

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.
ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ.**

- **Аналитическая химия – это наука о способах идентификации химических соединений, о принципах и методах определения химического состава веществ и их структуры.**
- **Она является научной основой химического анализа.**

- **Химический анализ** – это получение опытным путем данных о составе и свойствах объектов.
- **Аналитические химические реакции** - при которых возникает аналитический эффект.

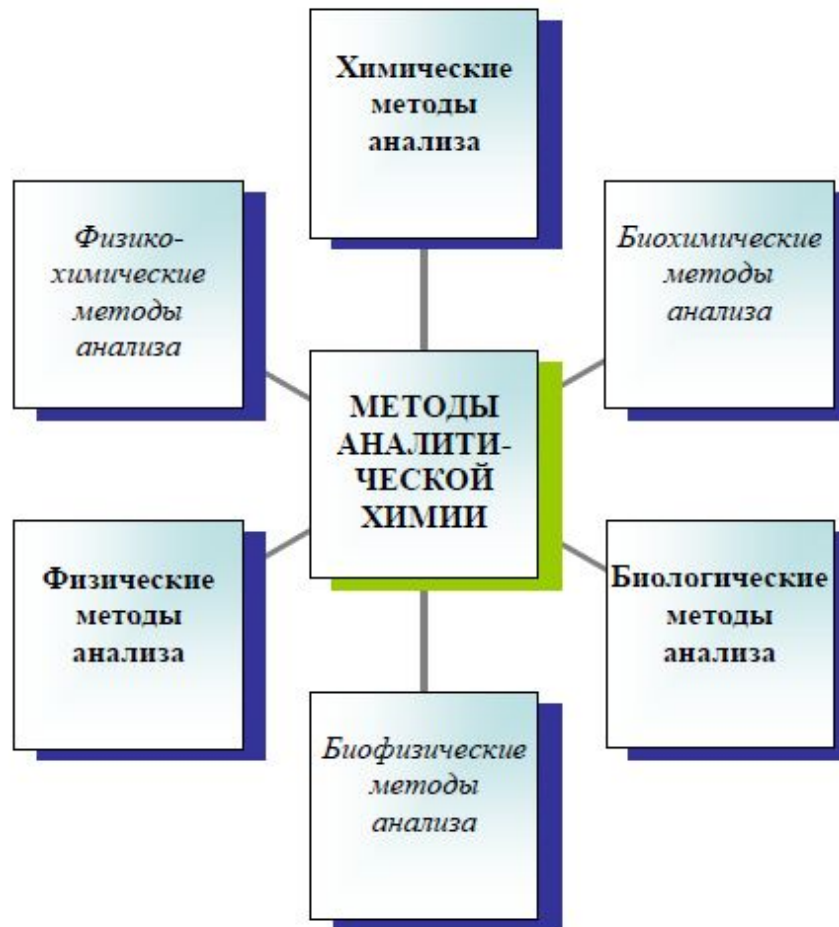
- **Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач разделяют на качественный, количественный, структурный и системный.**
- **В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают элементный, молекулярный, изотопный и фазовый .**

- **Аналитический сигнал** - любое свойство вещества, которое можно использовать для установления качественного или количественного состава объекта.
- Все методы аналитической химии основаны на **получении и измерении аналитического сигнала (АС)**.

Получение аналитического сигнала

- химические реакции (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования);
- различные процессы (осаждение, растворение, экстракция);
- различные свойства (химические, физические, биологические).

Классификация по принципу получения аналитического сигнала



1. **Химические методы анализа** - использование химических реакций. Наблюдают аналитический эффект или измеряют аналитический сигнал.
2. **Физические методы анализа** - измерение физических свойств веществ, зависящих от химического состава.

Химические реакции либо совсем не проводят, либо они играют вспомогательную роль. Основной упор делают на измерение АС.

