# http://www.clker.com/cliparts/0/E/g/0/a/i/openbook-hi.png 4. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## § 4.1 Предмет, цели и задачи аналитической химии

* **Аналитическая химия – наука о принципах и методах определения состава объектов, а также их структуры.**

Формулирование и разработка теоретических основ методов анализа на базе различных физических и химических законов с последующим практическим воплощением этих методов – главная **цель аналитической химии**.

* **Методом анализа** называют теоретически обоснованный способ определения состава объектов.
* **Методика** **анализа** – это подробная схема анализа, разработанная для конкретных объектов с использование данного метода.

Основными задачами анализа являются обнаружение отдельных компонентов, идентификация соединений, а также определение содержания веществ, входящих в состав исследуемого образца. В соответствии с этими задачами различают два вида анализов.

* **Качественный** **анализ** направленный на обнаружение и идентификацию компонентов исследуемого образца.
* **Количественный** **анализ** направленный на установление содержания компонентов в образце.

При исследовании неизвестного образца в первую очередь решается задача установления качественного состава образца, то есть идентификации веществ. Вслед за качественным анализом следует определение количественных соотношений компонентов в образце. Если вещественный состав объекта исследования известен, то сразу приступают к количественному анализу.

Все методы аналитической химии связаны с измерением какого-нибудь свойства определяемого компонента (*аналита)*, которое зависит от состава раствора. Подобное свойство называют *аналитическим сигналом*.

* **Аналитический сигнал** – это значение физической величины, позволяющей проводить качественный анализ, и которое функционально связано с содержанием аналита.
* Зависимость величины аналитического сигнала от содержания (концентрации) аналита называется **уравнением связи**.

В общем виде уравнение связи имеет вид: , где *Р* – измеряемое свойство; *С*– концентрация. Явный вид функциональной зависимости может быть линейным, логарифмическим и т.д.. В качестве уравнения связи могут быть использованы как теоретически обоснованные соотношения, так и эмпирически найденные зависимости между свойством и концентрацией вещества в пробе.

## § 4.2 Классификация методов анализа

Аналитический сигнал является результатом протекающих в процессе измерения химических, физико-химических и физических явлений поэтому методы аналитической химии принято делить на три основные группы:

* **физические методы**, основанные на измерении каких-либо физических характеристик объекта с помощью специальных приборов, например:
  + - * плотность – *денситометрия*;
      * вязкость – *вискозиметрия*;
      * измерение температур кипения или замерзания –*эбуллиоскопия* или *криоскопия*;
      * показатель преломления – *рефрактометрия*;
      * вращение плоскости поляризации света – *поляриметрия*;
      * поглощение или испускание электромагнитного излучения – *спектральные методы*, *колориметрия* и др.
* **физико-химические методы**, основанные на измерении физических свойств исследуемого объекта, формирующихся в результате протекания химических реакций, например:
  + - * измерение электродного потенциала – *потенциометрия*;
      * количество электричества или масса вещества, выделившегося на электроде при электролизе – *кулонометрия*;
      * зависимость силы тока от потенциала электрода при электролизе – *вольтамперометрия* и др.
* **химические методы**, основанные на измерении физических параметров при химических превращениях аналита в ходе необратимых реакций, например:
  + - * масса – *гравиметрия*;
      * объём раствора – *титриметрия*;
      * объём газа – *газоволюметрия*.

Так как для измерений физических и физико-химических величин требуется специализированная аппаратура (приборы, инструменты), физические и физико-химические методы часто называют **инструментальными**.

Существуют также **биологические методы анализа**, основанные на исследовании отклика живых организмов на изменения в окружающей среде. В пищевых и медицинских технологиях биологические методы используют при оценке микробиологической безопасности продуктов питания, наличия патогенных организмов.

Методы анализа, разработанные для решения специальных задач, имеют своё название, например:

* + - * анализ малых количеств веществ – *микрохимический анализ*,
      * определение числа и состава отдельных фаз гетерогенных образцов – *фазовый анализ*,
      * анализ в отдельных точках объекта – *локальный анализ*,
      * контроль изменений состава объекта в ходе технологического процесса – *непрерывный анализ*,
      * определение состава объекта на расстоянии – *дистанционный анализ*.

В зависимости от природы анализируемого объекта выделяют различные виды методов: газовый анализ, анализ воды, анализ металлов, силикатный анализ и т.д.

## § 4.3 Метрологические параметры в аналитической химии

**Метрология** – наука об измерениях, способах и методах обеспечения их точности. Для оценки точности и единства результатов в аналитической химии используют определённые параметры. При этом, поскольку цели и задачи качественного и количественного анализов разные, то в каждом из них применяют свои метрологические характеристики.

При идентификации компонентов пробы в качественном анализе на первое место выступает *чувствительность* используемого метода.

* **Чувствительность метода** – это возможность получения достоверного аналитического сигнала при низком содержании аналита.

Чем чувствительнее метод, тем меньшее количество вещества он позволяет обнаружить.

Не менее важное значение для качественного определения имеют селективность и специфичность метода.

* **Селективность** – способность метода различать наименьшее число компонентов, дающих сходный аналитический сигнал. Чем меньше это число, тем селективнее (избирательнее) метод анализа.
* **Специфичным** называется метод, способный обнаружить конкретный аналит в присутствии многих других.

Основной задачей количественного анализа является получение численного значения содержания аналита в образце по величине аналитического сигнала. То есть в количественном определении производится процедура измерения интенсивности аналитического сигнала.

