание осадка проводят в муфельной печи.

Расчет результатов анализа.

Х= *mF* ×100 , где

*q*

х - массовая доля определяемого вещества, % m – масса весовой формы, г

F – гравиметрический фактор g- масса навески, г.

**Титриметрический метод анализа**

Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов веществ, вступающих в химическую реакцию. В титриметрии используют реакции всех типов: с переносом протона, электрона, электронной пары, а также процессы осаждения.

## Классификация титриметрических методов

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Метод | Тип реакции | Титранты |
| Нейтрализация, или кислотно-основное  титрование | Кислотно-основной Н++ОН-=Н2О | НСl, NаОН, Nа2СО3 |
| Оксидиметрия, или окислительно- восстановительное  титрование | Окислительно-восстановительный а ОХ1+вRеd2= а Rеd1+вОХ2 | КМnО4, К2Сr2О7, Nа2S2О3 |
| Комплексонометрия | Комплексообразование  М+L=МL | Трилон Б (ЭДТУ) |
| Осаждение | Осаждение труднорастворимых  солей: М+Х=МХ↓ | AgNO3, KSCN |

В этом методе используют растворы реактивов точно известной концентрации – титранты. Процесс медленного прибавления титранта к раствору определяемого вещества называется титрованием. Момент титрования, когда количество прибавленного титранта становится эквивалентным количеству определяемого вещества называется эквивалентной точкой титрования или точкой эквивалентности (ТЭ). Её определяют с помощью индикатора или по изменению физико-химических характеристик титруемого раствора. Метод отличается быстротой и точностью полученных результатов. Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:

-быть строго стехиометричной,

-быстро протекать,

-протекать количественно, т.е. константа равновесия должна быть высокой,

-должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

**Виды титрования**

По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.

При ***прямом титрировании*** титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу. Этот способ применяют только при выполнении всех перечисленных выше требований.

Если скорость реакции мала или не удается подобрать индикатор, или наблюдаются, например, потери определяемого вещества из-за его летучести, то используют прием *обратного титрования* – к определяемому веществу добавляют избыток титранта, доводят реакцию до конца, а затем находят количество непрореагировавшего титранта путем титрования с другим реагентом известной концентрации.

Пример. Прямое титрование диоксида Mn (IV) сульфатом железа невозможно из-за малой скорости реакции:

MnO2+2Fe2++4H+ = Mn2+2Fe3++2H2O.

Поэтому навеску MnO2 обрабатывают раствором FeSO4, заведомо взятом в избытке, и нагревают до полного завершения реакции. Затем непрореагировавший Fe2+ оттитровывают стандартным раствором K2Cr2O7.

***Заместительное титрование***. Если реакция нестехиометрична или протекает медленно, используют титрование заместителя. Для этого проводят стехиометрическую реакцию определяемого вещества с вспомогательным реагентом, а получаемый в эквивалентном количестве продукт оттитровывают титрантом.

Пример. Взаимодействие дихромат (Сr2О7)2– и тиосульфат (S2O3)2– ионов протекает нестехиометрично. Поэтому к раствору, содержащему (Сr2О7)2–, добавляют раствор йодида калия, реагирующего с ним стехиометрично:

Сr О 2– + 6J– + 14H+ = 2Cr3+ + 3J + 7H O.

2 7 2 2

Йод, выделившийся в эквивалентном дихромату количестве, оттитровывают раствором тиосульфата натрия по реакции:

J2 + 2S2O32– = 2J– + S O 2–.

4 6

Иногда приходится проводить несколько последовательных реакций замещения.

# Способы приготовления точных растворов

Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможно два варианта: метод пипетирования и метод отдельных навесок.

Метод пипетирования заключается в титровании равных порций раствора (аликвот) отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема, в которой растворена навеска анализируемого вещества. Для расчета берут среднее арифметическое из результатов параллельных титрований. Этот метод более быстрый и менее трудоемкий.

Метод отдельных навесок заключается в том, что «n» навесок вещества растворяют в небольших объемах растворителя (знать их нет необходимости) и проводят титрование в каждом растворе.