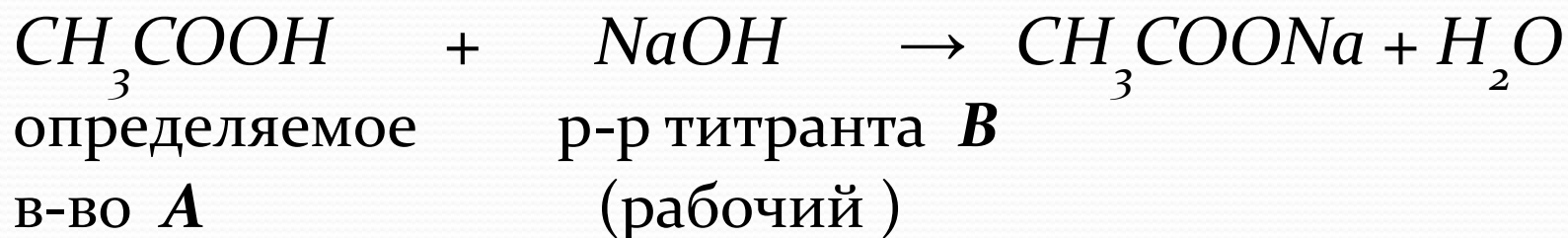
3. **Биологические методы анализа** - измерение интенсивности развития микроорганизмов в зависимости от количества анализируемого вещества – аминокислоты, фермента, витамина и т. п.

Об интенсивности роста судят по числу выросших колоний или их диаметру.

Группы комбинированных (переходных) методов анализа

1. **Физико-химические методы анализа** основаны на измерении физических свойств веществ, которые появляются или изменяются в результате химических реакций.
2. **Биофизические методы анализа**- интенсивность роста колоний микроорганизмов зависит от интенсивности помутнения среды (нефелометрия).
3. **Биохимические методы анализа** - интенсивность роста колоний микроорганизмов определяют по количеству образовавшейся молочной кислоты (титриметрический), высушенной массе выросших микроорганизмов (гравиметрический).

- К группе химических методов относят классические (давно известные и хорошо изученные) методы – гравиметрию, титриметрию, газовольюмометрический анализ, кинетические и др. методы.
- В качестве аналитического сигнала измеряют массу или объем.



- **Титриметрический анализ основан на точном измерении объема стандартного раствора реагента (титранта), израсходованного на реакцию с определяемым веществом.**
- Титранты (растворы с точно известной концентрацией) делятся на первичные и вторичные стандарты.

- **Первичный стандарт** – стандартный раствор, приготовленный по точной навеске.

Требования:

1. Вещество д.б. химически чистым (ч.д.а.)
2. состав, точно соответствующий химической формуле,
3. устойчив на воздухе ,
4. иметь возможно большую молярную массу эквивалента,
5. доступность,
6. легко очищаться от примесей.

- **Вторичные стандарты**
(стандартизированные растворы) – стандартный раствор, характеристики которого установлены по первичному стандарту.
- **Стандартизация раствора титранта** - установление его точной концентрации (относительная погрешность + 0,1%).

- **Титрование** – процесс постепенного прибавления небольших количеств титранта ***B*** к определяемому веществу ***A*** до момента, когда вещества прореагируют между собой в эквивалентных количествах (**ТЭ**), т. е. в строгом соответствии со стехиометрией реакции.

В таком случае справедлив **закон эквивалентов**, составляющий основу расчетов в титриметрии:

$$n(A) = n(B)$$

- **Точка эквивалентности (ТЭ)** – момент, когда определяемое вещество полностью прореагировало с раствором титранта (понятие теоретическое).
- **Конечная точка титрования (КТТ)**- момент изменения физического свойства (окраски) титруемого раствора, связанный с эквивалентностью. Чаще всего фиксируется индикаторным или инструментальным способом (понятие практическое).

- **Конечную точку титрования (КТТ)**- фиксируют визуально по изменению окраски титруемого раствора или индикатора, который добавляют в ходе реакции, или устанавливают по излому или скачку на кривой титрования.

К химической реакции титрования предъявляются следующие требования:

- 1) строгая стехиометричность,
- 2) отсутствие побочных реакций;
- 3) высокая скорость;
- 4) практическая необратимость;
- 5) наличие подходящего индикатора или другого способа фиксирования ТЭ.

