

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

ЧТО ТАКОЕ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- раздел химии, разрабатывающий на основе фундаментальных законов физики и химии принципиальные методы и приемы качественного и количественного анализа химического состава вещества.
- наука о принципах, способах и методах определения химического состава и структуры химических соединений
- Наука о способах получения и интерпретации аналитического сигнала
- **Научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и времени) –**
определение Отделения аналитической химии Федерации европейских химических обществ (ОАХ ФЕХО)

ЛИТЕРАТУРА

Барковский Е.В. Аналитическая химия: Учеб. Пособ. - Мн.: Высш.шк.,2004.

Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика) В 2 кн. – М.: Высшая школа., 2010

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методы анализа: **качественный** (ЧТО?)
количественный (СКОЛЬКО?)

По количеству определяемого компонента

макрокомпоненты – 1-100%

микрокомпоненты – 0,01-1%

следовые компоненты – <0,1%

метод	количество вещества, г
макроанализ	10 - 1 (грамм-метод)
<i>полумикроанализ</i>	<i>0,5 - 0,01 (сантиграмм-метод)</i>
микроанализ	10^{-3} - 10^{-6} (миллиграмм-метод)
ультрамикроанализ	10^{-6} - 10^{-9} (микрограмм-метод)
субультрамикроанализ	10^{-12} (пикограмм-метод)

Содержание следовых компонентов часто выражают в единицах:

1 ppm (part per million) = $1/10^6$ (10^{-4} %),

1 ppb (part per billion) = $1/10^9$ (10^{-7} %),

1 ppt (part per trillion) = $1/10^{12}$ (10^{-10} %).

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

По цели исследования:

- молекулярный анализ,
- элементный анализ,
- фазовый анализ,
- функциональный анализ,
- изотопный анализ.

По способу получения аналитического сигнала:

- химические ($>10^{-1}\%$),
- физико-химические ($10^{-1} - 10^{-4}\%$),
- физические ($<10^{-4}\%$),
- биологические

АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ

- ▣ **Аналитический сигнал (отклик)** – измерительный сигнал, регистрируемый в ходе анализа пробы вещества объекта анализа, содержащий количественную информацию о величине, функционально связанной с содержанием определяемого компонента (конкретных атомов, изотопов, ионов, молекул).

- ▣ **Требования**, предъявляемые к аналитическому сигналу:
 - воспроизводимость,
 - способ измерения интенсивности сигнала,
 - известная связь интенсивности сигнала с количеством определяемого компонента,
 - экстенсивность.

КВАЛИФИКАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ

квалификация	Характеристика
Чистый (Ч)	Низшая квалификация реактива. Содержание основного вещества — 98% и выше. Содержание примесей или нелетучего остатка составляет 0,01—0,5%, остаток после прокаливания — до 0,5%.
Чистый для анализа (ЧДА)	Реагенты такой квалификации используют в аналитической практике. Содержание основного вещества – не менее 99%. Основной показатель реактива – содержание отдельных примесей не должно превышать допустимого предела, позволяющего проводить точные аналитические исследования.
Химически чистый (ХЧ)	Высшая степень чистоты химических реагентов. Содержание основного вещества более 99%. Содержание отдельных примесей колеблется от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %, нелетучего остатка – до 0,1%, остаток после прокаливания – менее 0,1%.

КВАЛИФИКАЦИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Высокоочищеными называют вещества с наименьшей суммарной концентрацией примесей, которые удалось идентифицировать и определить.

квалификация	Характеристика
Эталонно чистый (ВЭЧ)	Содержание основного вещества более 99%. Минимальное содержание нежелательных примесей (в зависимости от назначения эталона).
Особо чистый (ОСЧ)	Содержание основного вещества более 99,9%. Минимальное содержание отдельных примесей (от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ %) и максимально допустимая сумма определяемых примесей.

Различные области применения химических реактивов налагают особые ограничения на содержание примесей, в связи с чем имеются **специальные виды квалификации**: "спектрально ч.", "для хроматографии" и др.

МЕТОД И МЕТОДИКА АНАЛИЗА

- ▣ **Метод анализа** – это определение принципов, лежащих в основе анализа, безотносительно к определяемому компоненту (аналиту) и анализируемому объекту.
Например: гравиметрия, титриметрия.
- ▣ **Методика анализа** включает в себя адаптацию метода, чтобы он стал селективным по отношению к заданному аналиту.
Например: определение кальция(II) методом комплексонометрического титрования.
- ▣ **Пропись** представляет собой подробное описание всех условий и операций проведения анализа конкретного объекта.
Например: определение кальция(II) в фармацевтических препаратах методом комплексонометрического титрования.

ЭТАПЫ АНАЛИЗА

1. Выбор метода и методики анализа:

- содержание компонента,
- избирательность метода,
- необходимая точность,
- время (экспрессность),
- стоимость анализа.

2. Отбор пробы:

- представительность,
- устойчивость,
- отсутствие загрязнений,
- количество, достаточное для проведения анализа.

3. Обработка пробы.

4. Устранение мешающего влияния компонентов.

5. Измерение количества компонента.

6. Математическая обработка результатов анализа.

КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

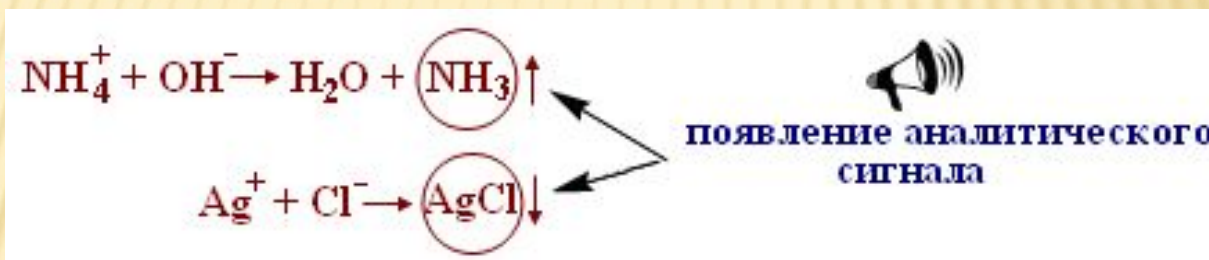
ОКРАСКА ПЛАМЕНИ

Летучая соль металла	Окраска пламени
Натрия	интенсивно - желтая
Калия	фиолетовая
Рубидия и цезия	розово – фиолетовая
Лития и стронция	карминово - красная
Бария	зеленая
Кальция	кирпично-красная
Меди и бора	голубая или зеленая (при большой концентрации меди)
Свинца, мышьяка, сурьмы	бледно - голубая

АНАЛИТИЧЕСКИЕ

РЕАКЦИИ
Химические превращения, протекающие с изменением состава и строения веществ и используемые в аналитической химии для целей качественного и количественного анализа, называются **аналитическими реакциями**.

Химические реакции, при проведении которых наблюдается аналитический эффект (сигнал), называются **аналитическими химическими реакциями**.



В качественном анализе практическое значение имеют только **специфические реакции**.

Специфические реакции – реакции, которые при определенных условиях позволяют открыть одни ионы в присутствии других ионов по выпадению характерного осадка, изменению окраски или выделению газа и т.д.

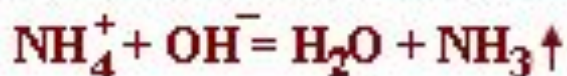
Реакции с внешним эффектом, характерные только для одного иона или соединения, называются **специфическими**.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ И ИХ РЕАГЕНТЫ



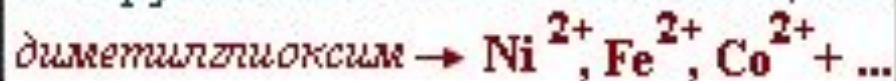
специфические

позволяют при данных условиях обнаружить только одно вещество



избирательные (селективные)

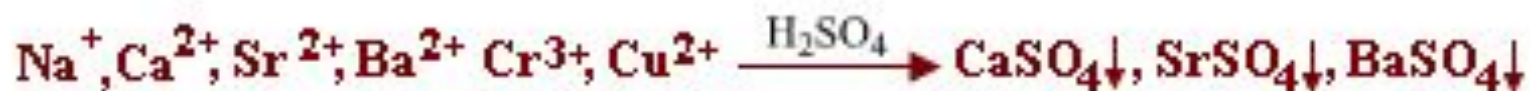
позволяют при данных условиях обнаружить небольшое число веществ



АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ, РЕАГЕНТЫ

групповые

используются в систематическом анализе для обнаружения и выделения группы катионов



ТРЕБОВАНИЯ К ХИМИЧЕСКИМ РЕАКЦИЯМ, ПРИМЕНЯЕМЫМ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

**1. Реакция должна сопровождаться
аналитическим признаком:**

- а) образование или растворение осадка с определенными свойствами (цвет, растворимость в определенных растворителях, форма кристаллов.
- б) получение при действии окрашенного растворимого соединения
- в) выделение газа с известными свойствами:

**2. Аналитический признак должен определяться
визуально или инструментально**

УСЛОВИЯ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ

▣ **Определенное значение pH среды**

Осадки, которые растворимы в кислотах не будут выпадать при избытке свободной кислоты.

▣ **Температура**

Осадки, растворимость которых повышается с увеличением температуры не образуются в нагретом растворе, их следует получать на холоде.

▣ **Концентрация ионов**

Необходима определенная концентрация ионов, при которой осадки будут выпадать.

*Те реакции, для которых необходимы очень малые концентрации определяемого иона и реагента – **высокочувствительные**.*

*Реакции, для протекания которых требуется большая концентрация определяемого иона и реагента – **низкочувствительные**.*

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИИ



Чувствительность аналитической реакции определяется, прежде всего, тем наименьшим количеством соответствующего иона, которое может быть обнаружено при помощи этой реакции.

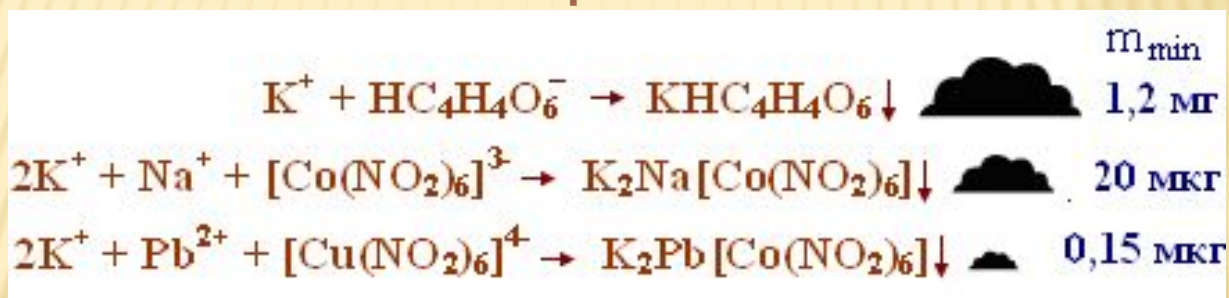
Чувствительность аналитической реакции в очень сильной степени определяется концентрацией обнаруживаемых ионов. Чем выше концентрация данного вещества, тем чувствительней используемая для его обнаружения реакция.

Повышение чувствительности реакции может быть достигнуто в результате разделения (отделения) веществ друг от друга и повышения концентрации определяемого вещества в растворе.

ОТКРЫВАЕМЫЙ ИЛИ ОПРЕДЕЛЯЕМЫЙ МИНИМУМ

- Наименьшее количество вещества или ионов, которое может быть открыто при помощи данной реакции при соответствующих условиях.
- Его выражают в микрограммах *мкг* или в граммах *г*, иногда обозначаемых греческой буквой γ (гамма):

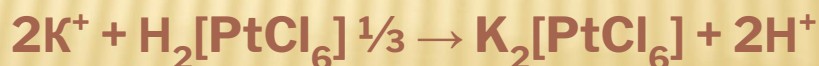
$$1 \text{ мкг} = 1 \gamma = 10^{-3} \text{ мг} = 10^{-6} \text{ г}$$



МИНИМАЛЬНАЯ (ПРЕДЕЛЬНАЯ)

КОНЦЕНТРАЦИЯ

- Наименьшая концентрация раствора при которой данная реакция позволяет еще однозначно открывать обнаруживаемое вещество в небольшой порции (обычно в одной капле) анализируемого вещества.
- 1 капля раствора (объем 0,03 - 0,05 мл)

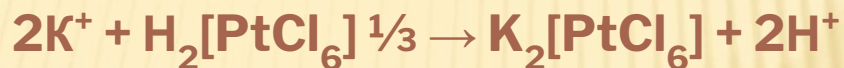


- Предельная концентрация 1:10000.
- Это означает, что K^+ еще можно обнаружить в виде $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в водном растворе, содержащем 1 г K^+ в 10000 мл.

МИНИМАЛЬНАЯ (ПРЕДЕЛЬНАЯ) КОНЦЕНТРАЦИЯ

Наименьшая концентрация раствора при которой данная реакция позволяет еще однозначно открывать обнаруживаемое вещество в небольшой порции (обычно в одной капле) анализируемого вещества.

1 капля раствора (объем 0,01-0,03 мл)



Предельная концентрация 1:10000.

Это означает, что K^+ еще можно обнаружить в виде $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ в водном растворе, содержащем **1 г K^+ в 10000 мл.**

ПРЕДЕЛЬНОЕ РАЗБАВЛЕНИЕ

Предельное число миллилитров водного раствора, содержащего 1 г обнаруживаемого вещества, еще открываемого при помощи данной реакции (реактива).