## Растворы, применяемые в титриметрии

Для титриметрического определения необходимо, чтобы раствор титранта был стандартизирован. Под стандартизацией раствора титранта понимают установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей 0,1%. Титрант с известной концентрацией называют *стандартным раствором.* По способу приготовления различают *первичные и вторичные* стандартные растворы.

Первичный стандартный раствор готовят растворением точного количества чистого химического вещества известного стехиометрического состава в определенном объеме растворителя. Вторичный стандартный раствор получают следующим образом: готовят раствор с концентрацией, близкой к желаемой, и определяют (стандартизируют) его концентрацию по подходящему первичному стандартному раствору.

Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться *фиксаналами.* **Фиксанал** представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество стандартного вещества или раствора. Чтобы получить раствор известной концентрации, нужно разбить ампулу над специальной воронкой с пробивным устройством, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить его водой до метки. Однако, чтобы застраховаться от случайных погрешностей, следует стандартизировать даже приготовленный таким образом раствор и периодически повторять стандартизацию (за исключением тех случаев, когда известно, что раствор совершенно устойчив).

# Способы выражения концентрации стандартных растворов

Обычно концентрацию растворов выражают в моль-эквивалентах вещества в 1 л раствора (молярная концентрация эквивалента). Иногда используют также титр по исходному веществу – это количество граммов стандартного вещества в 1 мл раствора. При проведении однотипных титриметрических анализов удобен титр по определяемому веществу – по массе определяемого вещества, с которым реагирует 1 мл стандартного раствора.

# Метод нейтрализации

Метод применяется для определения содержания различных кислот, оснований, кислых и гидролизующихся солей. В основе метода лежит реакция:

Н++ОН-=Н2О

В процессе титрования непрерывно изменяется рН титруемого раствора, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах рН- ƒ (логарифмическая кривая)

Для кислотно-основного титрования линейные кривые не используются, поскольку [Н+] меняется в очень широких пределах.

Для фиксирования конца титрования используют визуальные (это титрование с индикатором цветным или флуоресцентным) и инструментальные методы (потенциометрическое, амперометрическое, фотометрическое).

Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании это слабые органические кислоты и основания. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (метилоранж) индикаторы. Выбор индикатора для титрования производится по кривой титрования двумя способами:

1. Для данного титрования пригоден тот индикатор, для которого интервал т.е. область перехода ∆рН попадает в область скачка на кривой титрования.
2. Для данного титрования, пригоден тот индикатор, для которого показатель титрования рТ находится наиболее близко к рН эквивалентной точки титрования. Окислительно-восстановительное титрование

В основе метода лежит окислительно-восстановительная реакция. В процессе титрования изменяется потенциал окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм.

Данный метод применяется для определения окислителей и восстановителей прямым титрованием и для ионов, не обладающих переменной валентностью, косвенным титрованием. Методы оксидиметрического титрования классифицируются в зависимости от титранта.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Способы | Титрант | Метод | Титрант |
| Перманганатометрия Хроматометрия  Йодометрия | KMnO4  K2Cr2O7 реже K2CrO4  Для определения восстановителей KJ3, окислителей Na2S2O3 | Броматометрия Ванадатометрия Аскорбинометрия  Титанометрия | KBrO3 NH4VO3  Аскорбиновая кислота  Ti2(SO4)3 |

# Кривые титрования

Строят в координатах ЕОх/Rеd – степень оттитрованности. В окислительно-восстановительной реакции участвуют две rеdох – системы: титруемого вещества и титранта, каждая из которых описывается уравнением Нернста. Кривые окислительно-восстановительного титрования является билогарифмическими, поскольку изменение потенциала определяется отношением концентраций сопряженных форм.

Для обнаружения конечной точки титрования используют:

1. исчезновение или появление окраски титранта или титруемого вещества;
2. окислительно-восстановительные и специфические индикаторы;
3. инструментальные методы.

Специфические индикаторы – образуют интенсивно окрашенное соединение с одним из компонентов окислительно-восстановительной системы.

