

Аналитическая химия

Аналитическая химия это наука о принципах и методах химического анализа и идентификации вещества.

По цели:

1. Качественный анализ
2. Количественный анализ

По массе определяемого вещества:

Макроанализ, полумикро-, микро-, субмикро, ультрамикро- и т.д.

По содержанию компонента в образце:

Основное, неосновное, «следы»

В зависимости от используемых явлений:

Химические методы (присутствует химическая реакция),
ФХМА(химическая реакция либо присутствует, либо нет),
Физические (без протекания реакции)

Метод анализа	Средняя масса навески, г		
Макроанализ	более 0,1	более 10	50
Полумикро-	0,1 – 0,01	1 – 10	5
Микроанализ	0,001 – 0,01	0,1 - 1	0,5
Субмикро-		-	-
Ультрамикро-		-	-

Химические методы:

- 1. Гравиметрический метод (абсолютный, безэталонный метод)
 - Недостатки: длительность определения, неселективность = сложность подготовительных операций, трудоемкость
- 2. Титриметрический метод (точность, простота)
 - Недостатки: трудоемкость, необходимость использования СО, опытность персонала

Гравиметрический анализ

- Сущность: взвешивание осаждаемой части пробы малорастворимого соединения.
- Аналитический сигнал: масса
- Определение: массу находят путем сравнения ее с другой, известной массой, при помощи весов
- Схема:
 - Взятие аналитической навески анализируемого вещества
 - Растворение навески
 - Отделение или маскирование мешающих ионов
 - Осаждение (получение осаждаемой формы)
 - Фильтрование (отделение осадка)
 - Промывание осадка (отделение растворителя и адсорбированных примесей)
 - Получение гравиметрической формы
 - Взвешивание, расчет.

пример

- Для отделения ионов бария в качестве осадителя используют серную кислоту.
- Осаждаемая форма: сульфид бария
- Гравиметрическая форма: сульфид бария, который прокалили при температуре $800 \div 900$ °С.

Необходимые условия:

- Стехиометрический состав гравиметрической формы
- Изолированность системы

Навеской называется часть средней пробы, точно взвешенная на аналитических весах

- Опытом установлено, что оптимальное количество осадка (гравиметрической формы) в случае кристаллических осадков (BaSO_4 , PbSO_4) составляет около 0,5 г.
- Рассчитаем, например, какую необходимо взять навеску $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, чтобы получить 0,5 г BaSO_4 .

- Из уравнения реакции $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HCl}$ следует, что

1 моль BaSO_4 соответствует 1 моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

233,42 г/моль соответствуют 244,31 г/моль

0,5 г соответствуют x г

- следовательно,

$$x = \frac{0,5 \cdot 244,31}{233,42} = 0,52 \text{ г}$$

- Расчет навески исследуемого вещества относится к ориентировочным вычислениям, т.к. не требуется большой точности.
- Так в нашем примере для анализа можно взять точно взвешенное количество вещества в пределах от 0,5 до 0,7 г.

Гравиметрический фактор F

- $C=ky$

y – измеряемое физическое свойство

k – константа

В гравиметрии $k = F = \frac{a \text{ молекулярная масса определяемого вещества}}{b \text{ молекулярная масса гравиметрической формы}}$

a, b – числа, необходимые для уравнивания числа молей определяемого вещества в числителе и знаменателе.

Требования к осаждаемой форме

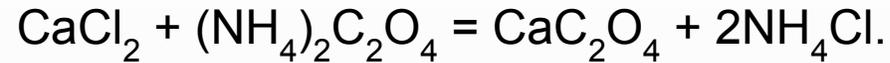
- Осадок должен быть нерастворим
- Определяемый компонент должен выделяться в осадок количественно
- Концентрация определяемого компонента в растворе после осаждения не должна превышать 10^{-6} М
- Остаточное количество осаждаемого вещества должно лежать за пределами точности взвешивания на аналитических весах (0,0002 г)
- Осадок должен легко отделяться
- Осадок должен быть однородным по дисперсности (крупнокристаллическим или хорошо скоагулированным)
- Осадок должен быть чистым

Требования к гравиметрической форме

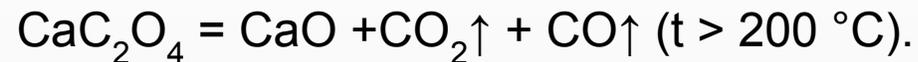
- Стехиометрическое соединение известного состава
- Устойчивость
- Минимальность гравиметрического фактора

Термическая обработка

Например, ионы Ca^{2+} в солях можно определить методом осаждения, используя в качестве реактива оксалат аммония:



Осадок CaC_2O_4 промывают, высушивают и прокаливают. При этом оксалат кальция переходит в оксид кальция:



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

В примере с определением кальция сначала была получена осаждаемая форма осадка CaC_2O_4 .