В титриметрии используют мерную посуду:

- мерные колбы – для приготовления растворов;
- пипетки – для отмеривания определенного объема раствора
- бюретки – для измерения объема титранта.



Эквивалент - реальная или условная частица вещества, которая в данной кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в данной реакции окисления-восстановления – одному электрону.

Дробь, показывающую, какая часть молекулы или иона является эквивалентом, называют **фактором эквивалентности** $f_{\text{экв}}(A) = 1/z$.

Его рассчитывают на основе стехиометрии реакции.

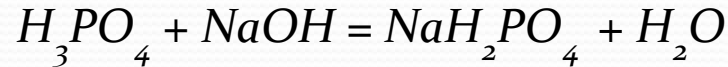
Молярная масса эквивалента вещества А:

$M(1/z A)$ – масса одного моля эквивалента вещества А

$$M(1/z A) = 1/z M(A)$$

$f_{\text{экв}}(A) - 1/z$ - фактор эквивалентности вещества А

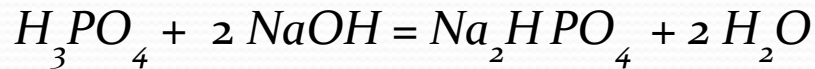
1) В реакциях кислотно-основного взаимодействия:



каждый моль ортофосфорной кислоты отдает один моль ионов H^+ , т.е.

одному иону водорода эквивалентна одна условная единица H_3PO_4 т.е. Z

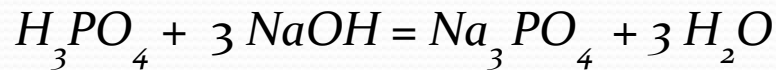
$$= 1, f_{\text{экв}}(H_3PO_4) = 1$$



один моль кислоты соответствует уже двум ионам H^+ , т.е. одному иону

водорода эквивалентна $1/2$ условных единиц H_3PO_4 ,

$$\text{т.е. } z = 2, f_{\text{экв}}(H_3PO_4) = 1/2$$

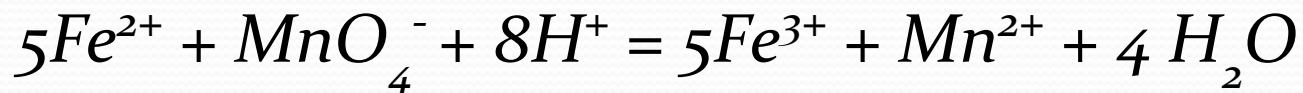


1 моль ортофосфорной кислоты соответствует трем ионам H^+ , т.е. одному

иону водорода эквивалентна $1/3$ условных единиц H_3PO_4 , т.е. $z = 3, f_{\text{экв}}$

$$(H_3PO_4) = 1/3.$$

2) В реакциях окисления-восстановления:



одному электрону в данной реакции эквивалентна 1/5 доля условной единицы реагирующего вещества



т.е. $f_{\text{экв}}(KMnO_4) = 1/5$.

Титр вещества Т по определяемому веществу Х – $T_{T/X}$, г/мл - это число граммов компонента Х, эквивалентное в данной реакции числу граммов компонента Т, содержащемуся в 1 мл раствора.

Например, $T_{NaOH/HCl} = 0.0034$ г/мл означает:
1мл *NaOH* эквивалентен 0,0034 г *HCl* .

$$T(T/X) = \frac{T(T) \cdot M^{(1/zX)}}{M^{(1/zT)}} = \frac{C^{(1/zT)} \cdot M^{(1/zX)}}{1000}$$

Где: $T(T)$ –титр титранта, г/см³; г/мл;

$M^{(1/z X)}$ –молярная масса эквивалента определяемого вещества, г/моль;

$M^{(1/z T)}$ –молярная масса эквивалента титранта, г/моль;