Окислительно-восстановительные (Rеdох) индикаторы – это в основном органические вещества, окисленная и восстановленная формы которых окрашены в различные цвета. Область изменения потенциала системы, в которой наблюдается изменения окраски индикатора, называют интервалом перехода индикатора. При выборе индикатора необходимо ( как и при кислотно-основном титровании) следить, чтобы интервал перехода окраски индикатора должен полностью лежать внутри скачка на кривой титрования.

Предварительное окисление и восстановление

Элементы в растворе могут находиться в разных системах окисления.

До начала титрования нужно количественно перевести определяемое вещество в одну степень окисления, находящую для взаимодействия с титрантом. Для этого используют окислители и восстановители более сильные, чем определяемые вещества. При этом избыток этих вспомогательных реагентов должен быть удален из раствора полностью и быстро.

Наиболее подходящие **окислители:**

персульфат аммония, переводящий в кислой среде в присутствии ионов серебра (катализатор) ионы Мn (II), Сr(III) и V(IV) в МnО4-, Сr О 2- и VО -- ионы и разрушающийся при нагревании.

2S О 2-+2Н О=4SО 2-+О +4H+

1. пероксид водорода или натрия в кислой или щелочной среде; избыток разрушается при нагревании:

2Н2О2 =t 2Н2О+О2

1. висмутат натрия, окисляющий Мn(II) до МnО4-; избыток его можно удалить фильтрованием;
2. перманганат калия, окисляющий Сr(III) до Cr O 2- и V(IV) до VО -; избыток реагента удаляют кипячением с НСl - при этом получается МnО2, который отфильтровывают.

В качестве **восстановителей** применяют:

1. металлы (Zn, Сd, Аg, Вi ), их используют в виде гранул, стержней, порошка;
2. хлорид олова (II);

3 )газообразные восстановители (диоксид серы и сероводород)

**Перманганатометрия**

используется для определения множества веществ-восстановителей и окислителей (с предварительным восстановлением):

а) один из лучших способов определения железа в разных объектах;

б) с предварительным восстановлением можно определять: V, Mo, W, Ti, Sn, Sb, U, которые после растворения образцов получаются в высшей степени окисления;

в) используется для определения нитритов обратным титрованием. Прямое титрование невозможно, поскольку нитрит в кислой среде неустойчив; поэтому добавляют избыток перманганата и через некоторое время оттитровывают избыток стандартным раствором соли Мора.

г) для определения ионов, образующих малорастворимые оксалаты(Ca, Mg, Zn, Ba, Pb, Ag, Sr, Co ), которые отделяют от раствора, растворяют в кислоте и затем оттитровывают щавелевую кислоту;

ж) для определения общей окисляемости воды или почвы.

Дихроматометрия.

Достоинством метода является то, что раствор К2 Сr2 О7 очень устойчив и удовлетворяет требованиям первичного стандарта.

Его применяют для определения железа (после предварительного восстановления) и органических компонентов воды или почвы. Индикатором служат Rеdох – индикаторы – дифениламин и его производные.

Броматометрия. Достоинством метода является устойчивость и чистота бромата калия. Является лучшим методом для определения сурьмы (Sb) и олова (Sn). Также применяют для определения мышьяка, железа и органических соединений. Йодиметрия.

Реакция окисления-восстановления с участием йода обратима:

J2 + 2*e* ↔ 2J–

J 2 / 2J

Йод плохо растворим в воде, но в присутствии иодид-ионов образуется комплекс I3-.

Стандартные потенциалы многих восстановителей меньше Е=0,54В, а многих окислителей выше, поэтому система служит для определения как восстановителей так и окислителей.

При определении восстановителей прямым титрованием рабочим раствором служит раствор йода, который готовят растворением смеси I2 с КI в очищенной от ионов металлов воде. Хранят раствор в темной склянке во избежание окисления йодида и улетучивания образовавшегося йода.