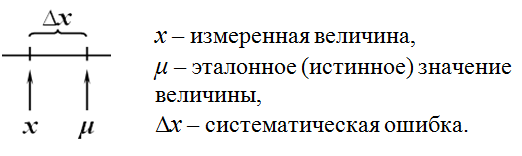
* **Измерение** – это процедура сравнения величины физического свойства объекта с её эталонным значением. Носителем эталонной величины является техническое средство (прибор, оборудование и т.д.).

Даже при строгом соблюдении единообразия условий проведения измерений любое измерение содержит ошибки (погрешности), возникающие по разным причинам. Различают три вида ошибок.

* **Грубые ошибки** (*промахи*) возникают при резком нарушении условий измерений.

Это ошибки, связанные с поломкой прибора, грубым просчетом экспериментатора, каким-либо посторонним вмешательством. Промахи появляются обычно не более чем в одном-двух измерениях и резко отличаются по величине от прочих ошибок. Чтобы избежать или максимально уменьшить число промахов необходимо точно следовать указаниям методики и аккуратно выполнять каждую операцию анализа.

* **Систематической ошибкой** называют составляющую погрешности анализа, остающуюся постоянной при повторных измерениях одной и той же величины.



Систематическая ошибка вызывается определёнными причинами, связанными с:

1) неточностью аппаратуры (*приборная ошибка*), например, смещение нуля шкалы прибора или неравномерность сечения измерительного сосуда и т.д.,

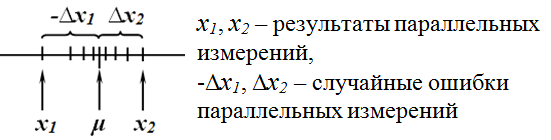
2) несовершенством методики измерений, например, реальная установка в чем-то отличается от идеальной или несовсем верна теория явления, т.е. не учтены какие-то эффекты,

3) индивидуальными особенностями восприятия человека, выполняющего операцию.

Полностью устранить систематическую ошибку нельзя, но для её выявления и уменьшения можно использовать следующие приёмы: 1) учет класса точности используемой аппаратуры, 2) введение поправок в методику измерения, которые устанавливаются другим способом, другим методом и в других условиях.

* **Случайной ошибкой** называют составляющую погрешности, возникающую в результате случайных причин: незначительного изменения температуры, движения воздуха, сотрясения фундамента здания, случайного колебания стрелки прибора и т.п.

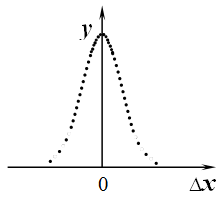
Случайные ошибки возникают в результате одновременного влияния многих источников, каждый из которых сам по себе оказывает ничтожное влияние на результат измерений, но суммарное воздействие всех источников может оказаться достаточно сильным. В результате, при проведении с одинаковой тщательностью и в одинаковых условиях повторных измерений одной и той же величины мы получаем результаты, одни из которых отличаются друг от друга, а другие совпадают. Эти отклонения относительного истинного значения могут быть как в большую, так и в меньшую сторону.



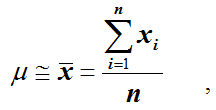
Исключить случайные погрешности отдельных измерений невозможно, но математическая теория случайных явлений позволяет уменьшить влияние этих погрешностей на окончательный результат измерений. Для этого необходимо произвести не одно, а несколько измерений, причем, чем меньшее значение погрешности мы хотим получить, тем больше измерений нужно провести.

Следует иметь в виду, что если случайная погрешность, полученная из данных измерений, окажется значительно меньше погрешности, определяемой точностью прибора, то, очевидно, нет смысла пытаться ещё уменьшить величину случайной погрешности – всё равно результаты измерений не станут от этого точнее. Наоборот, если случайная погрешность больше приборной (систематической), то измерение следует провести несколько раз, чтобы уменьшить значение погрешности для данной серии измерений и сделать эту погрешность меньше или одного порядка с погрешностью прибора.

В большинстве случаев случайные ошибки подчиняются нормальному закону распределения, установленному Гауссом. Графически его можно представить так: по оси абсцисс откладывают значения случайной ошибки определяемой величины (∆***x***), а по оси ординат – вероятности получения их при измерениях ***y*** (рис. 4.1).

  
***Рисунок 4.1* Нормальное распределение случайных ошибок.**

Как видно из рис. 4.1, функция имеет максимальное значение при ∆***x*** = 0. Поскольку кривая распределена симметрично относительно оси ординат, можно утверждать, что равные по величине, но противоположные по знаку ошибки равновероятны. Кроме того, появление малых отклонений от истинного значения более вероятно. Это дает возможность в качестве истинного результата измерений использовать среднее значение всех параллельных определений:



где – *n* число измерений.

Итак, если в одних и тех же условиях проделано *n* измерений, то наиболее вероятным значением измеряемой величины будет её среднее арифметическое значение. Величина стремится к истинному значению ***μ*** измеряемой величины при *n* → ∞.

Метрологическими параметрами количественных измерений являются *правильность* и *воспроизводимость* получаемых достоверных результатов.

* **Правильность** характеризует систематическую погрешность – систематическое смещение результатов от действительного (истинного) значения.

Для оценки правильности используют разные способы (анализ образца различными методами, межлабораторный анализ, теоретический расчёт и др.).

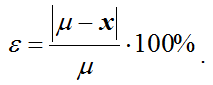
* **Воспроизводимость** характеризует случайное рассеяние результатов относительно истинного (среднего) значения.