А при прокаливании осаждаемая форма перешла в гравиметрическую - CaO .

В ряде случаев, например, при осаждении Ba^{2+} серной кислотой, состав осаждаемой и гравиметрической форм совпадает.



Методы отгонки

- Прямые: Из навески карбоната (например, CaCO_3) действием соляной кислоты выделяют двуокись углерода, которую отгоняют в предварительно взвешенный приемник с поглотителем (в данном случае с натронной известью, т. е. смесью CaO с NaOH). По увеличению массы приемника рассчитывают количество CO_2 . Расчет.
- Косвенные: о количестве летучего компонента судят по убыли массы навески анализируемого вещества (вода). Так можно определять количество кристаллизационной воды в солях, высушивая навеску соли при определенной температуре.
- Недостаток: отсутствие других летучих при t веществ.

Расчеты F

- Результат гравиметрического анализа рассчитывают по формуле

$$x = m \frac{M(x)}{M(\text{г.ф.})},$$

- где x – масса определяемого вещества; m – масса гравиметрической формы;
- - $M(x)$ и $M(\text{г.ф.})$ – соответственно молярные массы определяемого вещества и гравиметрической формы (г/моль).
- Отношение $M(x)/M(\text{г.ф.}) = F$ называют гравиметрическим фактором (гравиметрическим множителем) или фактором пересчета. Следовательно, $x = mF$
- При вычислении гравиметрического фактора необходимо учитывать стехиометрические коэффициенты в химических формулах определяемого вещества и гравиметрической формы, чтобы число атомов определяемого компонента в числителе и знаменателе дроби было одинаковым:

$$F = \frac{v_1 M(x)}{v_2 M(\text{г.ф.})}.$$

- Например, если определяемым веществом является Fe_3O_4 , а гравиметрической формой Fe_2O_3 , гравиметрический фактор будет равен

$$F = \frac{2M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}.$$

- Числовые значения факторов пересчета для большинства практически важных определений рассчитаны с высокой точностью и приведены в справочниках.

Методика выполнения измерений

- Как следствие: необходимость описанной процедуры операций, соблюдение которых позволит правильно выполнить определение массы компонента гравиметрическим методом
- ГОСТ 32401-2013 Топлива авиационные. Метод определения механических примесей.

12 Вычисление и оформление результатов

- 12.1 Вычитают первоначальную массу испытательного мембранного фильтра из конечной массы .
- 12.2 Вычитают первоначальную массу контрольного мембранного фильтра из конечной массы .
- 12.3 Вычисляют общее загрязнение, мг/дм³, по формуле
$$\frac{(w_2 - w_1) - (w_4 - w_3)}{\text{профильтрованный объем, дм}^3}$$
- 12.4 Записывают загрязнение в виде механических частиц с точностью до 0,01 мг/дм³, а также объем испытанного образца.

- Массовую долю влаги рассчитывают по формуле:

$$W_h = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} 100$$

- где m_1 - масса пустого бюкса с крышкой, г;
 m_2 - масса бюкса с крышкой и пробой до сушки, г;
 m_3 - масса бюкса с крышкой и пробой после сушки, г.

Результат вычисляют с точностью до 0,01% и затем округляют до 0,1%.

В протоколе испытания указывают, что определение проведено по методу А1 или А2 настоящего стандарта (двухступенчатый метод).

Титриметрические методы

- Метод основан на точном определении количества реагента R (титрант), вступившим в реакцию с определенным веществом АВ и установлении точки стехиометричности (точки эквивалентности):



- Закон Дальтон: Вещества взаимодействуют между собой эквивалентами.

$$\mathcal{E}_{AB} = \mathcal{E}_R$$

- Закон действующих масс: В равновесии нельзя изменить концентрацию одного из участников реакции, не изменив концентрацию другого. Математическим выражением закона действующих масс является константа равновесия, которая для реакции типа:



- Константа равновесия равна:

$$K = \frac{X_A^a X_B^b}{X_C^c}$$

Химическая реакция

- Организуется химическая реакция, в процессе которой исследуемый компонент по мере добавления какого-то реагента «удаляется» из исследуемого раствора. Когда компонент полностью удаляется происходит фазовый переход, и, как следствие «скачок» свойств.
- Скачок регистрируется легко. Точка, где имеет место скачок, называется точкой эквивалентности. Зная, сколько потребовалось реагента для ее достижения рассчитывают содержание исследуемого компонента.