Например, предельное разбавление, допускаемое при обнаружении K^+ в виде $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ из одной капли раствора, равно 10000, т.е. объем раствора, содержащего 1 г ионов калия, не может быть разбавлен в этом случае свыше, чем до 10000 мл.

Аналитическая реакция тем **чувствительней**, чем

- меньше открываемый минимум,
- меньше m_{\min} (предельная) концентрация анализируемого раствора,
- больше предельное разбавление.

$$\begin{aligned} V_{\min} &= m \cdot W_{\text{пред}} / 10^6 \\ W_{\text{пред}} &= 1 / C_{\min} = V_{\min} \cdot 10^6 / m \\ C_{\min} &= 1 / W_{\text{пред}} = 1 : V_{\min} \cdot 10^6 / m \\ m &= V_{\min} \cdot 10^6 / W_{\text{пред}} = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 \end{aligned}$$

- m** – открываемый минимум, мкг;
C_{min} – минимальная (предельная) концентрация;
W_{пред} – предельное разбавление;
V_{min} – минимальный необходимый объем раствора для обнаружения определяемых ионов, мл.

Пример 1. Вычислить минимальный объем раствора, требуемый для обнаружения K^+ ионов в виде желтого кристаллического осадка $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$. Открываемый минимум K^+ ионов этим путем равен 1 мкг; предельная концентрация 1:50000; предельное разбавление 50000.

Решение: Минимальный объем вычисляют по формуле

$$V_{min} = m \cdot W_{пред} / 10^6$$
$$V_{min} = 1 \cdot 50000 / 10^6 = 0,05 \text{ мл}$$

Таким образом, для обнаружения K^+ в виде указанного осадка необходимо взять не менее 0,05 мл предельно разбавленного раствора, содержащего 1 г K^+ в 50000 мл.

Пример 2. Вычислить открываемый минимум K^+ , осаждаемого в виде $K_2[PtCl_6]$ из 0,05 мл (V_{min}), если известна предельная концентрация, равная 1:10000 (предельное разбавление 10000).

Решение: Открываемый минимум рассчитывают по формуле

$$m = V_{min} \cdot 10^6 / W_{пред} = C_{min} V_{min} \cdot 10^6$$
$$m = 0,05 \cdot 10^6 / 10000 = 5 \text{ мкг}$$

ОТБОР СРЕДНЕЙ ПРОБЫ

Проба – часть анализируемого материала, представительно отражающая его химический состав.

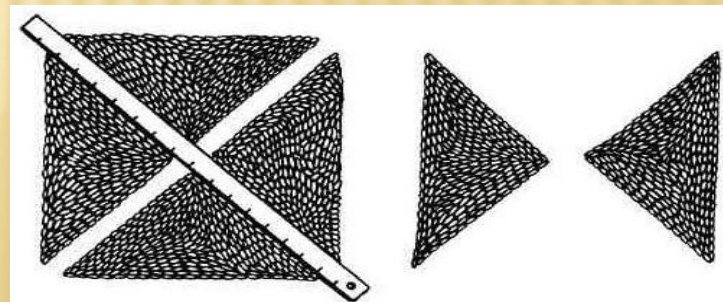


- **Отбор пробы жидкости.** Перед отбором пробы жидкость тщательно перемешивают, после чего отбирают часть ее, необходимую для проведения анализа.

- **Отбор пробы однородного твердого вещества.** В этом случае отбирают часть анализируемого вещества, измельчают его (в ступке или на шариковой мельнице), растирая в однородный порошок, и подвергают анализу.

- **Отбор пробы неоднородного твердого вещества.** . В этом случае отбор пробы состоит из трех последовательных этапов: *измельчение*, *просеивание* измельченных частиц через сита и *деление* полученного порошка на части, из которых отбирается масса вещества, необходимая для анализа.

Деление проводят методом **квартования** (лат. *quartos* четвертый) для получения однородной по составу порошок.



АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

- Для проведения анализа твердую пробу обычно растворяют в подходящем растворителе: в воде, водных растворах кислот или щелочей, в органических растворителях, в растворах, содержащих комплексообразующие компоненты, и т.д.
- В качественном анализе неорганических веществ преимущественно исследуют растворы солей, кислот и оснований, которые в водных растворах находятся в диссоциированном состоянии.
- Поэтому **химический анализ водных растворов** электролитов сводится к открытию отдельных ионов (катионов и анионов), а не элементов или их соединений.
- Для удобства обнаружения ионы делят на аналитические группы.
- **Аналитической группой ионов** называется такая группа химических элементов, которая с определенным реактивом при соответствующих условиях дает тождественные аналитические реакции.

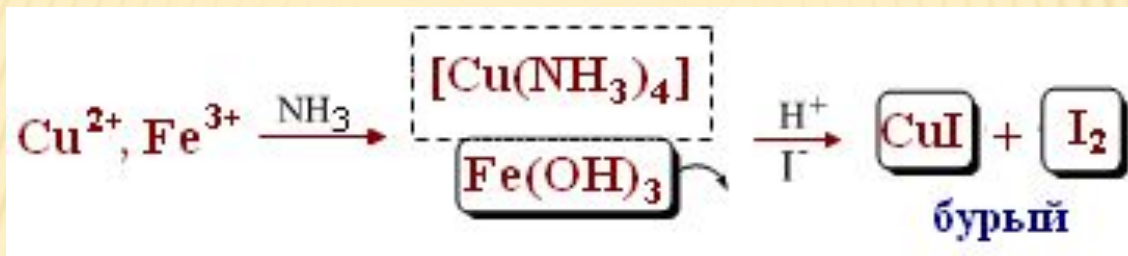
МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Систематический - основан на последовательном открытии и удалении ионов, которых мешают дальнейшему определению. Для удаления ионов используют групповые или специфические реактивы.

Дробный - обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности.

ДРОБНЫЙ АНАЛИЗ

Пользуясь дробным методом, отпадает необходимость выделения исследуемых ионов из растворов.



Устранение мешающего влияния ионов может быть проведено двумя путями



СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ ХОД

АНАЛИЗА

- **Систематический** ход качественного анализа заключается в том, что смесь ионов с помощью особых групповых реактивов предварительно разделяют на отдельные группы.
- Затем из этих аналитических групп каждый ион выделяют в определенной последовательности, а потом уже открывают характерной для него аналитической реакцией.
- Реактивы, позволяющие в определенных условиях разделить ионы на аналитические группы, называются **групповыми**.

СИСТЕМЫ ГРУППОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ

- сероводородная;
- кислотнo-основная;
- аммиачно-фосфатная;
- тиоацетамидная и т. д.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА КАТИОНОВ

Метод основан на делении всех катионов на шесть аналитических групп.

□ Преимущества метода:

- используются основные свойства катионов
- группы катионов практически полностью соответствуют группам периодической системы элементов Д.И. Менделеева
- быстрота выполнения анализов
- простота,
- не требует дорогостоящих реактивов;
- не требует применения вредных реактивов
- широкое применение систематического и дробного хода анализа.

□ Недостатки:

- включает не все известные элементы,
- недостаточно отражены свойства гидроксидов катионов 4 и 5 групп, условия их осаждения.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ КАТИОНОВ (КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЙ МЕТОД)

Группа	Катионы	Групповой реактив	Состав осадка	Краткая характеристика
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Нет	-	-
II	Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}	H_2SO_4	MSO_4	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей
III	Ag^+ , $[Hg_2^{2+}]$, Pb^{2+}	HCl	MCl_n	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот и щелочей
IV	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $Sn^{II, IV}$, $As^{III, V}$	$NaOH$ (избыток)	$M(OH)_n$	Гидроксиды растворимы в избытке щелочи
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , $Sb^{III, V}$	$NaOH$	$M(OH)_n$	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи и аммиака
VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+}	NH_3	$M(OH)_2$	Гидроксиды нерастворимы в щелочи, но растворимы в избытке аммиака

АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ АНИОНОВ

I группа	II группа	III группа
SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^-	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^-
Групповой реактив BaCl_2	Групповой реактив $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$	Групповой реактив Нет
Соли бария в воде нерастворимы	Соли серебра нерастворимы в воде и HNO_3	Соли бария и серебра растворимы в воде

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОНОВ 1 И 2

АНАЛИТИЧЕСКИХ ГРУПП В МЕДИЦИНЕ

- ▣ ***Натрий и калий.*** Ионы Na^+ и K^+ распределены по всему организму, причем первые входят преимущественно в состав межклеточных жидкостей, а вторые находятся главным образом внутри клеток.
- ▣ С ионами Na^+ связано осмотическое давление жидкостей, удержание воды тканями (15 г NaCl задерживает в организме человека до двух литров жидкости), поддержание кислотно-щелочного равновесия в организме (NaHCO_3 - щелочной резерв крови - компонент гидрокарбонатной буферной системы), перенос аминокислот и сахаров через клеточную мембрану
- ▣ Ионы Na^+ и K^+ оказывают существенное влияние на деятельность ЦНС.
- ▣ Избыток ионов Na^+ в клетках коры головного мозга вызывает депрессию, т. е. угнетение деятельности ЦНС.
- ▣ Избыток ионов K^+ в клетках коры головного мозга вызывает маниакальное состояние, т.е. возбуждение деятельности ЦНС.

МЕДИЦИНСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Хлорид натрия NaCl. В зависимости от его концентрации различают изотонический (физиологический) и гипертонический растворы. Изотоническим является 0,9 %-ный раствор NaCl, так как его осмотическое давление соответствует осмотическому давлению плазмы крови (780,2 кПа).

Изотонический раствор применяют в качестве плазмо-замещающего раствора при обезвоживании организма, для растворения лекарственных веществ и т.д.

Гипертонические растворы (с массовой долей NaCl 3, 5 и 10 %) применяют наружно в виде компрессов и примочек для лечения гнойных ран.

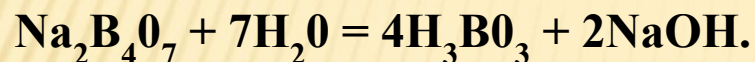
Гидрокарбонат натрия NaHCO₃ (питьевая сода). Введение гидрокарбоната натрия в желудок приводит к быстрой нейтрализации соляной кислоты желудочного сока и поэтому рассматривается как антацидное средство. Применяют в порошках, таблетках и растворах при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки

Декагидрат сульфата натрия Na₂SO₄ • 10H₂O (глауберова соль). Назначают внутрь в качестве слабительного средства.

Йодид натрия NaI. Используют как препарат йода при эндемическом зобе.

МЕДИЦИНСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Декагидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура). Применяют наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний. В водных растворах бура легко подвергается гидролизу:



Образующаяся при гидролизе борная кислота обладает антисептическим действием.

Хлорид калия KCl . Применяют при состояниях, сопровождающихся нарушением электролитного обмена в организме (неукротимая рвота, профузные поносы), а также для купирования сердечных аритмий.

Йодид калия KI . Применяют как препарат йода при заболеваниях щитовидной железы.

Перманганат калия KMnO_4 Используют как антисептическое средство для промывания ран, полоскания рта и горла, для спринцеваний и промываний.

Водный раствор аммиака, гидроксид аммония (нашатырный спирт)

NH_4OH . Используют для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния, для чего небольшой кусок ваты или марли, смоченной в нашатырном спирте, осторожно подносят к носовым отверстиям.

Хлорид аммония (нашатырь) NH_4Cl . Оказывает отхаркивающее действие, усиливает мочеотделение.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОНОВ $3^{\text{й}}$ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ В МЕДИЦИНЕ

Свинец. Его соединения токсичны. У рабочих различных производств, связанных с получением и применением свинца, могут встречаться явления острого и хронического отравления (сатурнизм).

При сатурнизме наблюдается ряд симптомов поражения ЦНС (головная боль, бессонница, судороги, галлюцинации, атрофия зрительного нерва), а также нарушения функции почек (альбуминурия) и желудочно-кишечного тракта («свинцовые колики»). В медицине соединения свинца применяются только наружно как антисептические и вяжущие средства.

Оксид свинца РЬО входит в состав свинцового пластыря, используемого при воспалительных заболеваниях кожи, фурункулезе.

Добавки свинца используют при изготовлении одежды для медперсонала рентгеновских кабинетов (фартуки, рукавицы, шлемы), так как свинец поглощает рентгеновские лучи

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОНОВ 3^й АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ В МЕДИЦИНЕ

Серебро. Физиологическая роль серебра в живом организме изучена недостаточно. Серебро относится к ультра микроэлементам. Это означает, что оно находится в организме в концентрации менее 10-12 % .

Нитрат серебра $AgNO_3$ (ляпис) - вяжущее и прижигающее средство, используется наружно. Применяется в стоматологии для серебрения корневых каналов и кариозных полостей зубов перед их пломбированием. Сначала из нитрата серебра получают аммиачный раствор оксида серебра, затем добавляют водный раствор формальдегида с его массовой долей 10 %. Образующаяся серебряная пленка посылает в окружающее пространство ионы серебра, которые обладают бактерицидным действием.

Нитрат и хлорид серебра применяются для пропитки перевязочного материала - бумаги, ваты, марли.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТИОНОВ $3^{\text{й}}$ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ГРУППЫ В МЕДИЦИНЕ

Ртуть. Ртутное заражение почвы, природных вод, растений и животных в настоящее время характерно для многих регионов планеты. Оно связано с поступлением в биосферу большого количества ртути в виде продуктов промышленного производства, выхлопов транспорта, ядохимикатов.