В случае рассеяния результатов, полученных по данной методике в максимально близких условиях, например при параллельных определениях, когда интервал времени получения результатов соизмерим с длительностью единичного определения, используют термин «*сходимость*». Для характеристики близости результатов анализа, полученных в разных условиях (различные исполнители, аппаратура, разные периоды времени и т. д.), – термин «*воспроизводимость*». Рассеяние результатов анализа, полученных в разных лабораториях, характеризуется межлабораторной воспроизводимостью.

Таким образом, в целом **точность** измерения характеризуется близостью результатов к истинному значению (правильностью) и случайным рассеиванием результатов относительно среднего арифметического значения – воспроизводимостью.

Для оценки погрешности измерения используют абсолютную и относительную ошибки.

* **Абсолютную ошибку** находят как разность между истинным значением измеряемой величины (*μ*) и результатом измерения (*x*): .
* **Относительную ошибку** (*ε*) вычисляют как отношение абсолютной ошибки к истинному значению величины, выражая в долях или в процентах:



* За истинное значение величины принимают среднее арифметическое серии параллельных измерений, выполненных в одинаковых условиях.

**Запись и обработка результатов измерений**

При вычислениях используют точные и приближённые числа. **Точные числа** характеризуют величины, которые невозможно выразить приближённым значением, например: число измерений, число атомов или молекул, порядковый номер элемента в Периодической системе и т.д. **Приближённое число** выражает значение величины с некоторой погрешностью.

* **Результаты измерений выражают приближёнными числами, которые содержат все достоверные и одну недостоверную цифру**.

Достоверными можно считать цифры, которые содержатся в результате измерения и соответствуют цене деления шкалы измерительного прибора. Например, длина отрезка, измеренная с помощью линейки, имеющей шкалу с ценой деления 0,1 см, составляет 5,65 см. Последняя цифра этого результата не является достоверной, так как отражает часть цены деления шкалы измерительного прибора. Чтобы не снижать точность измеренных результатов при вычислениях, в числах сохраняют все *значащие цифры*.

* **Значащимицифрами**приближённого числа называют все его цифры и нули, записанные явно в конце десятичной дроби.

Нули, записанные в начале числа, значащими не являются. Они отражают порядок числа и могут быть отброшены, например, число 0,003560 можно представить так 3,56010-3.

Результаты анализа принято записывать в стандартной форме, используя числа первого порядка: *x*10n, где 1< *x* <10 включает все значащие цифры. Например, результат измерений представлен числом 56,75, в котором значащими являются четыре цифры. После математических преобразований в которых были сохранены все 4 значащие цифры конечный результат имеет значение 0,003762. Стандартная форма записи результата анализа выглядит так: 3,76210-3.

# http://www.clker.com/cliparts/0/E/g/0/a/i/openbook-hi.png 5. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

## § 5.1 Основы качественного анализа

Первые приёмы качественного распознавания веществ основывались на различной твердости, текучести, разном вкусе, цвете и запахе веществ. Такой способ идентификации соединений, основанный на восприятии объектов с помощью органов чувств называется *органолептическим*. В пищевых технологиях его называют *сенсорным анализом*. Многие товарные качества пищевой и промышленной продукции оцениваются органолептически.

Термин «*химический анализ*» был введен в первой половине XVII века англичанином Робертом Бойлем, который описал реакции обнаружения серной и хлороводородной кислот действием солей кальция и серебра, а также использовал природные красители в качестве индикаторов. С тех пор химические превращения используются в химических методах анализа для идентификации и определения содержания веществ в различных объектах.

* Химические процессы, используемые в целях анализа называют **аналитическими реакциями**.

В зависимости от целей и задач анализа к аналитическим реакция предъявляют определённые требования.

В числе первых руководств по химическому анализу можно назвать работы академика В. М. Севергина 1796-1801гг. Большой вклад в разработку методов анализа ряда неорганических соединений внесли шведские химики Бергман (1735-1784), Берцелиус (1779-1848), немецкий химик Фрезениус (1818-1897), а также французский ученый Гей-Люссак (1778-1850), который впервые осуществил определение веществ титриметрическим методом.

Важным этапом в развитии химической науки явилось открытие Д. И. Менделеевым периодического закона и создание периодической таблицы. Периодический закон способствовал систематизации знаний, необходимых для химического анализа. Так сульфидная аналитическая классификация катионов оказалась связанной с периодической системой элементов. Неразрывно связаны с периодической системой такие важные для химического анализа свойства элементов, как комплексообразование, окислительно-восстано-вительная активность, амфотерность гидроксидов, сорбционные свойства веществ и т.д.

Руководством по качественному и количественному химическому анализу, использующим новые теоретические положения, явилась публикация Н. А. Меншуткиным в 1871 г. учебника: «Аналитическая химия». Меншуткин научно обосновал важнейшие приемы химического анализа, вместе с другими учеными разработал классический сероводородный метод качественного анализа катионов, получивший всеобщее признание.

Новый теоретический материал для дальнейшего развития аналитической химии дали гидратная теория растворов Д. И. Менделеева и теория электролитической диссоциации С. Аррениуса. Большое значение для развития теоретических основ аналитической химии имеют законы химической кинетики, сформулированные Гульдбергом и Вааге (1867), протолитическая теория кислот и оснований, созданная Бренстедом и Лоури (1923), теория сильных электролитов, предложенная Дебаем и Гюккелем (1923), координационная теория А. Вернера и другие законы химии и физики.

Основной задачей **качественного химического анализа** является обнаружение элементов, молекул, катионов и анионов, простых и сложных веществ, фаз гетерогенных систем присутствующих в анализируемой пробе. В зависимости от природы аналита выделяют:

* + - * *элементный анализ* – обнаружение всех элементов, входящих в состав образца;
      * *молекулярный анализ* – идентификация молекул образца;
      * *вещественный анализ* – установление вещественного состава;
      * *фазовый анализ* – идентификация отдельных фаз гетерогенной системы.

