# *1. Характерные реакции катионов и анионов. Химические реакции с внешним аналитическим эффектом.  Аналитические реагенты, аналитический сигнал и условия проведения реакции идентификации.*



***Химические реакции с внешним аналитическим эффектом***

1. Образование или растворение осадка

AgNO3 + HCl  =AgCl ↓ + HNO3

AgCl↓  + 2 NH3 H2O  =[Ag(NH3)2]Cl + 2 H2O

2. Изменение цвета раствора или образование окрашенного соединения:

FeCl3 + 3 NH4SCN = Fe ( SCN )3 + 3 NH4Cl

желтый бесцветный= кроваво-красный

Реакция комплексообразования :

CuSO4 + 4 NH3H2O = [Cu ( NH3 )4]SO4 + 4 H2O

голубой раствор= темно-синий раствор

3.Выделение газа:

CaCO3 + 2 HCl =  CaCl2 + H2O+CO2↑

4. Частный случай реакции обмена - реакция гидролиза соли

SbCl3 + HOH = SbOCl↓  + 2 HCl

белый осадок

5. Реакции окисления - восстановления:

2 Mn (NO3)2 + 5 NaBiO3 + 4 HNO3 = 2 NaMnO4 + 5 (BiO) NO3 + 3 NaNO3 + 2 H2O

восстановитель окислитель

**Аналитические реакции и аналитические реагенты часто (обычно) подразделяют** на специфические, селективные и групповые.

* **Специфические** реагенты и реакции позволяют обнаруживать данное вещество или данный ион в присутствии других веществ или ионов.

Так, например, если в растворе присутствует молекулярный иод I2 , (точнее, более сложное соединение – трииодид-ион I3–), то при прибавлении свежеприготовленного водного раствора крахмала исходный раствор окрашивается в синий цвет. Процесс – обратимый; при исчезновении в растворе молекулярного иода (например, при его восстановлении до иодид-ионов I–) синяя окраска также исчезает и раствор обесцвечивается. Эта реакция широко используется в качественном и количественном химическом анализе.

Синее окрашивание раствора крахмала в присутствии иода объясняют образованием адсорбционного комплекса между коллоидными макромолекулами крахмала и трииодид-ионами.

Специфических аналитических реагентов и реакций известно довольно мало.

* **Селективные** реагенты и реакции позволяют обнаруживать (одновременно!) несколько веществ или ионов (например, кристаллографические реакции, когда под микроскопом одновременно видны несколько типов кристаллов). Таких реагентов и реакций известно значительно больше, чем специфических.
* **Групповые** реагенты и реакции позволяют обнаруживать все ионы определенной аналитической группы (но при этом их аналитические эффекты суммируются).

Так, например, хлороводородная кислота НСl и растворимые в воде хлориды (NaСl, KСl, NH4Сl и т. д.) являются групповыми реагентами на группу катионов, состоящую из ионов одновалентного серебра Ag+, «одновалентной» ртути Hg22+ и двухвалентного свинца Рb2+ Точнее говоря, в роли группового реагента здесь выступают хлорид-ионы Сl--, образующие с указанными катионами металлов малорастворимые в воде белые осадки хлоридов этих катионов:

Ag+ + Сl-- → AgCl ↓

Hg22+ + 2Сl-- → Hg2Cl2 ↓

Рb2+ +2Сl-- → РbCl2 ↓

Существуют групповые реагенты и для других групп катионов и анионов, а также органических соединений, имеющих в своей структуре одну и ту же функциональную группу (например, амино-группу, гидрокси-группу и др.).

# *2. Предмет и задачи аналитической химии. Аналитический сигнал.*

**Аналитическая химия**- наука об  определении химического состава вещества и его структуры.

**Задачи аналитической химии:**

* Разработка новых методов анализа основанная на изучении взаимосвязей между составом, строением вещества и его свойствами.
* Разработка теоретических основ
* Обеспечение химико-аналитического контроля сырья для промышленности , протекающих производственных процессов , состав объектов и окружающей среды, качества пищевого и фармацевтического материала , научно-исследовательских работ.

**Аналитический сигнал**- любое проявление химических или физических свойств вещества.

**Аналитический сигнал используют для установления:**

* Качественного состава объекта (**качественный анализ**)

➢Используют химические реакции с внешним аналитическим эффектом ( появление газа,        окраса ,свечения, выпадение осадка определенного цвета или структуры, появление определенных полос или линей в спектре).

* Количественной оценки содержащихся компонентов (**количественный анализ**)

➢Измеряют интенсивность аналитического сигнала (массу осадка, объем раствора израсходованного на реакцию, интенсивность поглощения или излучения веществом света, величину возникающего тока ,потенциала и тд. , которые зависят от концентрации определяемого вещества в объекте анализа).

# *3. Классификация методов анализа. Основные требования к методам аналитической химии*

**Методы анализа** устанавливают какие ионы ,атомы и их изотопы ,функциональные группы и молекулы входят в его состав.

**Метод основан** на получении и изменении аналитического сигнала.

**Классификация методов анализа:**

Химические

Физические

Биологические

Физико-химические

Иногда физико-химические и физические методы объединяют одним термином- инструментальные, так как для измерения сигнала нужны приборы.