Использовать раствор иодида для определения окислителей путем прямого титрования невозможно, т.к. прямая реакция восстановления йода идет быстро, а обратная реакция окисления йодида протекает медленнее. Поэтому используют заместительное титрование. К окислителю добавляют избыток иодида, а выделившийся йод оттитровывают стандартным раствором Nа2S2О3 (тиосульфат натрия). Индикатором является крахмал. Этот метод используют для определения очень многих окислителей. Кроме этого йодиметрия это лучшей и самый точный метод определения сравнительно больших количеств меди. Титрование проводят при рН » 2÷4.

# Осадительное титрование

Эти методы основаны на применении реакций осаждения. Они имеют ограниченное значение, т.к. очень немногие процессы отвечают всем требованиям, предъявляемым в титриметрии. Главным образом это связано с неколичественным и нестехиометрическим протеканием реакций.

Наиболее важным и удовлетворяющим всем требованиям является метод аргентометрии. Он основан на образовании труднорастворимых галогенидов серебра. В качестве титранта используют раствор АgNО3. Существуют две разновидности этого метода:

1. Метод Мора, в котором эквивалентная точка титрования определяется при помощи индикатора К2СrО4;
2. Метод Фаянса, в котором в качестве индикатора используют адсорбционные индикаторы.

Оба метода используют для определения галогенидов.

# Комплексонометрия. Комплексонометрическое титрование

Сущность метода состоит в образовании в процессе титрования внутрикомплексного соединения определяемого катиона с молекулой титранта.

Метод отличается простотой выполнения, быстротой анализа и высокой точностью полученных результатов.

Эквивалентная точка титрования определяется с помощью металлоиндикаторов. Металлоиндикатором называют индикатор, изменяющий окраску в зависимости от концентрации иона металла (обычно это органическое соединение).

Металлоиндикаторы делят на две группы. К первой группе относятся индикаторы, которые сами не имеют окраску, но образуют с ионами металлов окрашенные комплексы. Ко второй группе, наиболее многочисленной, относят органические соединения, содержащие в своих молекулах хромофорные группы, (следовательно, окрашенные) и образующие с ионами металла внутрикомплексные соединения, по цвету отличающиеся от самих индикаторов. Их называют металлохромными.

Комплексоны представляют собой производные аминополикарбоновых кислот. Распространенным комплексоном является этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II), но наиболее чаще на практике применяют хорошо растворимую её двунатриевую соль (синонимы: Трилон Б, Комплексон III, ЭДТА, ЭДТУ). Комплексон I – нитрилотриуксусная кислота N(СН2СООН)3).

При комплексонометрическом титровании большинство ионов металлов определяют прямым титрованием (≈ 30), но кроме этого используют обратное, вытеснительное и косвенное титрование.

# Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа

В качественном и количественном анализе эти методы нашли применение к середине XIX в, однако их интенсивное развитие и широкое применение приходится на XX столетие. Они обладают многими достоинствами: быстрота анализа, высокая чувствительность, возможность одновременного определения нескольких компонентов, использование для обработки результатов анализа.

*Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа* – методы, основанные на использовании зависимостей между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом.

Наиболее широкое распространение получили три группы таких методов – оптические, хроматографические и электрохимические. Реже применяются, например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, кинетические, ультразвуковые и др.

# Оптические методы анализа

Оптические методы анализа основаны на измерении характеристик оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеивание, отражение, преломление, дифракция, интерференция, поляризация света), проявляющихся при его взаимодействии с электромагнитным излучением. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом оптические методы анализа обычно подразделяют на эмиссионный спектральный, атомно-абсорбционный, молекулярный абсорбционный спектральный (спектрофотометрия, фотоэлектроколориметрия), люминесцентный, нефелометрический, турбодиметрический, рефрактометрический, интерферометрический, поляриметрический анализ.

Весь спектр электромагнитного излучения охватывает широкий диапазон частот от длинных радиоволн до жесткого g-излучения. Оптические методы анализа используют лишь небольшую его часть – от микроволновой до дальней УФ-области. В табл. охарактеризованы эти участки спектра. В зависимости от того, в какой области изучается спектр, его называют ультрафиолетовым, видимым, инфракрасным, микроволновым. Первые три области объединяют общим термином оптические спектры***.*** УФ и видимую область иногда обозначают сокращенно «УВИ-область». Для получения микроволновых спектров используют методы радиоспектроскопии, которые не относятся к оптическим методам.