Качественный анализ необходим также для выбора метода разделения смеси и последующего количественного определения того или иного компонента.

Качественные аналитические реакции, в зависимости от агрегатного состояния анализируемых веществ, могут выполняться «*сухим*» и «*мокрым*» способами.

Анализ **сухим** способом выполняется пирохимическими приемами (*проба на окрашивание пламени, получение цветных стекол* – *«перлов»*) или методом растирания твердого анализируемого образца с твердым реактивом. Выполняя пробы окрашивания пламени, исследуемое вещество на петле платиновой или нихромовой проволоки вносят в бесцветное пламя горелки. По характерной окраске пламени узнают о присутствии того или иного элемента (табл. 4.1).

***Таблица 4.1*. Окрашивание пламени некоторыми элементами**

|  |  |
| --- | --- |
| *Элемент* | *Цвет пламени* |
| Литий  Натрий  Калий  Кальций  Стронций  Барий  Медь  Свинец и мышьяк | Рубиново-красный  Ярко-желтый  Фиолетовый  Кирпично-красный  Карминово-красный  Желто-зеленый  Ярко-зеленый  Бледно-голубой |

Способность атомов многих металлов при возбуждении (например, в пламени горелки) испускать характеристический электромагнитный спектр излучения (свет) используется в физических методах анализа. Определения, проведённые на приборах (*спектрометрах*), позволяют более точно определить качественный состав пробы.

Окрашенные стекла, или перлы, приготовляют сплавлением исследуемого вещества с бурой – тетраборатом натрия (Na2B4O7·10H2O) или с гидрофосфатом натрия-аммония (NaNН4НРО4·4H2O) в ушке платиновой проволоки над пламенем. Окраска перла указывает на присутствие того или иного металла в пробе. Например, хром окрашивает перл в зеленый цвет, кобальт – в синий, марганец – в фиолетовый.

Метод растирания твердого анализируемого образца с твердым реактивом применяется в тех случаях, когда при растирании порошков образуется окрашенное соединение или выделяется газ с характерным запахом. Например:

1) при растирании в фарфоровой ступке кристаллов солей кобальта (+2) с твердым тиоцианатом аммония появляется синяя окраска комплексной соли (NH4)2[Co(SCN)2];

2) при растирании солей аммония с гашеной известью (Са(ОН)2) выделяет аммиак, обладающий характерным запахом.

Анализ сухим способом используется главным образом в полевых условиях для качественного или полуколичественного исследования минералов и руд.

В лабораторных условиях наибольшее распространение получили реакции, протекающие в растворах. При этом исследуемое вещество должно быть сначала переведено в растворённое состояние. Для качественного определения веществ **мокрым** способом пригодны реакции, сопровождающиеся каким либо внешним эффектом – выпадением или растворением осадка, изменением окраски раствора, выделением газообразных веществ.

* **Основные требования к аналитическим реакциям в качественном анализе**:
  + - * Реакция должна сопровождаться **заметным внешним эффектом**: выпадение или растворение осадка, изменение окраски раствора, выделение газообразных веществ и т.д.
      * Реакция должна протекать **достаточно быстро и необратимо**;
      * **Чувствительность** аналитической реакции – способность достоверно определять как можно более низкое содержание аналита;

Чувствительность реакции характеризуют критериями: ***обнаруживаемый минимум*** – наименьшая масса аналита, которую можно обнаружить с помощью данной реакции; ***нижний предел определяемых концентраций*** – минимальная концентрация аналита, которую аналитическая реакция может обнаружить в растворе.

* + - * **Селективность** (*избирательность*) реакции характеризуется числом компонентов, дающих сходный результат. **Специфической** называют реакцию, позволяющую обнаружить конкретный аналит в присутствии других компонентов.

Качественная аналитическая реакция должна отвечать предъявляемым требованиям. Для выполнения этих критериев следует строго соблюдать условия проведения анализа: *характер среды, температуру, концентрацию реактивов*.

При анализе сложных многокомпонентных смесей идентификацию компонентов можно проводить двумя методами:

1. Обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности, называют **дробным анализом*.*** Дробный анализ применяют в тех случаях, когда состав исследуемого образца хорошо известен и требуется только проверить наличие или отсутствие некоторых компонентов. Если состав неизвестен, то применяют *систематический анализ*.

2. **Систематический ход анализа** – определённая последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены мешающие ионы. В систематическом ходе анализа применяют не только реакции обнаружения отдельных ионов, но также и реакции отделения их друг от друга. Разделение ионов чаще всего основывается на различной растворимости солей или летучести соединений. Полноту удаления мешающего иона в каждом случае проверяют отдельной пробой, т.к. неполное разделение может привести к ошибочным результатам.

Систематический и дробный анализы взаимно дополняют друг друга, каждый из них имеет свою область применения.

## § 5.2 Основы количественного анализа

Классическими методами **количественного химического анализа**, используемыми в аналитической практике долгое время, и потому обладающими достаточно высокой точностью и эффективностью, являются химические методы анализа: ***гравиметрический***, ***титриметрический*** и ***газоволюметрический***.

Величина аналитического сигнала в количественном химическом анализе выражается, как правило, какой-либо физической величиной (массой осадка, объёмом газа или раствора). Гравиметрия и титриметрия до середины XX века являлись основными при выполнении анализов в химической, горнодобывающей, текстильной и других областях промышленности, в строительстве, в сельском хозяйстве и т.д.