Ртуть накапливается главным образом в печени и почках. При хроническом отравлении ртутью и ее соединениями («меркуризм») появляются металлический привкус во рту, сильное слюнотечение, слуховые и обонятельные галлюцинации, головные боли, наблюдается ослабление памяти

Желтая ртутная мазь - оксид ртути (II). Используется для лечения кожных заболеваний.

Хлорид ртути (II) $HgCl_2$ (сулема). Обладает высокой токсичностью, при работе с ней необходимо соблюдать большую осторожность; растворы в разведении 1:1000 применяются для дезинфекции белья, предметов ухода за больными, помещений, медицинского инструментария.

Ртуть и ее пары Hg . Ртутные термометры, ртутные манометры в аппаратах для измерения кровяного давления. УФ-лучи, полученные от ртутно-кварцевых ламп, глубоко прогревают ткани, губительно действуют на многие микроорганизмы

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

□ Химические

- **Весовой анализ** – измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в химически чистом состоянии или в виде соответствующих соединений
- **Объемный анализ** – измерение объема жидких, твердых и газообразных продуктов или их водных и неводных растворов
 - **Объемный титриметрический** – измерение объема израсходованного на реакцию реактива точно известной концентрации
 - **Газовый объемный** – анализ газовых смесей, основанный на избирательном поглощении из анализируемой газовой смеси определяемого компонента подходящими поглотителями
 - **Седиментационный объемный** – основан на расслоении дисперсных систем под действием силы тяжести, сопровождающемся отделением дисперсной фазы в виде осадка и последующем измерении объема осадка в калиброванной центрифужной пробирке

□ Физические

□ Физико-химические (инструментальные)

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ НЕКОТОРЫХ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА, В %

Объёмный.....	10^{-1}
Гравиметрический.....	10^{-2}
Эмиссионный спектральный.....	10^{-4}
Абсорбционный рентгеноспектральный.....	10^{-4}
Масс-спектрометрический.....	10^{-4}
Кулонометрический.....	10^{-5}
Люминесцентный.....	10^{-6} — 10^{-5}
Фотометрический колориметрический.....	10^{-7} — 10^{-4}
Полярографический.....	10^{-8} — 10^{-6}
Активационный.....	10^{-9} — 10^{-8}

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ (ОБЪЕМНЫЙ) АНАЛИЗ

- *Титриметрический или объемный анализ* – метод количественного анализа, основанный на измерении объема (или массы) реагента Т, затраченного на реакцию с определяемым веществом Х.
- *Титрование* – процесс определения вещества Х постепенным прибавлением небольших количеств вещества Т, при котором каким-нибудь способом обеспечивают обнаружение точки (момента), когда все вещество Х прореагировало

ТЕРМИНЫ И ПОНЯТИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

- ▣ **Титрант** – раствор, содержащий активный реагент Т, с помощью которого проводят титрование.
- ▣ **Аликвотная доля (аликвота)** – это точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа.
- ▣ **Точка эквивалентности (ТЭ)** – такая точка (момент) титрования, в которой количество прибавленного титранта Т эквивалентно количеству титруемого вещества Х.
- ▣ **Конечная точка титрования (КТТ)** – точка(момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, его окраска) оказывает заметное изменение.
- ▣ **Индикатор** – вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи её.
- ▣ **Интервал перехода индикатора** – область концентрации ионов водорода, металла, в пределах которой глаз способен обнаружить изменение в оттенке, интенсивности окраски, вызванное изменением соотношения двух форм индикатора.

ПОСУДА, ПРИМЕНЯЕМАЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ РАСТВОРОВ



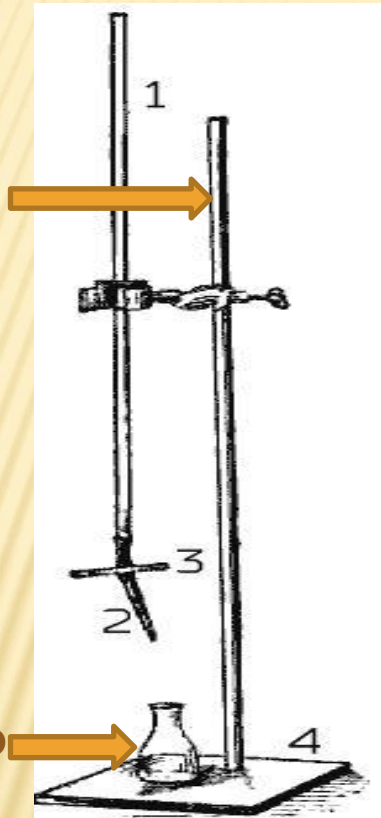
Мерные колбы служат для измерения объемов растворов, приготовления растворов определенной концентрации. Мерные колбы бывают различной емкости: от 5 до 2000 мл.



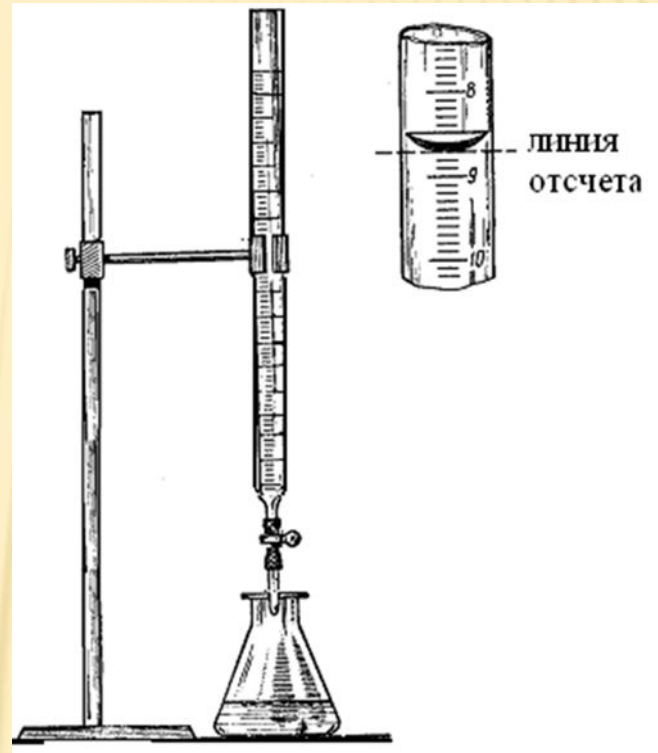
Колба Эрленмейера, или колба для титрования, или колба коническая плоскодонная используется в химических лабораториях для титрования, а также для нагревания жидкостей.

ХИМИЧЕСКИЙ ШТАТИВ С БЮРЕТКОЙ

Титрант

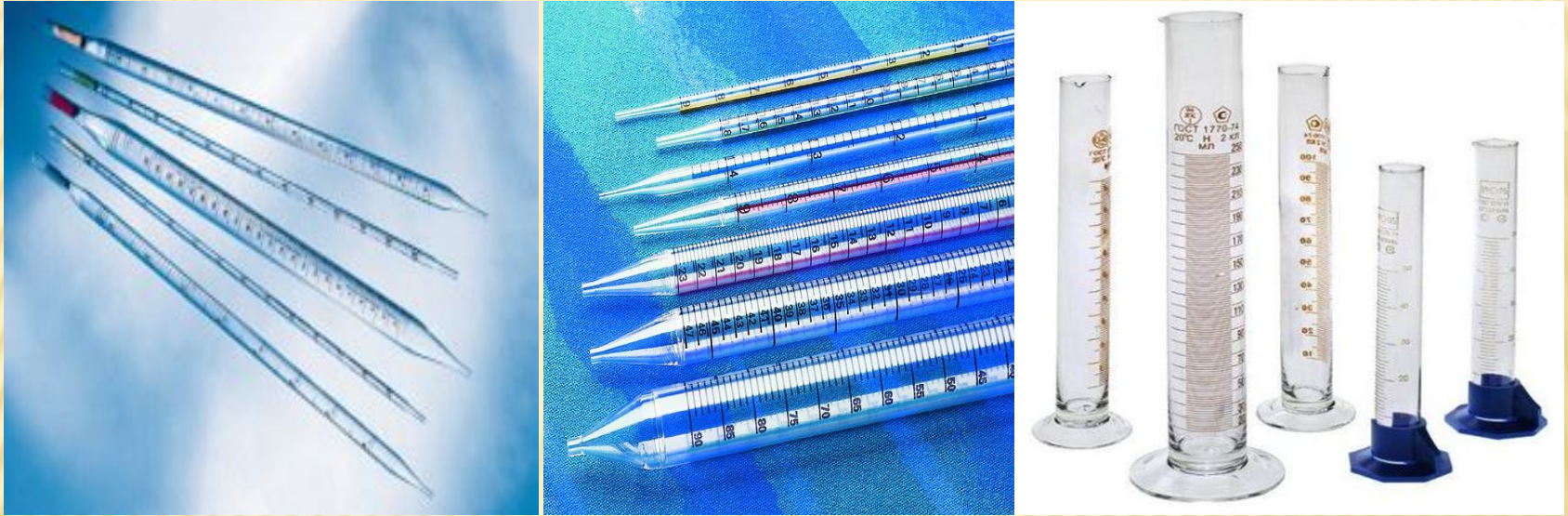


Титруемое
вещество



Бюретки представляют собой узкие, градуированные по длине цилиндрические стеклянные трубки. Применяют макробюретки с ценой деления 0,1 мл и микробюретки с ценой деления 0,01 мл

ПИПЕТКИ И ЦИЛИНДРЫ



- ▣ *Пипетки* служат для отмеривания небольших объемов растворов и перенесения определенного объема раствора из одного сосуда в другой. Пипетки бывают объёмом от 1 до 100 мл, градуировка на 0,1-1,0 мл.
- ▣ *Мерные цилиндры и мензурки* используют только для приблизительного отмеривания растворов вспомогательных реактивов, объемы которых не учитывают при вычислении.

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К РЕАКЦИЯМ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Реакция должна протекать:

- по **строго определенному стехиометрическому уравнению**
- **количественно**, т.е. практически до конца.
- **быстро**, чтобы в любой момент титрования равновесие устанавливалось мгновенно.
- с возможностью **точно и удобно определять КТТ вблизи ТЭ.**

РЕАКТИВЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

- **Первичное стандартное вещество (первичный стандарт)** – вещество высокой чистоты, которое применяется для установления концентрации титранта
 - бура – десятиводный кристаллогидрат тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
 - безводный карбонат натрия Na_2CO_3
 - бикарбонат калия KHCO_3
 - карбонат таллия (I) Tl_2CO_3
 - дигидрат щавелевой кислоты $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- **Вторичное стандартное вещество (вторичный стандарт)** – вещество, используемое для стандартизации; содержание активного компонента в нем находят с помощью первичного стандарта.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

- ▣ **Молярная концентрация $c(A)$** – количество растворенного вещества A в молях, содержащееся в одном литре раствора:

$$C(A) = n(A)/V(A) = m(A)/M(A)V(A)$$

$$C_M = n/V = m / Mr \cdot V$$

- ▣ **Молярная концентрация эквивалента $c(^{1/z}A)$** или **нормальность** - количество растворенного вещества A в молях, соответствующее эквиваленту вещества A , содержащееся в одном литре раствора:

$$c(^{1/z}A) = n(^{1/z}A)/V(A) = m(A)/M(^{1/z}A)V(A)$$

$$N = n_3/V = m / M_э \cdot V$$

ВИДЫ ТИТРОВАНИЯ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ТИТРИМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

- Прямое титрование
- Обратное титрование
- Заместительное титрование



ПРЯМОЕ ТИТРОВАНИЕ

Прямое титрование - это такое титрование, когда определяемое вещество непосредственно титруется стандартным раствором титранта или наоборот.

Химизм процесса:



По закону эквивалентов:

$$n(\nu z T) = n(\nu z X)$$

$$n(\nu z T) = c(\nu z T)V(T) \quad n(\nu z X) = c(\nu z X)V(X)$$

$$c(\nu z T)V(T) = c(\nu z X)V(X)$$

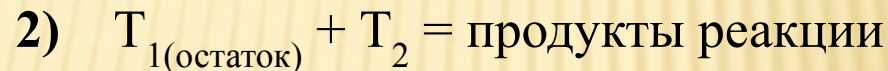
$$c(\nu z X) = c(\nu z T)V(T)/V(X)$$

$$m(X) = c(\nu z X) M(\nu z X) V_{\text{к}} = T(X) V'_{\text{к}}$$

ОБРАТНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Обратное титрование (титрование по остатку) – титрование непрореагировавшего вещества, которое прибавлено в избытке к анализируемому раствору.

Химизм процесса:



По закону эквивалентов:

$$n(\nu z T_1) = n(\nu z X) + n(\nu z T_2)$$

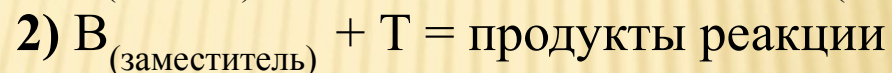
$$c(\nu z T_1)V(T_1) = c(\nu z X)V(X) + c(\nu z T_2)V(T_2)$$

$$c(\nu z X) = [c(\nu z T_1)V(T_1) - c(\nu z T_2)V(T_2)]/V(X)$$

$$m(X) = c(\nu z X) M(\nu z X) V_{\text{к}} = T(X) V'_{\text{к}}$$

ЗАМЕСТИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Заместительное (косвенное) титрование – титрование, при котором определяемое вещество не реагирует с титрантом непосредственно, а определяется косвенно в результате использования стехиометрически протекающей реакции с образованием другого вещества, реагирующего с титрантом.