## Области электромагнитного спектра

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Область спектра | Длина волны l, см | Волновое число, см-1 |
| Радиоволны | | |
| Микроволновая | 10-10-1  10-1-5×10-3  5×10-3-2×10-4  2×10-4-0,76×10-4  0,76×10-4-0,4×10-4  0,4×10-4-0,2×10-4  0,2×10-4-10-6 | 10-1-10  10-200  200-5000  5000-13000  1,3×104-2,5×104  2,5×104-5×104  5×104-106 |
| ИК дальняя |
| ИК средняя |
| ИК ближняя |
| Видимая |
| УФ ближняя |
| УФ дальняя |
| Рентгеновское и g-излучение | | |

**Основные понятия, используемые в оптических методах анализа**

*Спектр* – это распределение энергии электромагнитного излучения (или интенсивности) по длинам волн или частотам.

*Атомная и молекулярная спектроскопия* изучают спектральный состав излучения при поглощении (абсорбции), испускании (эмиссии) или рассеянии света.

*Абсорбционная спектроскопия* основана на использовании способности вещества к селективному (избирательному) поглощению световой энергии.

*Эмиссионная спектроскопия* основана на использовании способности вещества, находящегося в энергетически возбужденном состоянии, отдавать энергию возбуждения в виде электромагнитного излучения.

**Некоторые единицы измерения, применяемые в оптических методах анализа.** Согласно квантовой теории **изменение энергии ∆Е системы** (молекулы, атома, иона) при поглощении или испускании определяется формулой

∆Е = Е′ - Е″ = *hv,*

где *h –* постоянная Планка*; v –* частота в с-1; Е′ и Е″ - энергии системы в верхнем и нижнем квантовых состояниях соответственно.

**Монохроматическое излучение** (длина волны λ = const постоянна) характеризуется энергией Е кванта *hv*, частотой *v,* длиной волны λ, волновым числом *w.*

Е=hv=hc|λ=hcv1; v1=1|λ=v|c

Где с – скорость распространения электромагнитного излучения в вакууме (скорость света). **Для полихроматического излучения** (λ≠const) указывают диапазон изменения вышеприведенных величин.

**Длина волны λ** измеряется, в зависимости от используемой области спектра, в единицах, являющихся десятичными (кратными десяти) от основной единицы длины системы интернациональной (СИ) – метра. В ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях – это нанометр (1 нм=10-9 м), в ближней и средней инфракрасной (ИК) областях – микрометр (микрон; 1 мкм=10-6м), в дальней ИК и микроволновой областях - мм см.

Частота электромагнитных колебаний измеряют в «обратных секундах» (с-1), или герцах (Гц). Волновое число v1 измеряют в обратных сантиметрах (см-1) или в «обратных метрах» (м-1).

**Волновое число** характеризует число длин волн, укладывающихся на отрезке единичной длины (1 см или 1 м). В эмиссионном спектральном анализе длину волны раньше измеряли в ангстремах Ǻ (1 Ǻ=10-10м=10-8 см=10-4мкм=10-1нм).

# Спектроскопия.

Спектроскопией называется совокупность методов определения качественного и количественного состава веществ, основанных на изучении электромагнитного излучения.

К спектроскопическим методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения. Электромагнитное излучение или свет могут быть описаны двумя способами. Первый исходит из волновой природы света и необходим для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, этот способ применяют также для объяснения процессов интерференции, дифракции и преломления света. Второй способ исходит из корпускулярной природы света и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается уравнением

Планка:

D E=h*n* =hc/ *l* =hc*n* ,

где D E-изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией h*n* (h-постоянная Планка)

В системе СИ энергию измеряют в джоулях (1Дж=1 кг\*м\*с-2). В спектроскопии для измерения энергии электромагнитных квантов обычно используют внесистемную единицу- электрон-вольт (1эВ=1,6022\*10-19Дж)

**Длина волны** *l* **-** расстояние, проходимое волной за время одного полного

колебания. Для измерения длины волны используют единицу системы СИ-метр (м) или подходящие для данного диапазона кратные единицы: нанометр (1нм=1\*10-9 м), микрометр (1мкм=1\*10-6м).