Классические методики сравнительно просты и не требуют использования сложной аппаратуры или измерительных приборов. Существенным достоинством их часто является возможность обходиться без стандартных образцов и градуировочных графиков. Значительным достоинством химических методов анализа является их точность: относительная погрешность определения редко превышает 0,1-1,0%, тогда как погрешность многих инструментальных методов 5-10%. Многие классические методы анализа используются в качестве стандартных для оценки правильности определений.

* **Гравиметрический** (*весовой*) **метод анализа** основан на точном измерении массы аналита или его соединений после выделения их из пробы или проведения аналитической реакции.

Исторически это самый старый и наиболее точный классический метод анализа. Может выполняться разными способами: *методом отгонки* и *методом осаждения*.

Метод отгонки предполагает определение массы летучего компонента пробы или её сухого остатка после температурного воздействия. Это наиболее часто встречающийся способ установления влагосодержания различных объектов – продуктов питания, кормов, минеральных удобрений и т.д.

В методе осаждения аналитический сигнал (масса) формируется в результате проведения аналитической реакции осаждения аналита. Образующуюся осаждённую (гравиметрическую) форму аналита фильтруют, промывают, высушивают, при необходимости прокаливают и взвешивают. По массе осадка вычисляют содержание аналита в пробе.

* **Титриметрический** (*объёмный*) **метод анализа** основан на точном измерении количества реактива, израсходованного на реакцию с аналитом.

Количество реагента вычисляют зная точную концентрацию и объём затраченного на реакцию раствора. Обычно реактив постепенно добавляют к раствору, содержащему аналит, до момента окончания реакции между ними. Этот момент называют *точкой эквивалентности* и определяют с помощью индикаторов или приборов.

* **Газоволюметрический** **метод анализа** основан на определении объёма компонентов газовой смеси, поглощаемых при пропускании через специальные реактивы.

Данный метод используют в основном для контроля технологических процессов с участием газообразных сред.

**Основные этапы химического анализа**

**1**. **Выбор метода анализа** производится исходя из целей и задач, стоящих перед исследователем, а также возможностей, которыми располагает лаборатория. Часто, при контроле качества продукции известного состава анализ проводится по стандартным методикам (ГОСТам) и выбор метода в этом случае не требуется.

**2**. **Отбор пробы**. Главной целью этой операции является получение *представительной пробы*, отражающей средний состав объекта. При анализе больших партий промышленных, сельскохозяйственных неоднородных по составу образцов сырья, продуктов, топлива, удобрений и т.п., отбирают несколько проб из разных частей объекта по специальной методике. Пробы усредняют и затем из гомогенизированной средней пробы берут точную порцию для анализа. Точную массу образца называют *навеской*, а точную порцию раствора – *аликвотой*.

**3**. **Разложение пробы и растворение** заключается в переводе компонентов образца в растворённое состояние, не допуская их потерь. В процессе разложения пробы аналит переводят в удобную для анализа растворённую форму. Для этого используют чаще всего неорганические кислоты (серную, соляную, азотную, хлорную) и их смеси.

**4**. **Разделение (выделение)**. Задача этого этапа удалить или замаскировать (*маскировать*) мешающие определению аналита компоненты. Для этого применяют химические (*осаждение*), физические (*отгонка, сублимация, плавление*) и физико-химические (*сорбция, экстракция, хроматография*) методы разделения смесей.

**5**. **Измерение аналитического сигнала**. В зависимости от метода анализа измеряют интенсивность того или иного аналитического сигнала.

**6**. **Расчёт результатов анализа и оценка точности измерений**. Вычисление содержания аналита в пробе с использование уравнения связи. Оценка абсолютной и относительной погрешности результатов для параллельных измерений.

## § 5.3 Титриметрический анализ

### 5.3.1 Основные понятия и термины титриметрии

В основе титриметрического метода анализа лежит **закон эквивалентов**, согласно которому вещества взаимодействуют друг с другом в количествах пропорциональных их химическим эквивалентам (см. раздел 1 §1.2).

* **Сущность** **титриметрического анализа** заключается в измерении объёма раствора реактива с точно известной концентрацией, затраченного на взаимодействие с аналитом до момента окончания реакции между ними.
* **Титрование** – основная операция титриметрического анализа, представляющая собой постепенное добавление *титранта* к титруемому раствору при перемешивании.
* **Титрант** – это термин, обозначающий раствор, который добавляют к *аликвоте* титруемого раствора в процессе титрования. Объём раствора титранта измеряют с помощью точной мерной посуды – *бюретки*.
* **Аликвота** – это термин, применяемый по отношению к точно измеренной порции раствора. Объём аликвоты измеряют с помощью точной *мерной пипетки* или *бюретки*.
* Момент окончания реакции между реактивом и аналитом в титровании, когда количества взаимодействующих веществ точно равны друг другу (*эквивалентны*), называют **точкой эквивалентности (ТЭ)**.

**Главной целью титрования является как можно более точное определение точки эквивалентности**.

Фиксируют ТЭ с помощью **индикаторов** – специальных веществ, меняющих окраску при изменении состава раствора в момент эквивалентности. Также для определения момента окончания реакции используют **приборы**, фиксирующие изменение физических свойств титруемого раствора в ТЭ.

На практике в процессе титрования дозирование титранта производится по каплям, объём которых для водных растворов при комнатной температуре составляет 0,03-0,05 мл. Поэтому установленный на практике момент окончания реакции вследствие наличия погрешностей измерения объёма и индикаторных ошибок отличается от ТЭ.