- **Титр** вещества $T(A)$, г/см³ (г/мл) - массовая концентрация, показывающая, сколько граммов растворенного вещества A содержится в 1 см³ (мл) раствора:

$$T(A) = \frac{m(A)}{1000 \cdot V_{p-pa}} = \frac{C(^{1/z}A) \cdot M(^{1/z}A)}{1000} = \frac{C(A) \cdot M(A)}{1000}.$$

- **Молярная концентрация** вещества A в растворе $C(A)$, (моль/дм³ ; моль/л) показывает число молей вещества A , содержащегося в 1 дм³ (л) раствора:

$$C(A) = \frac{n(A)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{m(A)}{M(A) \cdot V_{\text{р-ра}}}$$

где $n(A)$ – количество вещества A , моль;

$m(A)$ – масса вещества A , г;

$M(A)$ – молярная масса вещества A , г/моль;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора вещества A , дм³ (л).

- **Нормальная концентрация, т.е. молярная концентрация эквивалента вещества А**

$C[f_{\text{ЭКВ}}(A)A]$ или $C(^{1/z}A)$, (моль-ЭКВ/л) – число молей эквивалента вещества А, содержащегося в 1 дм³ (л) раствора:

$$C(^{1/z}A) = \frac{n(^{1/z}A)}{V_{\text{р-ра}}(A)} = \frac{m(A)}{M(^{1/z}A) \cdot V_{\text{р-ра}}(A)}$$

Где:

$n(^{1/z}A)$ – количество вещества эквивалента А, в V дм³ (л) раствора, моль

$M(^{1/z}A)$ – молярная масса эквивалента вещества А, г/моль

$^{1/z}$ – фактор эквивалентности.

Характеристики стандартного раствора :

Нормальная концентрация, т.е. молярная концентрация эквивалента

$C[f_{\text{ЭКВ}}(A)A]$ или $C(1/z A)$, – число молей эквивалентов вещества A , которое содержится в одном литре раствора (моль-экв/л).

2) **Титр** раствора – масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре (или в одном миллилитре) раствора (г/см³ или г/мл).

3) **Титр вещества В по определяемому веществу А** – $T_{B/A}$, г/мл - число граммов компонента A , эквивалентное в данной реакции числу граммов компонента B , содержащемуся в 1 мл раствора.

Например, $T_{NaOH/HCl} = 0.0034$ г/мл означает: 1мл $NaOH$ эквивалентен 0,0034 г HCl .

4) **Поправочный коэффициент K** – число, выражающее отношение действительной (практической) концентрации раствора к заданной (теоретической) концентрации.

Методы титрования в аналитической химии

Прямое титрование

Непосредственное прибавление титранта R к раствору пробы.



В точке эквивалентности $n^{(1/z X)} = n^{(1/z R)}$,

где $n^{(1/z X)}$ и $n^{(1/z R)}$ – количества молей эквивалентов X и R;

$1/z$ – факторы эквивалентности.

Обратное титрование

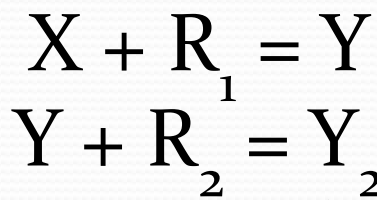
проводят по двухстадийной схеме:



Вспомогательный реагент R_1 вводят в точно известном количестве, в избытке. Затем непрореагировавшую часть R_1 оттитровывают титрантом R_2

$$n(1/z X) = n(1/z R_1) - n(1/z R_2)$$

Титрование по замещению или заместительное титрование



К пробе прибавляют избыток раствора вспомогательного реагента R_1 , количество образующегося продукта Y будет эквивалентно количеству X . Затем продукт Y оттитровывают титрантом R_2 .

Расход титранта пропорционален количеству X в пробе:

$$n(1/z X) = n(1/z Y) = n(1/z R_2)$$

СПОСОБЫ ТИТРОВАНИЯ

1. Титрование отдельной навески.

Точно измеренную массу навески пробы анализируемого вещества растворяют в колбе в произвольном объеме растворителя.

2. Титрование аликвоты (пипетирование).

Аликвота – часть раствора анализируемого вещества, отмеренного мерной пипеткой $V_{ал}$.