По закону эквивалентов:

$$n(\nu zX) = n(\nu zB) = n(\nu zT)$$

$$c(\nu zX)V(X) = c(\nu zT)V(T)$$

$$c(\nu zX) = c(\nu zT)V(T)/V(X),$$

$$T(X) = c(\nu zX)M(\nu zX)/1000$$

$$m(X) = c(\nu zX) M(\nu zX) V_{\text{к}} = T(X) V'_{\text{к}}$$

КЛАССИФИКАЦИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПО ТИПАМ ПРОТЕКАЮЩИХ РЕАКЦИЙ

- Методы кислотно-основного титрования (алкалиметрия и ацидиметия),
- Метод восстановительного титрования (редоксиметрия),
- Метод осаждения (гравиметрия),
- Комплексообразование (комплексометрия).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



Абсорбционная спектроскопия. Фотоколориметрия и спектрофотометрия.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Спектральный анализ - совокупность методов качественного и количественного определения состава веществ, основанный на исследовании спектров испускания, поглощения, люминесценции, отражения и рассеяния электромагнитного излучения

Задачи

- атомного спектрального анализа – определение элементного состава образца
- молекулярного спектрального анализа – определение молекулярного состава вещества

В основе спектрального анализа:

- Абсорбция – взаимодействие исследуемого вещества с внешним ЭМИ, приводящее к частичному поглощению последнего;
- Люминесценция – возбуждение частиц исследуемого вещества внешним излучением и последующее испускание квантов излучения с другой длиной волны;
- Самопроизвольная эмиссия (испускание) излучения анализируемым веществом, находящимся в состоянии плазмы: в пламени горелки, в электрическом разряде – дуговом, искровом или высокочастотном;
- Рассеяние падающего на образец электромагнитного излучения анализируемым веществом.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

- Методы анализа, основанные на:
 - явлении излучения электромагнитных волн предварительно возбужденными атомами, ионами или молекулами - **эмиссионный спектральный анализ**
 - На изучении спектра испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе – **атомно-эмиссионный метод**
 - анализе излучения вещества, которое предварительно возбуждают излучением мощных ламп, лазера - **люминесцентный (флуоресцентный)** метод (или спектроскопия люминесценции)
 - анализе излучения вещества, которое предварительно возбуждают в результате химической реакции – **хемилюминесцентный метод**
 - измерении интенсивности поглощения ЭМИ анализируемым веществом при неупругом взаимодействии (изменяется как внутреннее состояние анализируемых частиц, так и энергия/длина волны излучения) – **абсорбционный спектральный анализ**
 - поглощению излучения в видимой, ИК и УФ областях спектра молекулами определяемого компонента - **фотометрический анализ:**
 - Визуальная фотометрия, или колориметрический анализ
 - Спектрофотометрия
 - Фотоколориметрия – видимая область + ближний ИК и УФ
 - упругом взаимодействии ЭМИ с веществом (энергия волны остается неизменной, но меняется направление её распространения) – **рефрактометрические методы**

ОБЛАСТИ ЭМИ

Название участка ЭМИ	Диапазон, нм	Источник / характеристика
Диапазон γ -излучения	0,001...0,1	ЭМИ, испускаемое возбужденными ядрами атомов
Рентгеновский диапазон	$\sim 0,1$	Энергия электронных переходов во внутренних электронных оболочках атомов
УФ диапазон	180...400	энергетические переходы внешних электронов
Видимый диапазон	400...780	энергетические переходы внешних электронов
Ближняя ИК область	780...2 500	Переходы между колебательными уровнями энергии
Дальняя ИК область	2 500...50 000	Переходы между колебательными уровнями энергии
Микроволновый диапазон	50 мкм...1 см	Переходы между вращательными состояниями молекул
Диапазон радиоволн, используемых в ядерном парамагнитном резонансе (ЯПР)	~ 3 см	Переходы неспаренных электронов в магнитном поле
Диапазон радиоволн, используемых в ядерном магнитном резонансе (ЯМР)	0,6...10 м	Ядерные спины в магнитном поле

ОБЛАСТИ ЭМИ



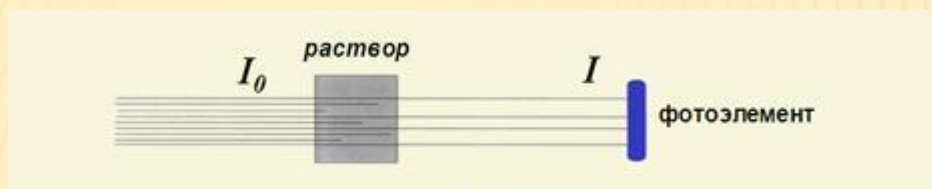
Цвет	Диапазон длин волн, нм	Диапазон частот, ТГц	Диапазон энергии фотонов, эВ
ИК (бл. ИК)	740-10 ⁶ (1000)		
Красный	625—740	480—405	1,68—1,98
Оранжевый	590—625	510—480	1,98—2,10
Жёлтый	565—590	530—510	2,10—2,19
Зелёный	500—565	600—530	2,19—2,48
Голубой	485—500	620—600	2,48—2,56
Синий	440—485	680—620	2,56—2,82
Фиолетовый	380—440	790—680	2,82—3,26
УФ	1-400		

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Область максимума поглощения лучей раствором, нм	Цвет поглощенной части спектра (светофильтр)	Кажущийся цвет раствора (дополнительный цвет)
400...450	фиолетовый	желто-зеленый
450...480	синий	желтый
480...490	зелено-синий	оранжевый
490...500	сине-зеленый	красный
500...560	зеленый	пурпурный
560...575	желто-зеленый	фиолетовый
575...590	желтый	синий
590...625.	оранжевый	зелено-синий
625...750	красный	сине-зеленый

ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$



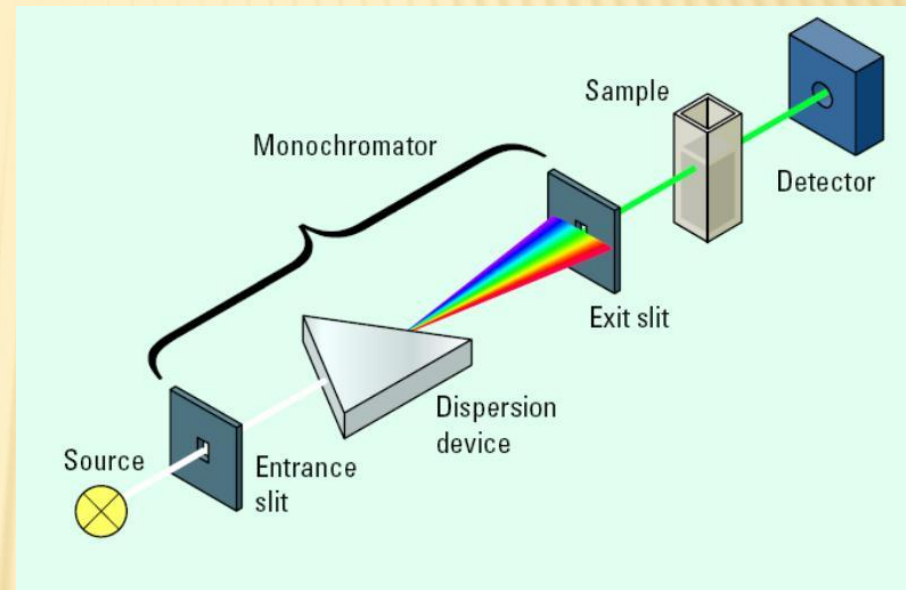
Показатель	Числовое выражение	Характеристика
Коэффициент пропускания (прозрачность)	$T = I/I_0$	Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор
Оптическая плотность (абсорбция)	$A = -\lg T$	Интенсивность окраски раствора
Закон Бугера-Ламберта-Бера (основной закон светопоглощения)	$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c}$ $I/I_0 = 10^{-\varepsilon l c}$ $A = \varepsilon l c$	Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества и толщине светопоглощающего слоя
Молярный коэффициент экстинкции	$\varepsilon = A / l c$	Оптическая плотность 1М раствора при толщине слоя 1 см
Закон аддитивности светопоглощения	$A = l \cdot \sum (\varepsilon_n c_n)$	Поглощение света каким-нибудь веществом не зависит от присутствия других веществ

ОГРАНИЧЕНИЯ И УСЛОВИЯ ПРИМЕНИМОСТИ ЗАКОНА БУГЕРА- ЛАМБЕРТА-БЕРА

Параметр среды	Требования
Характеристики светового луча	1. Монохромность $A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l c$ 2. Параллельность 3. Отсутствие рассеянного света
Показатель преломления среды	Более точное уравнение ЛББ имеет вид: $A = \epsilon \frac{n}{(n^2 + 2)^2} l c$ где n – показатель преломления
Температура	Постоянство
Раствор определяемого компонента	1. Наличие окраски 2. Стабильность 3. Отсутствие реакций гидролиза, полимеризации, окислительно-восстановительных процессов, диссоциации и пр.

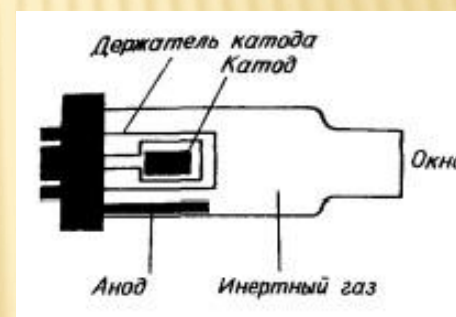
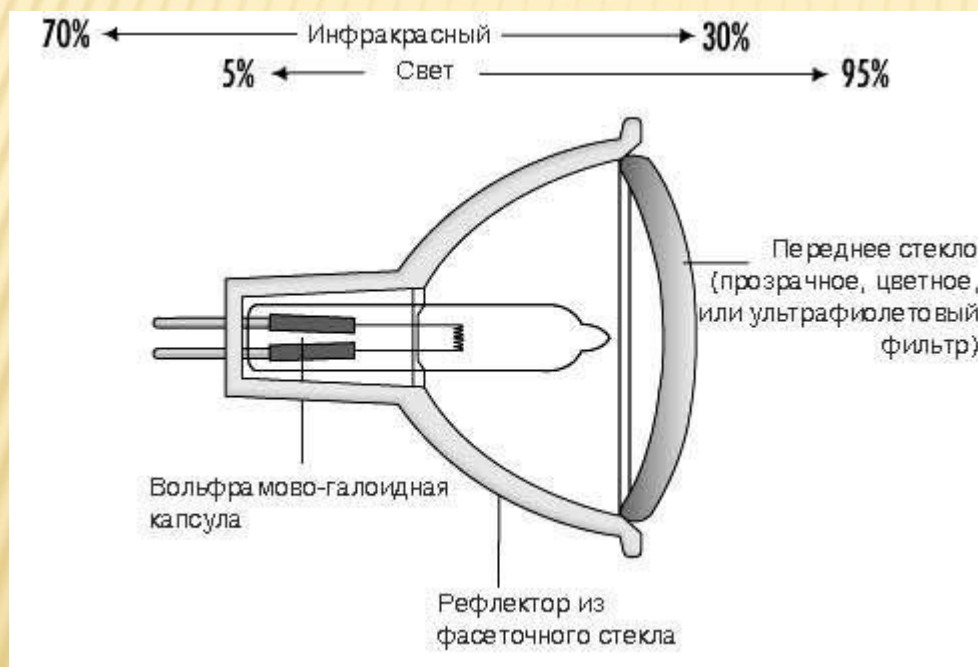
ОСНОВНЫЕ УЗЛЫ ПРИБОРОВ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

- Источник света
- Монохроматор
- Кювета с исследуемым веществом
- Рецептор (приемник света) – фотоэлемент
- Оптическая система
- Система для уравнивания интенсивности световых потоков



ИСТОЧНИК СВЕТА

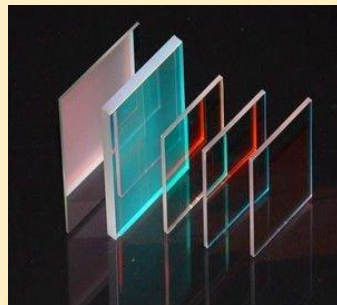
- Вольфрамовые лампы накаливания
- Газонаполненные лампы



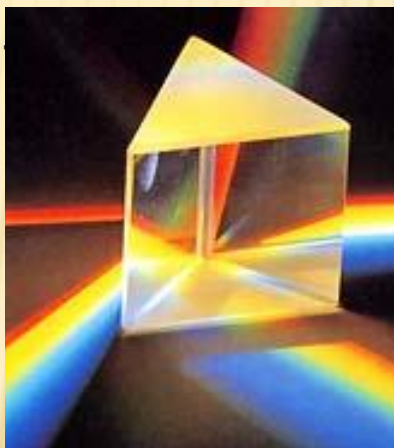
МОНОХРОМАТИЗАТОРЫ

□ Светофильтры:

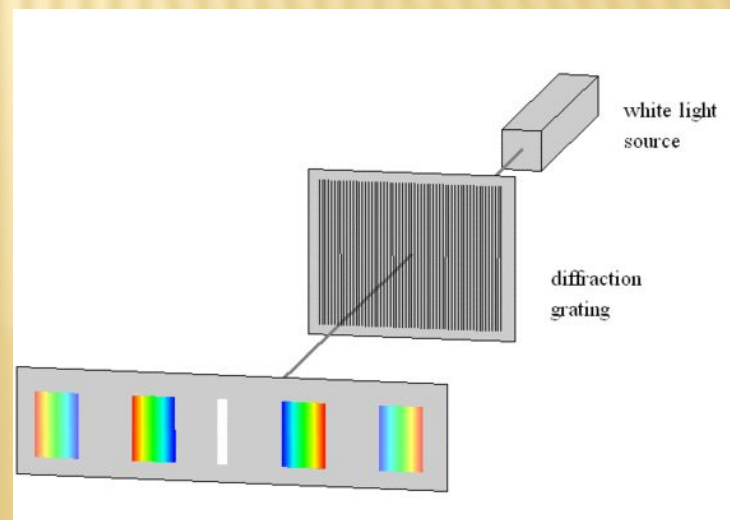
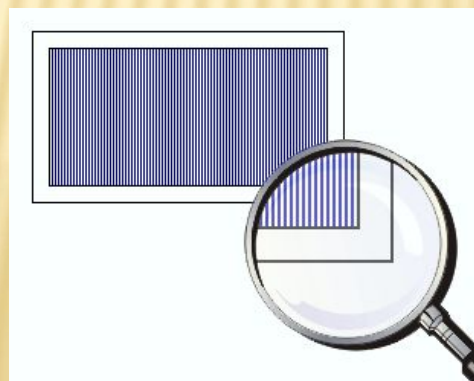
- Абсорбционные
- Интерференционные
- Интерференционно поляризационные



□ Призмы



□ Дифракционные решетки



КЮВЕТЫ



ПРИБОРЫ

□ Фотоэлектроколориметры (ФЭКи)

- Прибор с двумя фотоэлементами

- Назначение: измерения T или A растворов

- Диапазон измерений: видимая, УФ, ИК

- Монохроматизаторы: светофильтры, дифракционные решетки

- Спектрофотометры (СФ)

- Прибор с одним фотоэлементом.