**Частота***n* -число раз в секунду, когда электрическое (или магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения. Для измерения частоты используют

единицу системы СИ-герц (1Гц=1 с-1) или кратные ей: мегагерц (1МГц=1\*106 Гц), гигагерц (1ГГц=1\*109 Гц).Длина волны электромагнитного излучения связана с его частотой соотношением:

где с-скорость света в данной среде.

*l* =с/*n* ,

**Волновое число***n* **-**число длин волн, укладывающихся в единицу длины,

*n* =1/ *l*

Измеряют волновое число чаще всего в обратных сантиметрах см-1.При монохроматическом излучении длина волны ( *l* ) постоянна, а для полихроматического излучения ( *l* ¹ const) указывают диапазон изменения вышеприведенных величин.

Таким образом, все четыре величины-Е,*n* , *l* и *n* -связаны между собой. Каждую из них можно рассматривать в качестве характеристики энергии квантов электромагнитного

излучения. При этом величины *n,n* связаны с энергией прямо пропорционально: Е=h*n*

E=hc*n* , а величина *l* обратно пропорциональна: Е=hc/ *l* . Численные значения констант, необходимых для перехода от одних энергетических характеристик к другим составляют:

h=6,6262\*10-34Джс;

с=2,9979\*108мс-1 (для вакуума).

Важнейшей характеристикой электромагнитного излучения является его спектр.

**Спектр**-это электромагнитное излучение, разложенное по длинам волн или по энергии.

Молекулы и ионы в общем случае обладают поступательной, электронной, колебательной и вращательной энергией (внутренняя энергия ядер не рассматривается)

Электронная, колебательная и вращательная энергии изменяются не непрерывно, а дискретно, квантами.

Колебательная энергия-это энергия колебательных движений ядер атомов, составляющих молекулу или ион, около положений равновесия.

В многоатомной молекуле все ядра совершают сложные колебательные движения, которые можно представить в виде так называемых нормальных колебаний. При нормальных колебаниях все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, а ее центр масс остается неизменным.

Для двухатомной молекулы имеется только одна частота *n* основного колебания, т.е. одна колебательная степень свободы

( n=1). Многоатомная молекула, состоящая из N-атомов, имеет уже не одну, а n=3N-6 (нелинейная молекула) и n=3N-5 (линейная молекула).

Число нормальных колебаний соответствует числу колебательных степеней свободы в молекуле, для нелинейных (3N-6), а для линейных (3N-5).

Нормальные колебания принято подразделять на валентные (*n* ), характеризующиеся движением атомов по осям связей, и деформационные ( *d,p,t,*r) при которых изменяются

валентные углы, в то время как длины связей практически не меняются (рис. 1.2.).Частоты валентных колебаний значительно выше (более, чем на порядок) частот деформационных колебаний. Это объясняется тем, что силовые постоянные связей в несколько раздеформационных силовых постоянных. У известных в настоящее время молекул частоты нормальных колебаний располагаются в инфракрасной области спектра от 4000 до 100 см-1.

В химии, особенно широко распространены методы ИК-спектроскопии, которые решают задачи структурного и аналитического характера. Кроме этого, сами приборы ИК- спектрофотометры относительно несложные и удобные для проведения измерений.

Понятие о теоретических основах метода. ВИК-спектроскопии традиционно принято измерять длину волны ИК излучения в микронах (мкм, *m* ), а волновое число- в обратных сантиметрах (см-1).На практике обычно волновые числа называют «частотами» (например,

«частота 1600 см-1»).Эта распространенная неточность терминологии обычно не приводит к недоразумениям, поскольку ясно, о чем речь идет. В настоящее время под ИК- лучами подразумевают электромагнитное излучение с длиной волны от 0,76 до 1000 микрон, причем длинноволновая граница ИК-области указывается довольно условно (в одних случаях- это 1500 *m* , в других 1000 *m* или еще даже меньше). Обычно участок ИК-спектра принято делить на три области: ближнюю (от 0,76 до 2 *m* ,или, что то же самое от 13000 до 5000 см-1),среднюю (от 2 до 25 *m* , или от 5000 до 400 см-1) и дальнюю (от 25 до 1000 *m* ,или от 400 до 10 см-1), причем граница между средней и дальней областями ИК-спектра также несколько условна: нередко под средней областью ИК-спектра подразумевается область от 2

до 15 *m* , а не от 2 до 25 *m* .