* Установленный на практике момент окончания реакции называют **конечной точкой титрования (КТТ)**.

Одной из задач методики выполнения анализа является создание условий титрования, при которых количество добавленного титранта в КТТ будет максимально приближено к его количеству в ТЭ.

### 5.3.2 Вычисления в титриметрическом анализе

Помимо общехимических способов выражения концентрации растворов (*массовая доля*, *молярность*) в аналитической химии и титриметрии используются специфические способы, такие как *нормальность* и *титр* (см. раздел 2 §2.2 ).

Согласно закону эквивалентов для взаимодействия

Аналит + Реактив → продукты реакции

в ТЭ выполняется равенство количества эквивалентов реагентов:

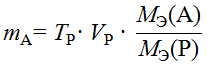
***ν*А** = ***ν*Р** .

Используя понятие нормальной концентрации (*с*н = *νэкв*/*V* ) выражение может быть преобразовано:

***с*н(А) ∙ *V*A** = ***c*н(Р) ∙ *V*Р**

* Данное соотношение является **главным уравнением связи в титриметрии**, позволяющим вычислить концентрацию аналита *с*н(А) при условии правильно измеренных объёмов растворов *V*A и *V*Р реагирующих веществ, а также известной концентрации реактива *c*н(Р).

Конечные результаты титриметрического анализа могут быть представлены не только в форме нормальной концентрации аналита в пробе, но и в виде массы вещества. Закон эквивалентов позволяет выразить массу аналита *m*А с использованием значений титра раствора реактива *Т*Р и эквивалентных масс аналита *М*Э(А) и реактива *М*Э(Р):



Величина погрешности титриметрического анализа зависит от точности:

* определения концентрации раствора реактива,
* измерения объёмов титранта и аликвоты,
* фиксации КТТ с помощью индикатора (прибора).

Таким образом, достоверность полученных в ходе титрования данных зависит от навыков приготовления раствора реактива с точной концентрацией, пользования точной мерной посудой и правильного выбора индикатора. Выбор индикатора зависит от выбранного метода анализа и применяемой методики.

Для повышения воспроизводимости результатов титрования выполняют несколько повторных измерений объёма титранта в сходных условиях, выбирают значения соответствующие точности шкалы бюретки (±0,05 мл) – **сходящиеся значения**. Для вычислений используют среднее арифметическое полученных сходящихся данных.

### 5.3.3 Реактивы и растворы в титриметрическом анализе

* Используемые в химическом анализе вещества должны отвечать определённым требованиям. **Общим требованием к реактивам и растворам является отсутствие в них примесей, мешающих определению**.

Содержание основного компонента и примесей препаратов нормируется ГОСТом для каждого конкретного реактива и может различаться для разных веществ. Тем не менее, выпускаемым в Российской Федерации химическим реактивам в зависимости от содержания примесей присваивают квалификации чистоты:

* **технически чистый** (“тех.” или “т.ч.”) реактив, содержащий 70-98% основного компонента и маркирующийся на этикетке коричневой полосой;
* **чистый** (“ч.”) реактив общелабораторного назначения, содержащий не менее 98% основного компонента и до 2% примесей, маркирующийся зеленым цветом;
* **чистый для анализа** (“ч.д.а.”) реактив, содержащий ограниченное количество примесей от 1% до 0,05%, позволяющее применять реактив в аналитических целях; маркируется синим цветом;
* **химически чистый** (“х.ч.”) реактив, содержащий более 99% основного компонента и 0,01-0,05% примесей, применяемый в научных целях; маркируется красным цветом;
* **особо чистый** (“ос.ч.”) реактив специального назначения, содержащий не менее 99,90-99,99 % основного компонента и примесей порядка 10-2-10-3 % и менее; маркируется желтым цветом.

Для титриметрического анализа достаточной степенью чистоты обладают реактивы марок х.ч. и ч.д.а.. Если используемый реактив не соответствует требованиям, то его дополнительно очищают от примесей, используя приёмы: *перекристаллизация*, *перегонка* (дистилляция, ректификация), *экстракция*, *абсорбция* и др.

* Используемые в анализе растворы называют *рабочими*. Их условно можно поделить на:
* **вспомогательные**, позволяющие регулировать условия выполнения определения: ионный состав, характер среды, фиксация КТТ и т.д.;
* **стандартные растворы**, концентрация которых точно известна и не требует уточнения;
* **стандартизированные растворы**, концентрация которых уточнена.

Приготовление растворов в аналитической практике занимает важное место. Наибольшие тщательность и аккуратность необходимы при приготовлении стандартных растворов, являющихся эталонным образцом концентрации, с которым в процессе выполнения измерения сравнивают содержание аналита в пробе. Готовят стандартные растворы следующими способами:

* **по** **точной навеске**, растворяя точную массу вещества в точно измеренном объёме раствора; таким способом готовят *первичные стандарты*;
* **из** **фиксанала** (*стандарт-титра*), представляющего собой запаянную ампулу (или герметичную тару) с точной навеской вещества; ампулу разбивают (или вскрывают) и количественно переносят вещество в точно измеренный объём раствора;
* **разбавлением первичного стандарта** с использованием точной мерной посуды, полученные таким способом растворы называют *вторичными стандартами*.

Не все вещества подходят для приготовления первичных стандартных растворов. Помимо допустимого количества примесей к веществам, используемым для приготовления стандартных растворов (*стандартным веществам*), предъявляют требования:

* устойчивость при хранении (как в исходном виде, так и в растворе),
* строгое соответствие состава химической формуле,
* достаточная растворимость,
* по возможности высокая молекулярная масса (для снижения погрешностей при взвешивании).