- Однолучевые или двухлучевые

- Назначение: измерения T или A растворов. Запись спектра

- Диапазон измерений: видимая, видимая + УФ, ИК

- Приемники излучения: фотоэлементы различных типов

- Монохроматизаторы: призмы, дифракционные решетки

- Принцип работы: сравнение интенсивности потоков света,
прошедшего через растворитель и раствор

ОСНОВНЫЕ ОПЕРАЦИИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

1. Растворение пробы и перевод определяемого компонента в окрашенное соединение (фотометрическая реакция)
2. Выбор оптимальных условий для фотометрического определения:
 1. Участка спектра или длины волны
 2. Оптической плотности
 3. Толщины слоя
3. Определение оптической плотности анализируемого и стандартного растворов
4. Построение градуировочного графика и использование других приемов для определения интересующего компонента

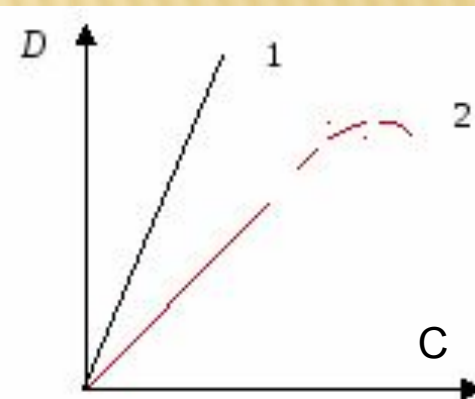
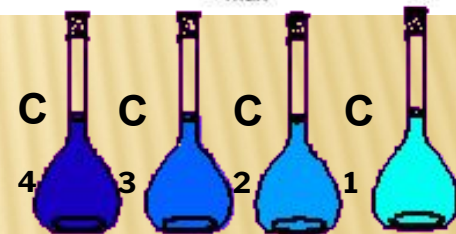
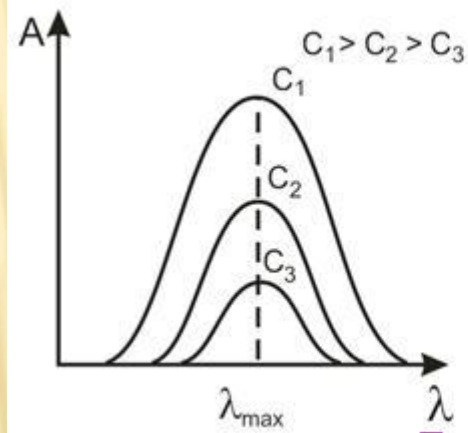
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ

- Метод градуировочного графика
- Метод молярного коэффициента поглощения
- Метод добавок
- Метод дифференциальной фотометрии

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АНАЛИЗА

- **Длина волны.** При определении в растворе одного светопоглощающего вещества аналитическую длину волны, как правило, выбирают на максимуме полосы поглощения. Если в спектре имеется несколько полос, выбор обычно останавливают на наиболее интенсивной, так как работа в области максимума светопоглощения обеспечивает наиболее высокую чувствительность определения. Выбор аналитической длины волны при наличии в растворе нескольких светопоглощающих веществ значительно сложнее.
- **Светопропускание (оптическая плотность)** – фотометрическое исследование растворов, имеющих $0,03 \geq A \geq 2,0$, характеризуется большими погрешностями. Эффективным приемом при анализе интенсивно окрашенных растворов является применение методов дифференциальной фотометрии.
- **Толщина светопроникающего слоя.** Уравнение Бугера – Ламберта – Бера показывает, что чем больше толщина слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. Однако с увеличением толщины слоя (длины оптического пути) возрастают потери на рассеяние света, особенно при работе с растворами. Кюветы с толщиной слоя большей, чем 5 см для фотометрии растворов обычно не применяются.
- **Чувствительность и точность метода.** Минимальную концентрацию, которую можно определить фотометрическим методом, обычно рассчитывают из соотношения: $c_{\min} = A_{\min} / (\epsilon \cdot l)$. Если для ориентировочных расчетов принять, что $A_{\min} = 0,01$, $l = 1 \text{ см}$ и $\epsilon = 10^3$, то : $c_{\min} = 0,01/1 \cdot 10^3 = 10^{-5}$ моль/л.

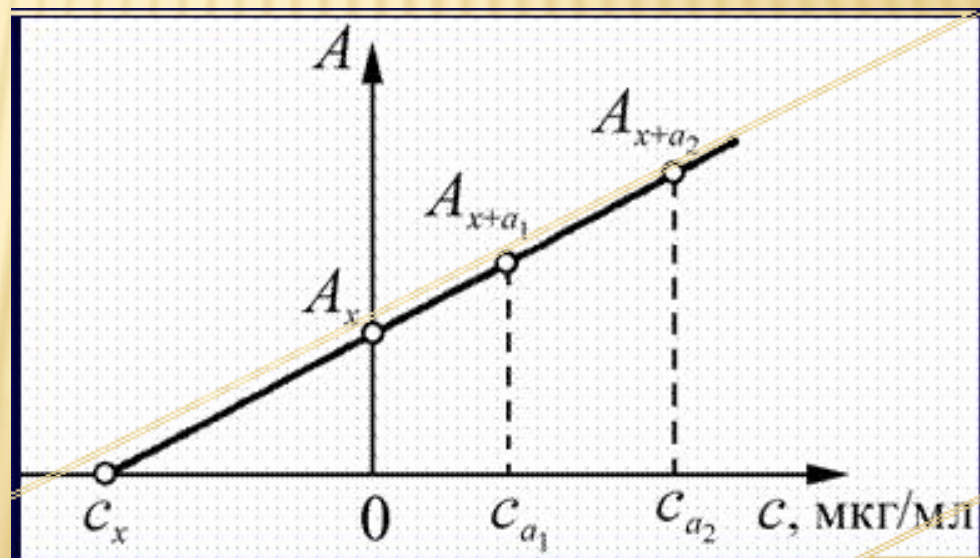
Это не минимальная концентрация фотометрического метода, так как ϵ может быть больше, однако значение $\epsilon = 10^3$ свойственно многим цветным соединениям, и, таким образом, оно в какой-то степени характеризует метод. Точность фотометрических методов зависит от индивидуальных особенностей фотометрической реакции, характеристик применяемого прибора и других факторов. Обычно она составляет примерно 1 – 2% (относительных).



МЕТОД ДОБАВОК

- Метод добавок.** Применяют для анализа растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации c_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($c_{ст}$) и вновь определяют оптическую плотность $A_{x+ст}$. Концентрацию анализируемого раствора находят по формуле:

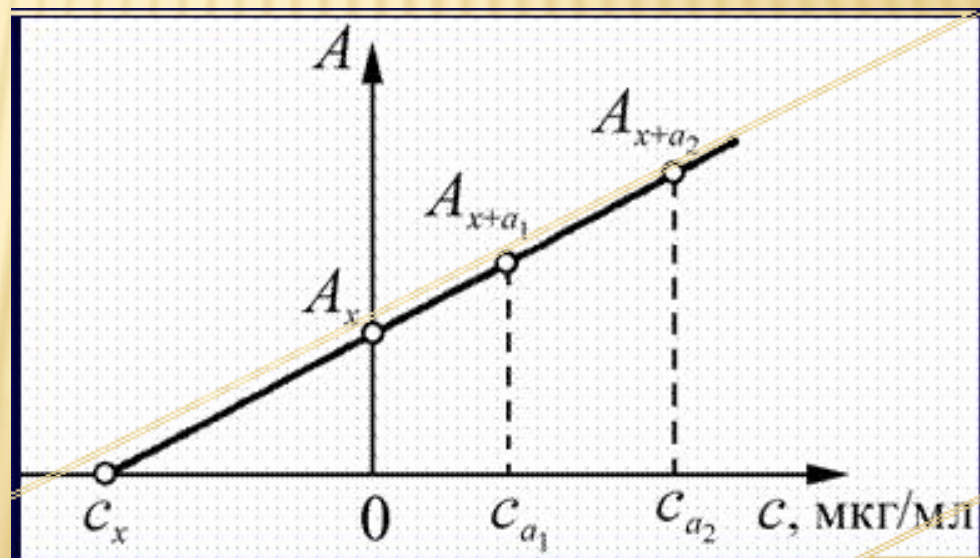
$$c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$



МЕТОД ДОБАВОК

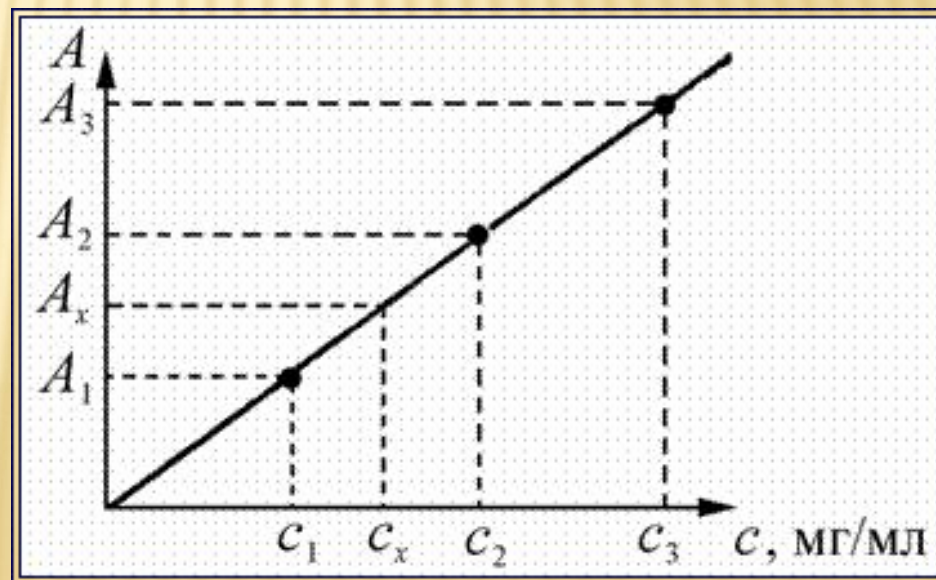
- Метод добавок.** Применяют для анализа растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации c_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($c_{ст}$) и вновь определяют оптическую плотность $A_{x+ст}$. Концентрацию анализируемого раствора находят по формуле:

$$c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$



МЕТОД ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

- **Метод градуировочного графика.** Измеряют A_1, A_2, \dots, A_n стандартных растворов различной концентрации. Из полученных данных строят график зависимости $A = f(c)$. Измеряют A_x анализируемого раствора, наносят это значение на график и находят значение c_x , соответствующее A_x . Метод наиболее удобен для серийных определений. При отклонении зависимости от линейной число точек на графике должно быть увеличено. Основные ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния так называемых третьих компонентов, т.е. компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат влияют.



МЕТОД МОЛЯРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ

- **Метод молярного коэффициента поглощения.** Определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов ($A_{ст}$), для каждого раствора рассчитывают $\varepsilon = A_{ст}/(lc_{ст})$ и полученное значение ε усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора (A_x) и рассчитывают концентрацию c_x по формуле: $c_x = A_x / (\varepsilon l)$.



