

**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.

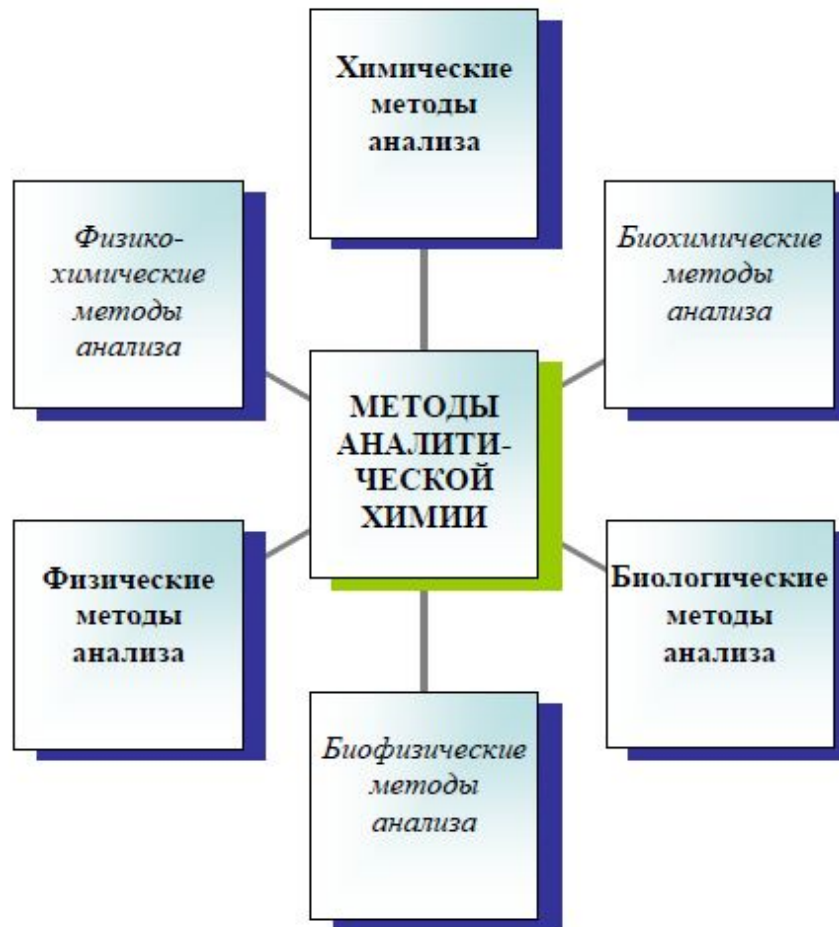
- **Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач разделяют на качественный, количественный, структурный и системный.**
- **В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают элементный, молекулярный, изотопный и фазовый .**

- **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.

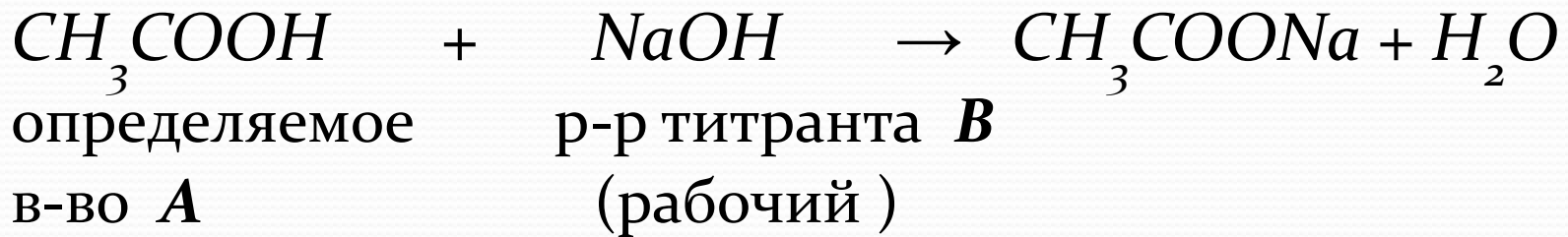
Об интенсивности роста судят по числу выросших колоний или их диаметру.



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.

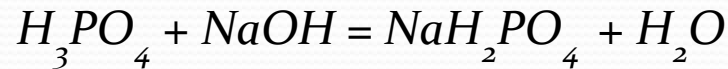
**Молярная масса эквивалента** вещества А:

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

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

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

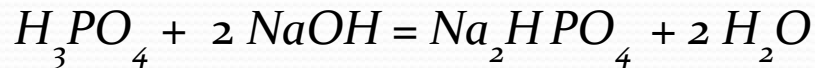
1) В реакциях кислотно-основного взаимодействия:



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

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

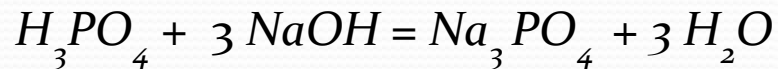
$$= 1, f_{\text{экв}}(H_3PO_4) = 1$$



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

водорода эквивалентна  $1/2$  условных единиц  $H_3PO_4$ ,

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

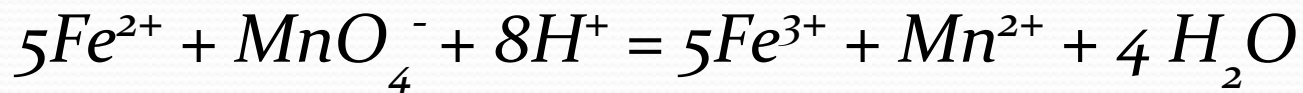


1 моль ортофосфорной кислоты соответствует трем ионам  $H^+$ , т.е. одному

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/см<sup>3</sup>; 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/см<sup>3</sup> (г/мл) - массовая концентрация, показывающая, сколько граммов растворенного вещества  $A$  содержится в 1 см<sup>3</sup> (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/дм<sup>3</sup> ; моль/л) показывает число молей вещества  $A$ , содержащегося в 1 дм<sup>3</sup> (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  $A$ , дм<sup>3</sup> (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 дм<sup>3</sup> (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 дм<sup>3</sup> (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/см<sup>3</sup> 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

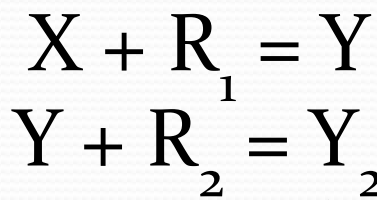
проводят по двухстадийной схеме:



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  $V_{ал}$ .