Стандартизированные растворы относят к вторичным стандартам – это рабочие растворы, точная концентрация которых устанавливается по другим стандартным растворам, например, в процессе титрования. Процедуру установления концентрации называют *стандартизация*.

Вторичные растворы имеют менее точную концентрацию, чем первичные, так как она содержит погрешности, возникающие при разбавлении или стандартизации.

### 5.3.4 Лабораторная посуда и оборудование в титриметрическом анализе

**Приготовление растворов**. Для приготовления раствора необходимо оборудование для взвешивания вещества, растворения *навески* – взвешенной массы вещества, измерения объёма раствора.

Взвешивание с точностью ±0,01 г производят на технических весах, для более точного измерения массы навески (±0,0001г) применяют аналитические весы. Взвешиваемое вещество переносят на тару, массу которой заранее уточняют, с помощью шпателя. В качестве тары используют часовые стёкла, бюгсы, пикнометры и т.д.

Перенос навески с тары в мерную посуду производят с использованием воронки. Если навеску нужно перенести “*количественно*” – полностью, тару и воронку ополаскивают растворителем из промывалки.

Для измерения объёма раствора используют мерную посуду. Различают лабораторную посуду для приблизительного измерения объёма раствора и точную мерную посуду (±0,02-0,05мл).

* **К точной мерной посуде относятся**:
* **Мерные колбы** используются в процессе приготовления раствора. Колбы рассчитаны на измерение вливаемого в них объёма жидкости.
* **Мерные пипетки** применяют для измерения объёма аликвоты. Пипетки рассчитаны на измерение выливаемого из них раствора. Различают *пипетки Мора*, позволяющие измерить единственное значение объёма пробы и *градуированные пипетки*, позволяющие измерять разные объёмы порции раствора в пределах шкалы, нанесённой на пипетку.
* **Бюретки** рассчитаны на измерение выливаемого раствора, используются для измерения объёма титранта в процессе титрования. Применяются при измерении объёма аликвоты раствора.

Другая мерная посуда: **цилиндры**, **стаканы**, **пробирки**, **мензурки** и т.п. – к точной мерной посуде не относятся.

Вся используемая в анализе посуда не должна содержать на своей поверхности примесей. Для этого её отмывают от загрязнителей растворами и абразивами в следующей последовательности:

1. Обработка хромовой смесью (Н2SO4 (конц.) + K2Cr2O7) позволяет удалить все органические загрязнители и вещества, растворяющиеся в кислой среде,

2. Обработка порошком или раствором кальцинированной соды, питьевой соды позволяет смыть осадки и вещества, растворяющиеся в щелочной среде. Допускается использование щелочных моющих средств.

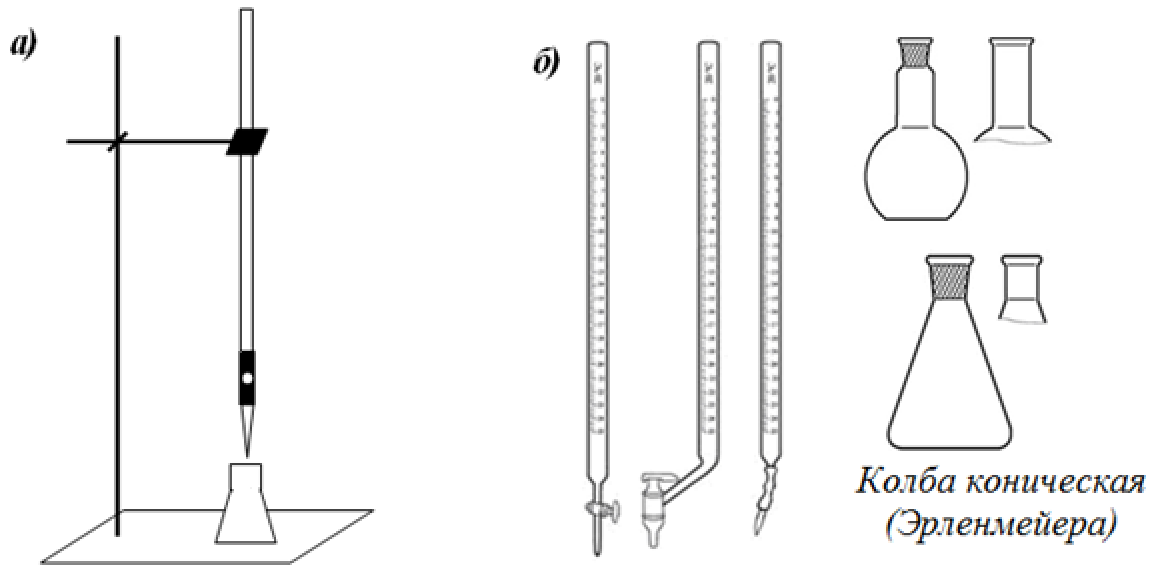
3. После удаления основных загрязнителей посуду тщательно ополаскивают водопроводной водой.

4. Перед непосредственным использованием посуду ополаскивают 2-3-мя порциями дистиллированной воды.

Точную мерную посуду абразивными средствами мыть нельзя.

* **Правила работы на титровальной установке**.

**Титровальная установка** (рис.1 а) состоит из штатива с закреплённой на нём бюреткой и титровальной колбы, содержащей точный объём анализируемого раствора. Разновидности бюреток и титровальных колб представлены на рис. 1б.