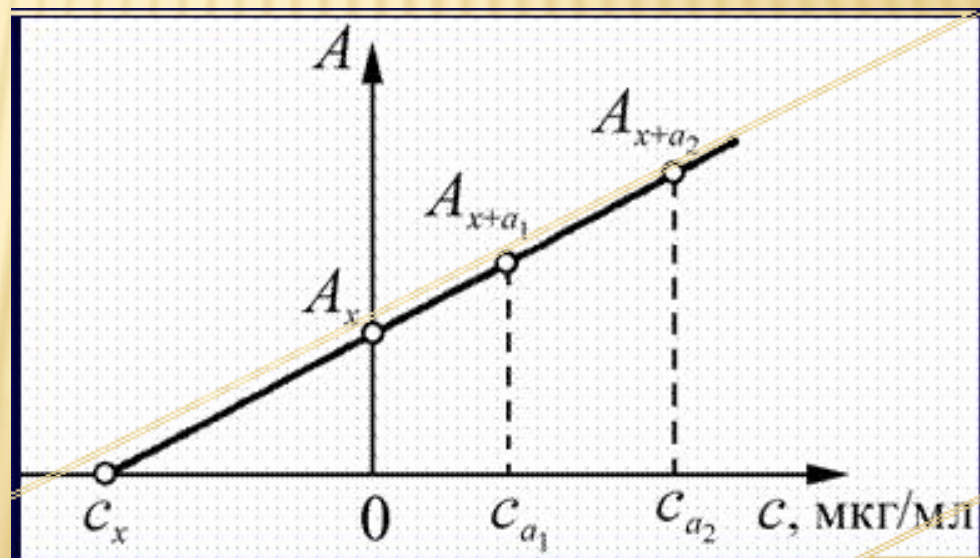
$$\varepsilon = A_{ст} / lc_{ст}$$

$$c_x = A_x / \varepsilon l$$

МЕТОД ДОБАВОК

- Метод добавок.** Применяют для анализа растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации c_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($c_{ст}$) и вновь определяют оптическую плотность $A_{x+ст}$. Концентрацию анализируемого раствора находят по формуле:

$$c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$



МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ФОТОМЕТРИИ

- Метод дифференциальной фотометрии.** Оптические плотности исследуемого и стандартных растворов измеряют не по отношению к чистому растворителю с нулевым светопоглощением, а по отношению к окрашенному раствору определяемого вещества с концентрацией c_0 («нулевой» раствор), близкой к концентрации исследуемого раствора.

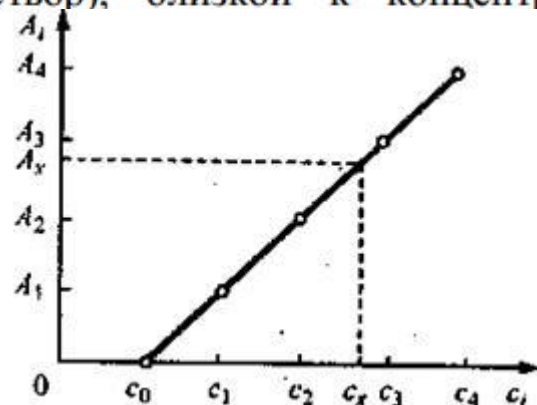
$c_x = c_0 + FA_x'$, где F – фактор пересчета

$$F = \frac{c_{ст} - c_0}{A_{ст}'} = \frac{\Delta c}{A_{ст}'}$$

A_x' , $A_{ст}'$ - относительные оптические плотности исследуемого и стандартных растворов;

$c_{ст}$ – концентрация стандартного раствора

Метод применяется для повышения точности анализа при определении больших количеств веществ.

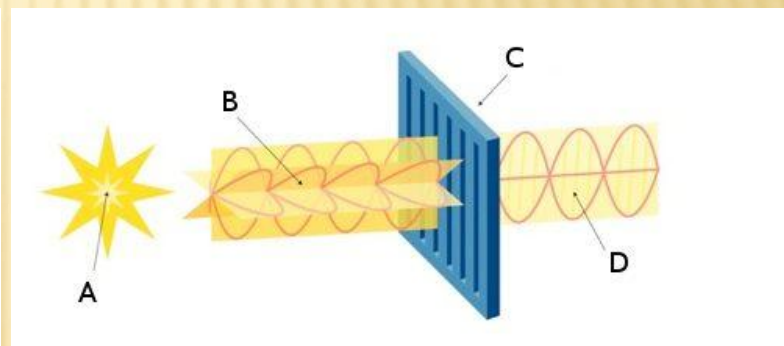
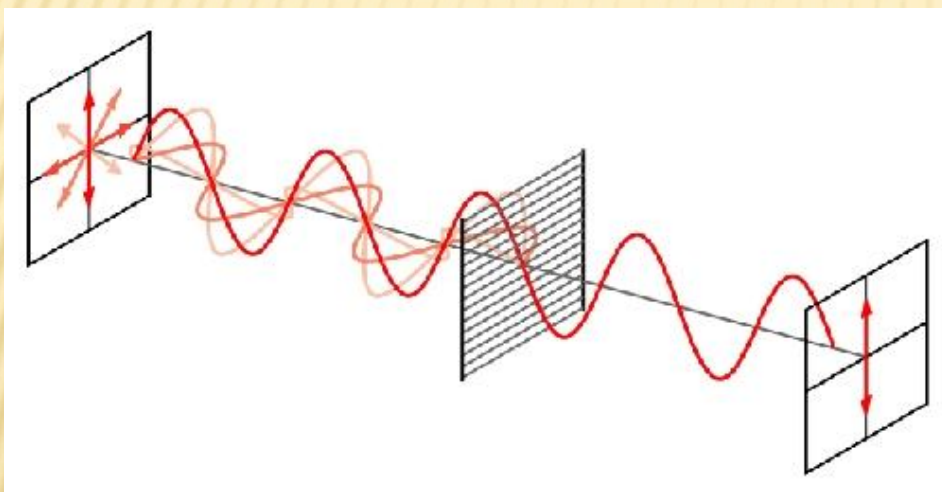


ИСТОЧНИКИ ОШИБОЙ И МЕТОДЫ ИХ ИСПРАВЛЕНИЯ

- В некоторых случаях окрашенные соединения диссоциируют, полимеризуются, взаимодействуют с растворителем, отсюда изменение светопоглощения растворов. Если вдруг при анализе не получается прямая линия калибровочного графика, то необходимо проверить условия фотометрирования, концентрацию раствора.
- Необходимо строго соблюдать рН.
- Использовать только свежеприготовленные растворы, ограничивая по возможности их контакт с кислородом воздуха.
- Проводить маскировку мешающих примесей (окисление, комплексообразование, экстрагирование). Можно также проводить определение при таких λ , при которых мешающие вещества не поглощают свет.
- Ошибка определения будет тем меньше, чем:
 - больше концентрация раствора сравнения (его относительная оптическая плотность, измеренная по отношению к растворителю должна быть больше 0,4343);
 - меньше оптическая плотность неизвестного раствора, измеренная относительно раствора сравнения (концентрации неизвестного раствора и раствора сравнения равны);
 - длиннее используемые кюветы;
 - выше концентрация неизвестного раствора;
 - круче наклон калибровочной кривой, т.е. выше коэффициент погашения окрашенного соединения.

ПОЛЯРИМЕТРИЯ

- Поляриметрический метод анализа основан на способности оптически активных веществ отклонять плоскость поляризации при прохождении через них пучка плоскополяризованного света

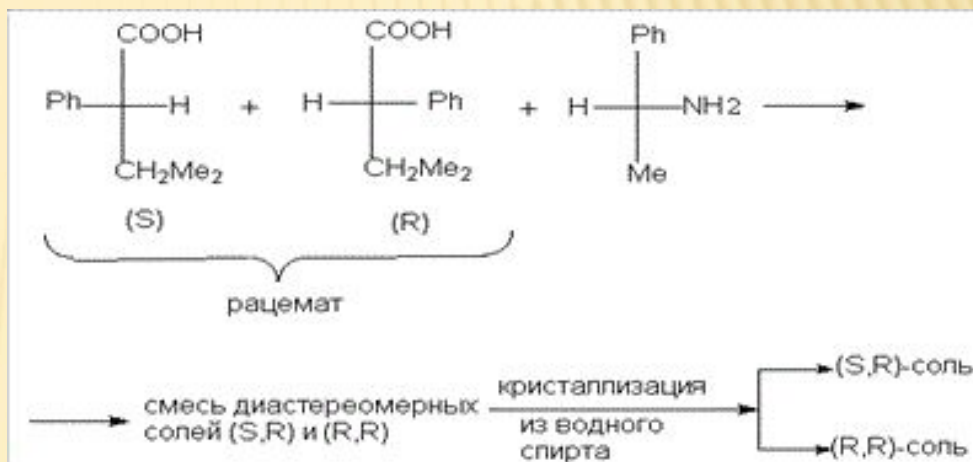
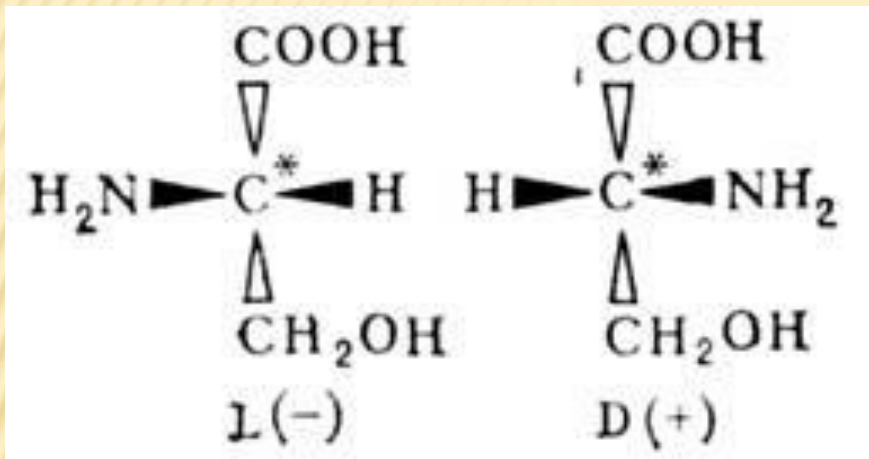


- Такой способностью обладают органические вещества, в молекулу которых входит один или несколько асимметричных атомов углерода .

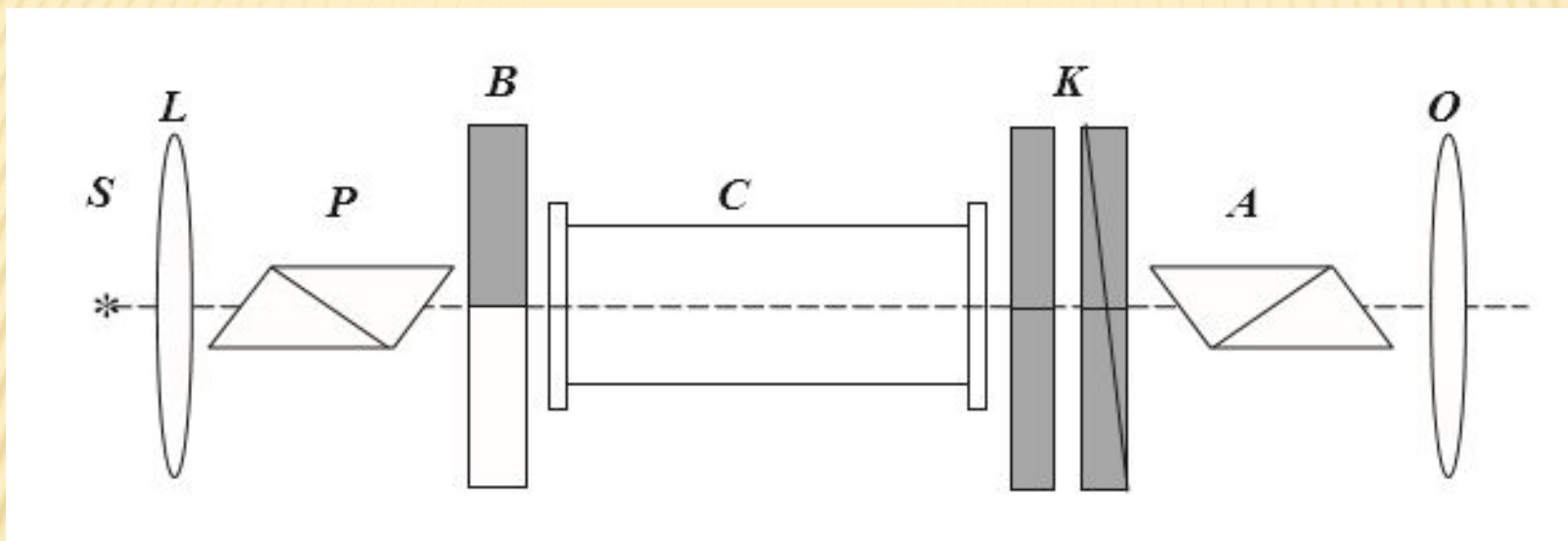
ЯВЛЕНИЕ ВРАЩЕНИЯ ПЛОСКОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ



ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОЕ ВЕЩЕСТВО



ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛЯРИМЕТРА



S – источник света

P – поляризатор

C – кювета с исследуемым в-вом

A – анализатор

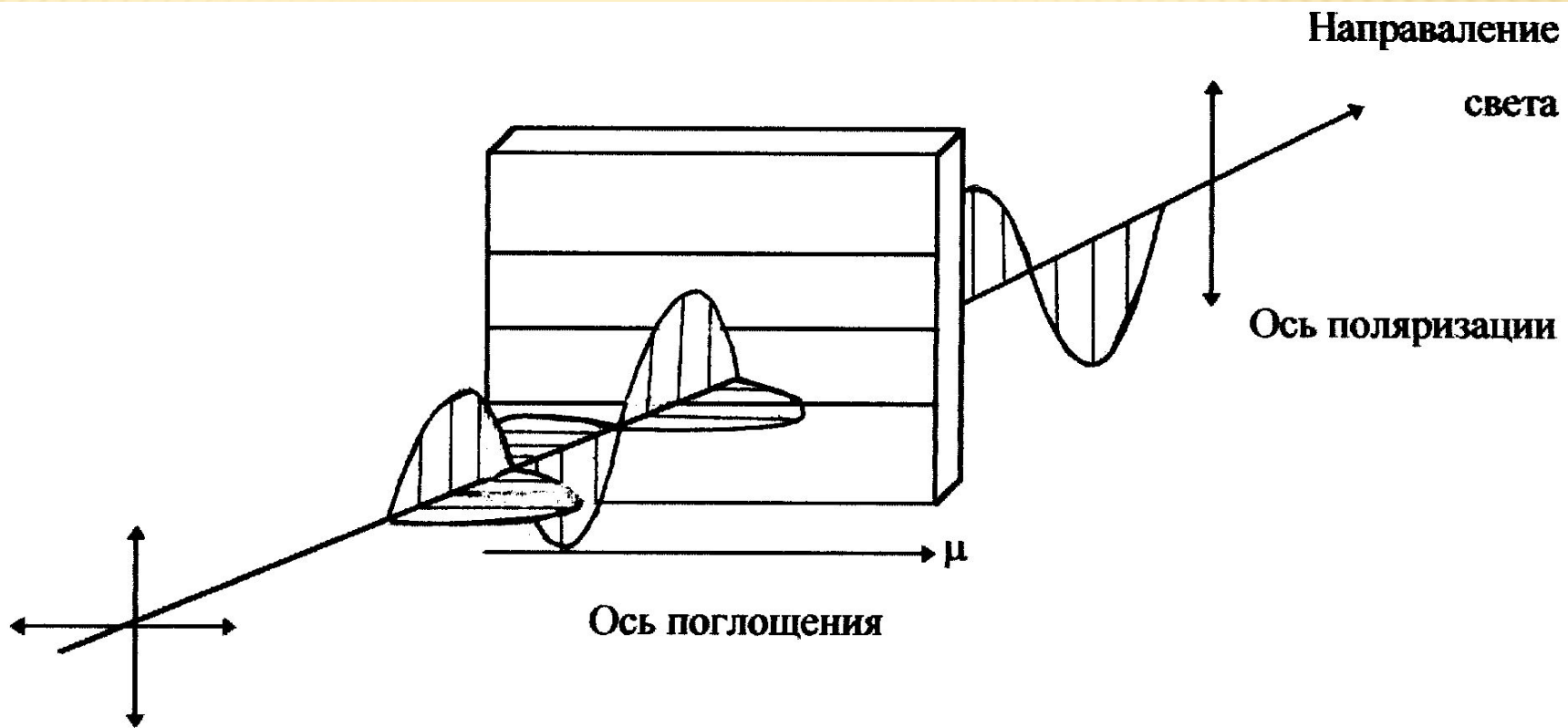
L - собирающая линза

B – полутеневая пластина

K – компенсатор

O - объектив

ПОЛЯРИЗАТОР



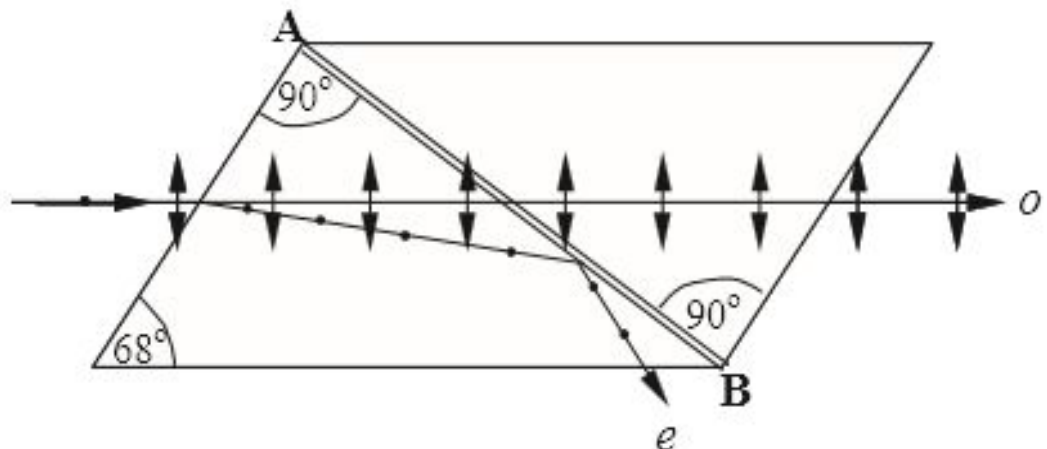
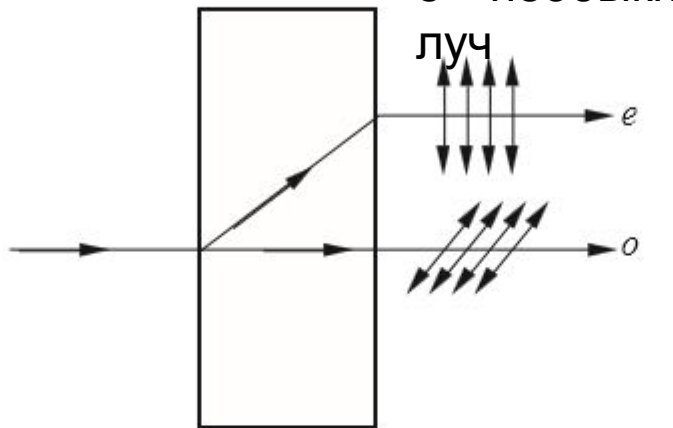
Натуральный свет

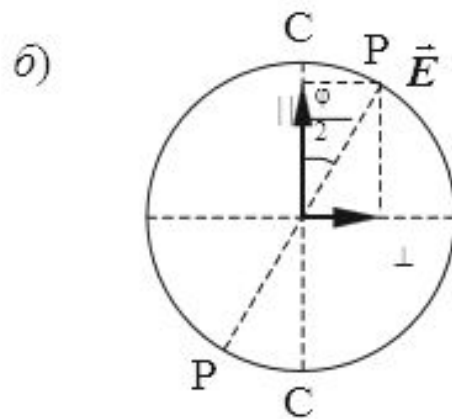
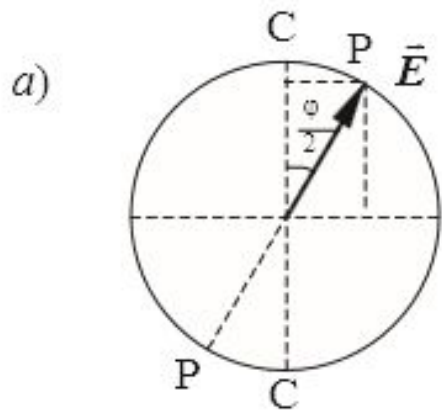
Фиг. 1

АНАЛИЗАТОР И ПОЛЯРИЗАТОР

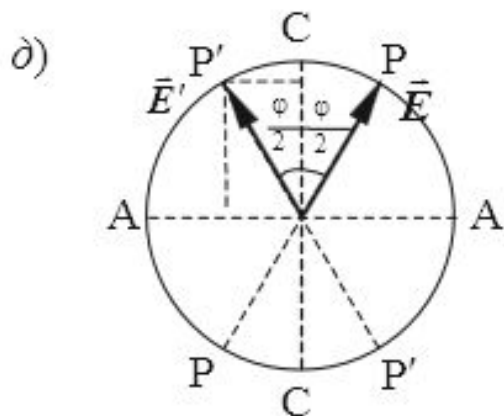
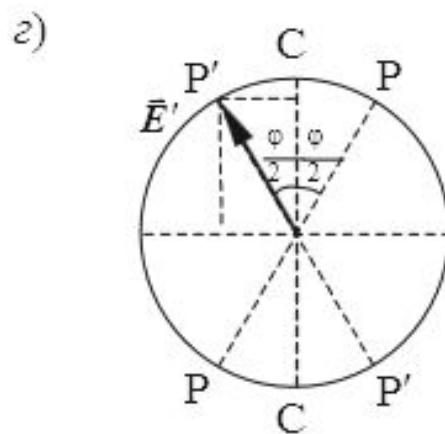
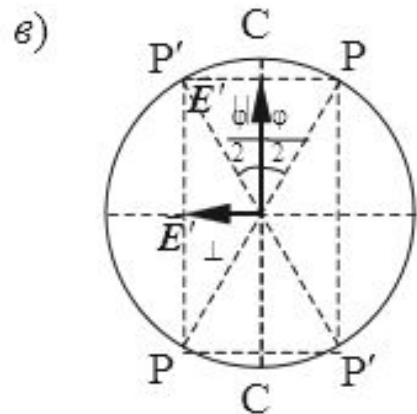
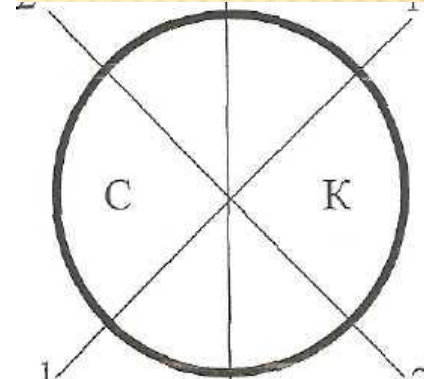
призма Николя представляет собой призму, вырезанную из кристалла исландского шпата по плоскости спайности. Длина продольных ребер призмы в 3,65 раза больше длины ребер основания. Основания кристалла отшлифовываются таким образом, чтобы они составляли с боковыми ребрами угол 68° вместо 71° у естественного кристалла. После этого кристалл распиливается по диагональной плоскости, которая перпендикулярна боковым граням кристалла. Обе половины полируются и склеиваются вдоль линии **АВ** канадским бальзамом (смолистое прозрачное вещество с $n = 1,55$).

о – обыкновенный луч
е – необыкновенный



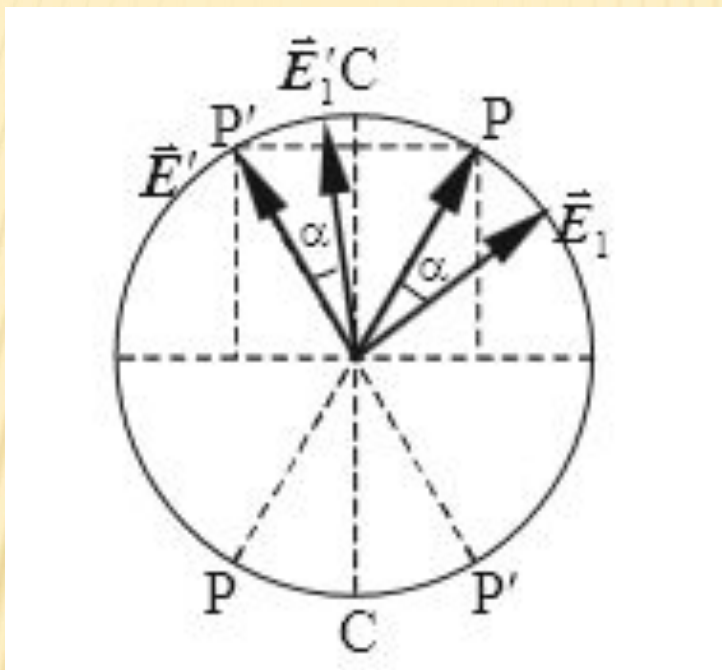


ПОЛУТЕНЕВ
АЯ
ПЛАСТИНКА

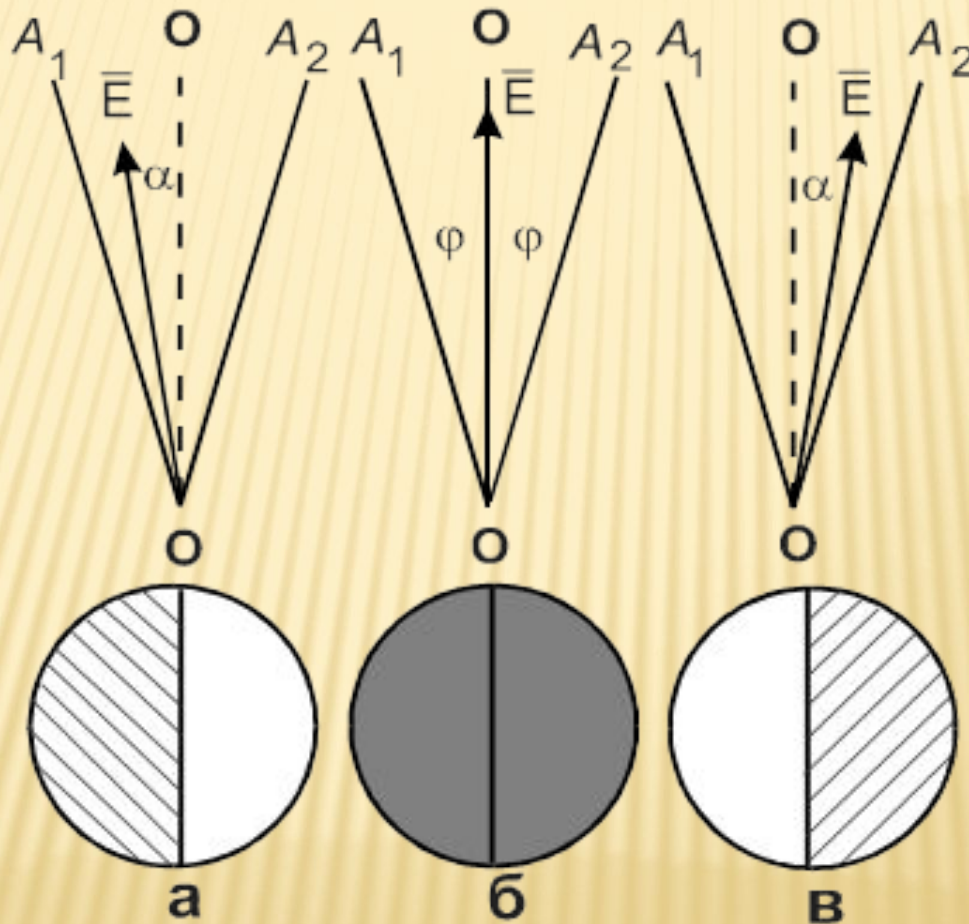


ПРЕОБРАЗОВАНИЕ
ПЛОСКОПОЛЯРИЗОВАННОГО
ЛУЧА ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ
ЧЕРЕЗ ПОЛУТЕНЕВУЮ
ПЛАСТИНКУ