Таким образом, ИК- область в общем спектре занимает диапазон 10000-400 см-1.

Для получения ИК- спектров поглощения (пропускания- синоним) ИК- лучи пропускают через исследуемую поглощающую среду (образец), которая может представлять собой жидкость, газ, пленку, кристалл, суспензию и т.д., и затем сравнивают интенсивность падающего и прошедшего через образец излучения, используя основной закон светопоглащения.

В качестве растворителей в ИК-спектроскопии применяют вещества, которые взаимодействуют с материалом кювет, не имеют собственного поглощения в исследуемой области спектра и достаточно хорошо растворяют исследуемое вещество.

Чисто колебательные спектры поглощения возникают при изменении только колебательной энергии, т.е.при энергетическом переходе молекулы из квантового состояния с меньшим значением в квантовое состояние с более высоким значением за счет поглощения, например, энергии кванта h*n* подающего излучения, где *n* -частота колебаний поглощаемого света.

В соответствии с правилами отбора в колебательных спектрах поглощения могут наблюдаться частоты только тех колебаний, при которых меняется дипольный момент молекулы.

Каждое соединение имеет свой собственный, индивидуальный, специфичный ИК- спектр поглощения, отличающийся от ИК -спектра любого другого соединения. Нет двух таких различных веществ, которые имели бы одинаковые ИК- спектры поглощения во всем диапазоне ИК.

Одно и то же соединение в разных фазовых состояниях (неодинаковая кристаллическая модификация; кристаллические и аморфные формы; жидкая или газовая фазы), различные изомеры соединения (кроме оптических изомеров)имеют неодинаковые, хотя и сходные ИК- спектры.

Иногда ИК- спектры поглощений называют «отпечатками пальцев» данного вещества. Раньше областью «отпечатков пальцев» иногда считали интервал от 700 до 1500 см-1. В настоящее время он стал шире, т.е. от 400 до 4000 см-1.

В этом интервале изучены спектры поглощения практически всех известных неорганических и органических соединений. Установлены интервалы групповых характеристических частот для большинства групп атомов и связей. Изданы многочисленные таблицы характеристических частот, опубликованы справочники и каталоги по ИК- спектрам поглощения.

**СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Цитович, И. К. Курс аналитической химии: учебник / И. К. Цитович. – 8-е. изд. – СПб.: Лань, 2004. – 496 с.
2. Дорохова, Е. Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник / Е. Н. Дорохова, Г. В. Прохорова. – М.: Высш. шк., 1991. – 256 с.
3. Мечковский, С.А. Аналитическая химия / С.А. Мечковский. – Минск: Университетское, 1991. – 333 с.
4. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
5. Васильев, В. П. Аналитическая химия: учебник. В 2-х кн. 2. Физико-химические методы анализа / В. П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009. – 383 с.
6. Аналитическая химия: учеб. для вузов: в 3 т. / ред. Л.Н. Москвин. – М.: Академия, 2010. – 365 с.
7. Вершинин, В.И. Аналитическая химия: учеб. для вузов / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова. – М.: Академия, 2011. – 443 с.
8. Основы аналитической химии: в 2 кн. / ред. Ю.А. Золотов. – М.: Академия, 2010. – 384 с.
9. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие / М.А. Иванова, М.В. Белоглазкина, И.В. Богомолова, Е.В. Федоренко. – М.: Риор, 2006. – 289 с.
10. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия: учеб. пособие для хим. спец. вузов: в 2 кн. / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990.
11. Пономарев, В.Д. Аналитическая химия / В.Д. Пономарев. – М.: Высш. школа, 1982. – 288 с.