***Рисунок 1*. Титровальная установка (а), виды бюреток и титровальных колб (б).**

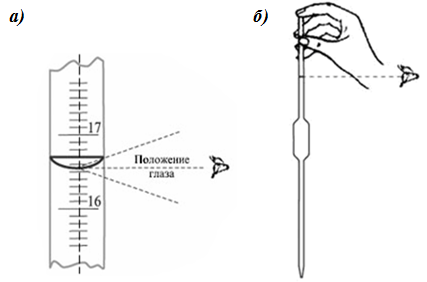
**Подготовка титровальной установки к работе**:

1). Бюретку и титровальные колбы отмывают от загрязнителей, промывая и ополаскивая их водопроводной, а затем дистиллированной водой. При необходимости используют хромовую смесь.

2). Чистую бюретку 2 раза ополаскивают небольшими порциями титранта, а затем заполняют этим же раствором.

3). Обращают внимание на нижнюю часть бюретки – стеклянный капилляр, соединённый с градуированной частью эластичным шлангом или краном, так называемый “*носик*” бюретки. При наличии в нём пузырька воздуха следует удаляют его, вытеснив воздух раствором.

4). Устанавливают “*нулевую точку*” – положение мениска раствора строго напротив нулевой отметки шкалы, сливая раствор. Положение глаза при снятии показаний со шкалы бюретки показано на рис. 2а. Точность измерения объёма по бюретке соответствует половине цены деления (±0,05 мл).



***Рисунок 2*. Положение глаза при снятии показаний со шкалы бюретки (а) и при измерении объёма пипеткой Мора (б).**

5). Аликвоту анализируемого раствора отмеряют мерной пипеткой (рис. 2б) и переносят в чистую титровальную колбу. При этом чистая пипетка ополаскивается 2 раза анализируемым раствором, а титровальная колба только дистиллированной водой. К аликвоте добавляют индикатор и, при необходимости, вспомогательные растворы.

**Процесс титрования** заключается в постепенном (по каплям) добавлении титранта к титруемому раствору при постоянном перемешивании.

Для этого в одной руке держат титровальную колбу, аккуратно перемешивая содержимое круговыми движениями. Двумя пальцами другой руки нажимают на эластичный шланг возле стеклянного шарика (“*слёзки*”) или поворачивают кран бюретки так, чтобы раствор титранта выливался со скоростью 1-2 капли в секунду.

В процессе титрования контролируют цвет индикатора в титруемом растворе. Останавливают титрование в тот момент, когда окраска всего объёма раствора изменится от добавления одной капли титранта. В момент эквивалентности происходит резкая смена состава раствора, в результате которой индикатор переходит из одной окрашенной формы в другую, и цвет раствора меняется.

Объём раствора титранта, затраченный на реакцию с титруемым веществом, считывают со шкалы бюретки и фиксируют в записях. Проводят несколько параллельных измерений в тех же условиях, каждый раз доливая титрант в бюретку до нуля и заново отмеряя аликвоту анализируемого раствора в чистую титровальную колбу, добавляя все необходимые реактивы. Результаты записывают в таблицу:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| № пробы | *Vаликвоты* | *Vтитранта* |
| 1. |  |  |
| 2. |  |  |
| 3. |  |  |

Из полученных данных выбирают 3 сходящих результата, которые используют для вычисления величины среднего арифметического объёма титранта. Значения, отличающиеся от параллельных измерений на величину превышающую точность бюретки, не учитывают, как содержащие грубую ошибку.

Зная объём аликвоты, средний объём титранта и точную концентрацию одного из растворов находят значение содержания аналита по формулам, представленным в разделе 5.3.2.

### 5.3.5 Классификация методов титриметрического анализа

В основе титриметрического анализа лежит проведение аналитической реакции. В зависимости от природы химического взаимодействия в титриметрии выделяют методы:

* **кислотно-основного титрования или метод нейтрализации;**
* **комплексометрического титрования;**
* **осадительного титрования;**
* **окислительно-восстановительного титрования.**

Для каждой группы методов титриметрии характерна своя специфика, связанная с химическими свойствами аналитов и реактивов, используемыми стандартными веществами, выбором индикаторов и способов фиксации КТТ, с условиями проведения анализа и хранения реактивов, а также областями практического применения.

Процедура выполнения титрования может меняться из-за особенностей аналитической реакции и свойств аналита.

* **Основные способы (приёмы) титрования**.

**1. Прямое титрование** – способ выполнения анализа, при котором аналит непосредственно реагирует с реактивом в процессе титрования. Это наиболее простой способ и поэтому наиболее распространённый. Его применяют, когда аналитическая реакция отвечает всем предъявляемым требованиям.

**2. Обратное титрование** (или *титрование по остатку*) – способ проведения анализа, при котором титруется не сам аналит, а остаток реактива, оставшийся после проведения аналитической реакции. К аликвоте анализируемого раствора добавляют известное заведомо избыточное количество реактива (*основной раствор*). После окончания реакции остаток реактива оттитровывают другим реагентом (*вспомогательный раствор*). Данный приём используют в том случае, если аналитическая реакция протекает медленно или для неё нет надёжного способа фиксации конечной точки титрования.

**3. Титрование заместителя** (*заместительное*, или *косвенное титрование*) заключается в том, что вместо аналита титруется продукт его стехиометрической реакции со вспомогательным реагентом. К аликвоте определяемого вещества добавляют вспомогательный реагент, вступающий с ним в реакцию, выделившийся в эквивалентном количестве продукт реакции оттитровывается раствором основного реактива. При этом важно знать точную концентрацию только основного реактива. Этот способ используют, когда прямое титрование невозможно. Например, аналит вообще не реагирует с основным реактивом.