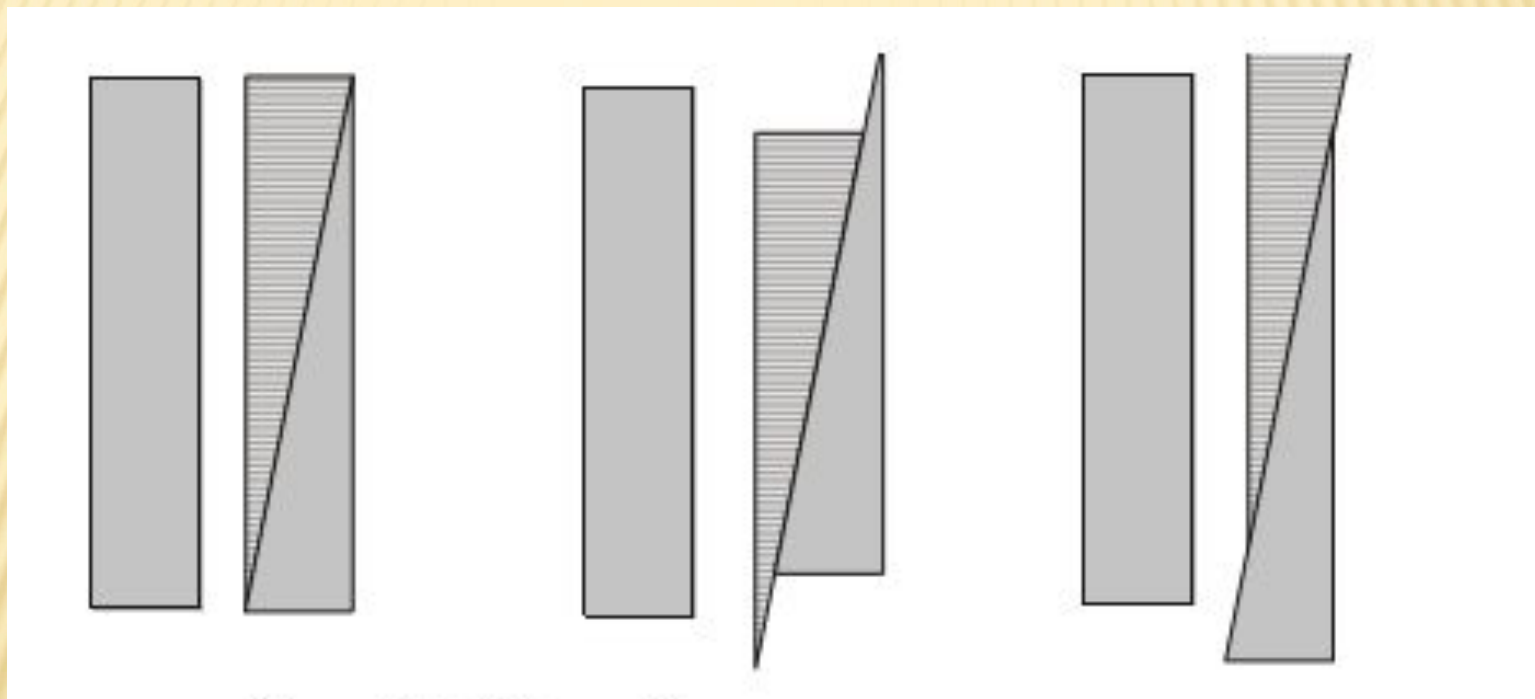
ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ОСВЕЩЕННОСТИ ДВУХ ПОЛОВИН ЗРЕНИЯ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ СВЕТА ЧЕРЕЗ ПРАВОВРАЩАЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО



**Нарушение равенства
освещенностей полей зрения
полутеневого поляриметра при
повороте плоскости поляризации на
угол α**



УСТРОЙСТВО КОМПЕНСАТОРА



**Нет раствора
левоповорачивающий**

**правовращающий
раствор**

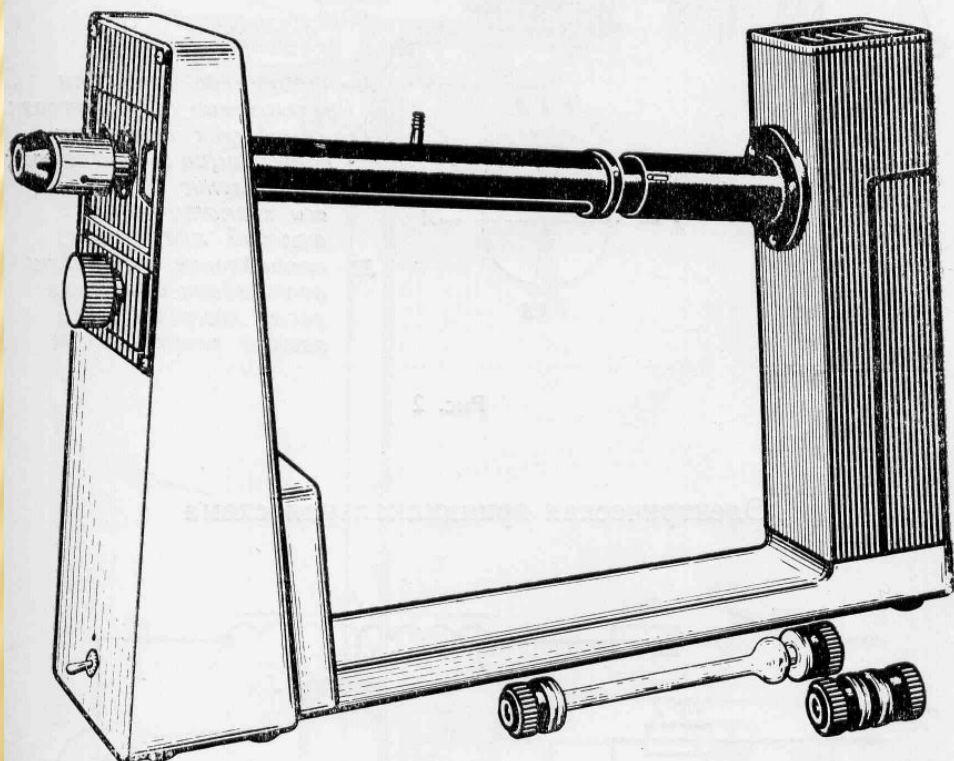
раствор

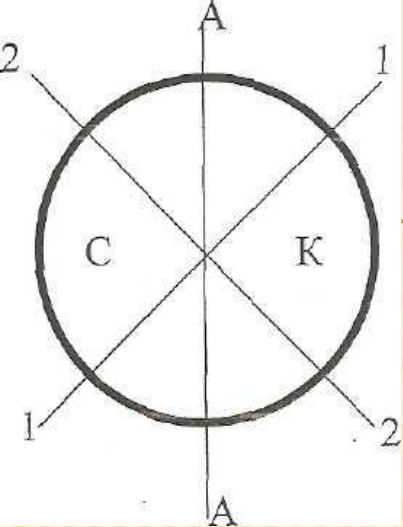


- 1 — источник света,
- 2 — неполяризованный свет,
- 3 — поляризатор,
- 4 — поляризованный свет,
- 5 — кювета с раствором вещества,
- 6 — оптическое вращение 30° ,
- 7 — анализатор,
- 8 — наблюдатель

ОБЩИЙ ВИД ПОЛЯРИМЕТРА

Общий вид поляриметра





На пластинку падает плоскополяризованный свет с плоскостью колебаний 1-1. \

Через стеклянную часть пластинки свет пройдет, не изменяя ориентации плоскости колебаний, а через кварцевую пластинку он выйдет с новой плоскостью колебаний 2-2, так как кварц оптически активное вещество.

Если затем пропустить оба луча через анализатор, у которого плоскость колебаний совпадает, например, с плоскостью 2-2, то луч левой половины поля зрения С будет погашен, и поле в этой половине будет темным, тогда как часть света правой половины будет пропущена анализатором, и поле этой половины останется светлым (рис. а),

Если перпендикулярна 2-2, то наблюдается обратная картина освещенности поля зрения (рис. в).

«Нулевая точка» (Рис. б).

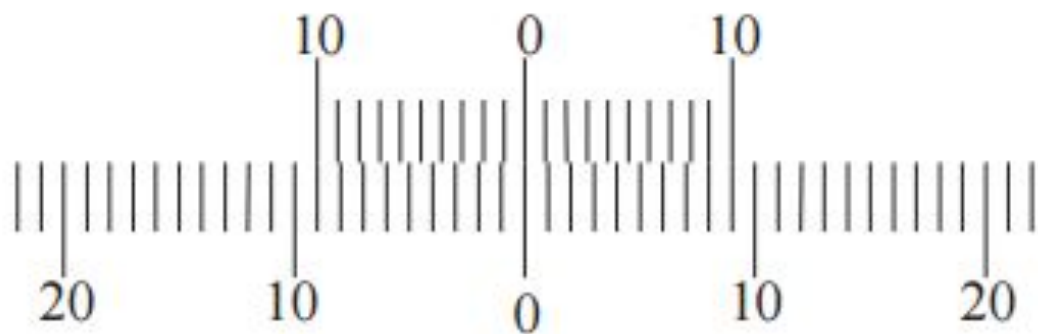


а

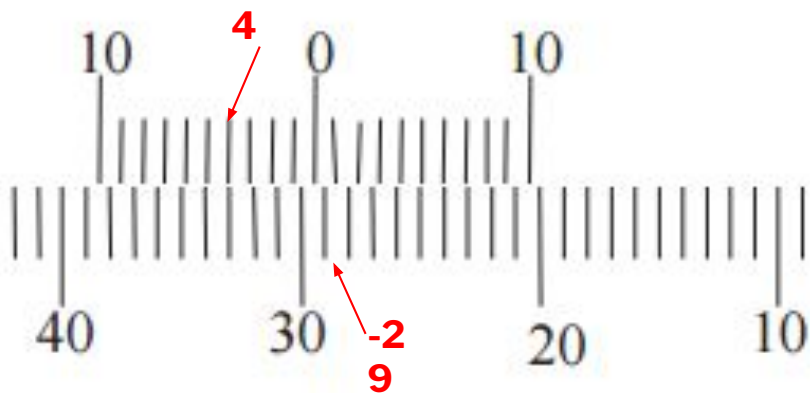
б

в

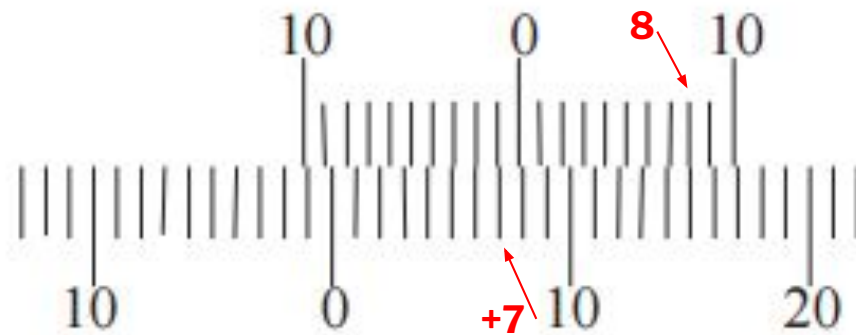
РАБОТА СО ШКАЛОЙ НОНИУСА



Вид измерительной шкалы в положении 0°



Минус $29,4$
°



$+7,8$
°

$$\alpha = [\alpha_0] \cdot C \cdot \ell$$

где ℓ - толщина слоя оптически активного вещества;

C - концентрация раствора;

$[\alpha_0]$ - удельное вращение, величина которого зависит от химической природы растворенного вещества, растворителя, от температуры и от длины волны света ($[\alpha_0] \sim \frac{1}{\lambda^2}$). Удельное вращение сахара равно 0.665 (град*м²/кг).

Метод определения концентрации оптически активного вещества в растворе, основанный на зависимости угла поворота плоскости поляризации света от концентрации вещества называется *поляризацией*.

$$C = \frac{\alpha}{[\alpha_0] \cdot \ell}$$

Величина α_0 называется удельным вращением. Эта величина характеризует вращательную способность вещества. Удельное вращение численно равно углу поворота плоскости поляризации света слоем оптически активного вещества единичной толщины (1 дм) и единичной концентрации (г/см³).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ И РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ▣ **Аналитическая химия. Проблемы и подходы.** В 2 т: пер. с англ. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004
- ▣ **Аналитическая химия и физико-химические методы анализа.** В 2 т. / Под ред. А.А. Ищенко. – М. Издательский центр «Академия», 2010
- ▣ **Основы аналитической химии.** В 2 кн. Кн.2 / Ю.А. Золотов. - М.: Высшая школа, 2004

СПРАВОЧНАЯ ЛИТЕРАТУРЫ