Требования к реакции титрования

- 1. Быть строго стехиометричной
- 2. Протекать быстро
- 3. Протекать количественно, поэтому константа равновесия должна быть высокой
- 4. Должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности (обычно по изменению окраски индикатора или измерению какого-либо физико-химического свойства раствора)

Титр - способ выражения концентрации раствора, определивший название метода, и показывающий массу растворенного вещества в граммах в 1 см^3 (или 1 мл) раствора.

Типы реакций:

В титриметрии используют реакции всех типов – с переносом протона, электрона, электронной пары, а также осаждения.

1. Кислотно-основная реакция: эквивалентом называется условная часть молекулы, взаимодействующая с одним протоном.
2. Окислительно-восстановительная реакция: условная часть молекулы, взаимодействующая с одним электроном.
3. Реакция комплексообразования: условная часть молекулы, взаимодействующая с двумя электронами.

Классификация титриметрических методов

Метод титрования, тип реакции	Подгруппы методов
Кислотно-основное	Ацидиметрия (HCl), алкалиметрия (NaOH, Na ₂ CO ₃)
Окислительно-восстановительное	Перманганатометрия, иодометрия, дихроматометрия, броматометрия, иодатометрия, цериметрия, ванадатометрия, титанометрия, хромометрия, аскорбинометрия
Комплексонометрическое	Меркуриметрия, комплексонометрия, аргентометрия, меркуриметрия

Требования к индикаторам

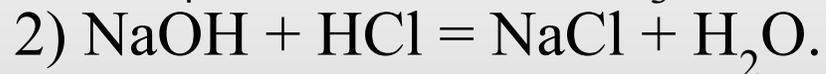
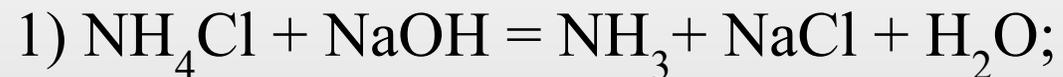
- 1. высокое светопоглощение
- 2. контрастность перехода окраски
- 3. область перехода д.б. как можно уже

- Середина области перехода окраски=показатель индикатора=конечная точка титрования

Способы: прямое, обратное и титрование заместителя

Ион NH_4^+ , являющийся в воде очень слабой ($K_a=5,68 \cdot 10^{-10}$) кислотой, нельзя оттитровать рабочим раствором NaOH приемом прямого титрования из-за высокой обратимости реакции.

Поэтому, к пробе, содержащей соль аммония, добавляют определенный объем титрованного раствора NaOH (В1), обеспечивающий избыточное количество щелочи по отношению к ионам аммония, после чего удаляют аммиак и избыток NaOH титруют рабочим раствором HCl (В2), т.е. последовательно выполняются две реакции:



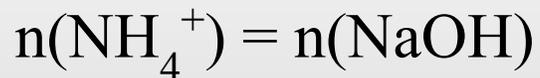
$$\text{Тогда: } n(\text{NH}_4\text{Cl}) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{N}) = n(\text{NaOH}) - n(\text{HCl})$$

Титрование заместителя

При определении соли аммония проводят реакцию с формальдегидом:



Выделившееся эквивалентное количество ионов H^+ (заместителей NH_4^+) оттитровывают рабочим раствором NaOH .



Способы выражения концентрации растворов в титриметрии

эквивалент NaOH, HCl, NaCl - реальная частица, соответствующая молекуле этих веществ.

Эквивалент H_3PO_4 , в зависимости от числа участвующих в реакции протонов, может представлять реальную молекулу H_3PO_4 и условную часть молекулы:

$1/2\text{H}_3\text{PO}_4$ или $1/3\text{H}_3\text{PO}_4$.

Дробь, показывающую, какая часть молекулы или иона является эквивалентом, называют *фактором эквивалентности* $f_{\text{ЭКВ}}$.

Фактор эквивалентности рассчитывают на основе стехиометрии реакции.

Число, показывающее, сколько эквивалентов содержится в молекуле, называют числом эквивалентности и обозначают z^* : $f_{\text{ЭКВ}} = 1/z^*$.

Молярная масса эквивалента вещества - это масса одного моля эквивалента этого вещества, равная произведению фактора эквивалентности на молярную массу вещества. Например, для вещества В:

$$M(f_{\text{ЭКВ}} \text{ В}) = f_{\text{ЭКВ}}(\text{В}) * M(\text{В}) = 1/z^*(\text{В}) * M(\text{В})$$

Молярная масса эквивалента вещества может быть различной, в зависимости от протекающей реакции с его участием.

Условные обозначения и размерности концентрации

$c(B)$ - молярная концентрация раствора вещества B , моль/дм³;

$c(f_{\text{ЭКВ}} B)$ - молярная концентрация эквивалента вещества B , моль/дм³.

$$c(f_{\text{ЭКВ}} B) = n(f_{\text{ЭКВ}} B)/V(B),$$

где $V(B)$ - объем раствора (л), содержащего n молей эквивалентов B .

Соответствует старому названию «нормальная концентрация».

$$c(B) = f_{\text{ЭКВ}} * c(f_{\text{ЭКВ}} B)$$

Разрешаются сокращенные обозначения,
например

0,025 М H_2SO_4 - 0,025 молярный раствор H_2SO_4 ,
т.е. в одном литре раствора содержится 0,025
моль вещества H_2SO_4 .

0,050 н. H_2SO_4 - 0,050 нормальный раствор H_2SO_4 ,
т.е. в одном литре раствора содержится 0,050
моль эквивалента вещества H_2SO_4 .

Термины «молярность» и «нормальность»
раствора использовать не рекомендуется.

титр

$T(B/A)$ - титр рабочего раствора В по определяемому веществу А, г/мл – показывает, какая масса вещества А эквивалентна одному миллилитру рабочего раствора В.

Например, $T(KMnO_4/Fe) = 0,001396$ г/мл означает, что 1 мл такого раствора $KMnO_4$ эквивалентен (оттитровывает) 0,001396 г Fe.

Такой способ выражения концентрации удобен при серийных анализах, поскольку:

$$m(A) = V(B) * T(B/A)$$

переход

- $c(f_{\text{ЭКВ}} B) = T(B) * 1000 / M(f_{\text{ЭКВ}} B) c(B) = T(B) * 1000 / M(B)$

- $T(B/A) = T(B) * M(f_{\text{ЭКВ}} A) / M(f_{\text{ЭКВ}} B)$

- $c(f_{\text{ЭКВ}} B) = T(B/A) * 1000 / M(f_{\text{ЭКВ}} A)$

- А – определяемое вещество

- В – рабочий раствор

Способы обнаружения ТЭ при кислотно-основном титровании

- Координаты кривой титрования: рН-f (логарифмическая)
- [Н⁺]-f – не используется
- f – степень оттитрованности

- Индикаторы:
 - -визуальные
 - -инструментальные

Комплексонометрическое титрование

- -прямое
- -обратное
- -вытеснительное
- -косвенное

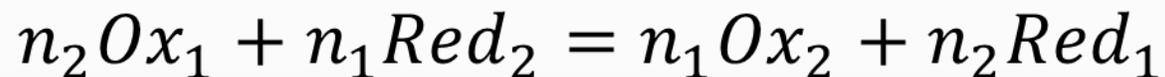
- Титрант:
 - -этилендиаминтетрауксусная кислота (комплексон II)
 - -динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (комплексон III)

Способы обнаружения ТЭ при комплексонометрическом титровании

- Координаты кривой титрования: $pM-f$ (логарифмическая)
 f – степень оттитрованности
- Индикаторы (металлоиндикаторы, смешанные):
 - -визуальные
 - -инструментальные

Окислительно-восстановительное титрование

- Координаты кривой титрования: $E_{Ox/Red}$ -f (логарифмическая)
- f – степень оттитрованности



1 – редокс-система титруемого вещества; 2 – титранта

- Уравнение Нернста:

$$E_{Ox_1/Red_1} = E_{Ox_1/Red_1}^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{Ox_1}}{a_{Red_1}}$$
$$E_{Ox_2/Red_2} = E_{Ox_2/Red_2}^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{Ox_2}}{a_{Red_2}}$$

Способы обнаружения ТЭ при ОВТ

- -изменение окраски титранта или титруемого вещества
- -специальные индикаторы
- -инструментальные

Осадительные методы

- Ограниченное применение – неколичественное и нестехиометрическое протекание реакций – аргентометрия, меркуриметрия
- Координаты кривой титрования: pA - f (логарифмическая)
- $[A]$ - f – не используется
- f – степень оттитрованности