**1. Химические.**

К ним относят методы, в которых аналитический сигнал возникает в результате протекания химических реакций:

o Кислотно-основного взаимодействия

o Комплексообразования

o Окисления-восстановления

o Осаждения

А изменяется объем раствора или газа, масса образовавшегося вещества.

**2. Физико-химические.**

Протекает химическая реакция ,а измеряется аналитический сигнал , возникающий при взаимодействии внешних , валентных электронов вещества с различными видами энергии (электрическая, тепловая, электро-магнитного излучения и прочие) , который функционально связан с его концентрацией.

**3. Физические.**

Химические реакции НЕ используются.

Возникновение аналитического сигнала связано с энергетическими переходами внутренних (не валентных) и внешних (валентных) электронов или ядер атомов ,возникновением тока, электрического потенциала, а измеряет интенсивность возникновения электро-магнитного излучения ( у-лучей, рентгеновского , микроволн., радиочастотного) сила тока или потенциал.

**Основные требования к методам аналитической химии:**
- правильность и хорошая воспроизводимость результатов
- низкий предел обнаружения компонентов
- избирательность
- экспрессность
- простота анализа
- возможность его автоматизации

Для массовых анализов значение имеет экономичность определений.

# *4. Метод и методика. Выбор метода. Содержание компонента*

**Метод**– это совокупность принципов, положенных в основу анализа безотносительно к конкретному объекту и определяемому веществу.
**Методика**– подробное описание всех условий и операций проведения анализа определённого объекта (использование растворов определённой концентрации).

**При выборе метода** необходимо учитывать содержание определяемого компонента.

**Содержание компонента:**

 **Способы определения содержания компонента в пробе**

На основании существующей зависимости между аналитическим сигналом и содержанием находят концентрацию определяемого компонента. Обычно при этом используют следующие способы определения содержания компонента:

* метод градуировочного графика;
* метод стандартов (метод ограничивающих растворов, метод скобок);
* метод добавок.

***Метод градуировочного графика*** наиболее распространен. при этом строят график в координатах аналитический сигнал – содержание компонента с использованием образцов сравнения с различным и точно известным содержанием определяемого компонента. Затем измеряют величину аналитического сигнала в анализируемой пробе и находят содержание определяемого компонента по градуировочному графику (рис. 1).

 

   **В *методе стандартов***– измеряют аналитический сигнал в образце сравнения (*эталоне*), Xэт, с известным содержанием компонента, Сэт. и в анализируемой пробе, Xпробы. Далее применяют соотношение:

 , откуда  .

Иногда используют два эталонных образца, в которых содержание компонента отличается от предполагаемого в анализируемой пробе в одном случае в меньшую, в другом – в большую сторону. Этот вариант метода стандартов называют ***методом ограничивающих растворов (метод скобок)*.** Содержание определяемого компонента рассчитывают по формуле:

 .

В тех случаях, когда при определении малых количеств компонентов нужно учесть влияние матрицы пробы на величину аналитического сигнала, часто используют ***метод добавок*** – расчетный и графический.

При определении содержания *расчетным методом*берут две аликвоты раствора анализируемой пробы. В одну из них вводят добавку определяемого компонента известного содержания. В обеих пробах измеряют аналитический сигнал -   и  . Неизвестную концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле:

 ,

где   и  - объем и концентрация добавленного раствора определяемого компонента; *V* – аликвота анализируемой пробы.

При определении содержания компонента *графическим методом* берут, как правило, три аликвоты анализируемой пробы: 1, 2, 3. В аликвоты 2 и 3 вводят известные, возрастающие количества определяемого компонента. Во всех аликвотах измеряют аналитический сигнал и строят график в координатах аналитический сигнал – содержание определяемого компонента, приняв за условный нуль содержание определяемого компонента в аликвоте без добавки (аликвота 1). Экстраполяция (продолжение) полученной прямой до пересечения с осью абсцисс дает отрезок, расположенный влево от условного нуля координат, величина которого в выбранном масштабе и единицах измерения соответствует искомому содержанию Спробы определяемого компонента . Во всех рассмотренных способах используют образцы сравнения (эталоны), т.е. образцы, пробы, растворы с точно известным содержанием компонента.

Методы анализа, использующие образцы сравнения – это так называемые *относительные методы* химического анализа.

*Абсолютных методов* в аналитической химии немного – например, методы гравиметрии.

# *5.​Чувствительность и избирательность методов анализа. Точность. Экспрессность определения. Стоимость анализа*

**Чувствительность метода** или методики определяется минимальным количеством вещества, которое можно обнаружить или определить данным методом, по данной методике.

**Избирательность метода**Зная химические свойства компонентов объекта, оценив возможные помехи определению, выбирают более избирательный метод, т.е. метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить нужные компоненты без помех со стороны других компонентов.
Часто используют термин «избирательность» или «селективность». Если метод или методика позволяют определять только один компонент, то их называют специфичными.

**Точность анализа** – это собирательная характеристика, включающая правильность и воспроизводимость.
Высокая точность, когда результаты правильные и разброс данных анализа незначительный.
Точность характеризуют относительной погрешностью определения в процентах.
Требования к точности анализа определяются целью и задачами анализа, природой объекта.

**Экспрессность метода.**Требование к быстроте проведения анализа выдвигается как одно из основных требований при выборе метода/методики анализа.

Измерение аналитического сигнала довольно быстрая стадия.
Основное время при проведении химического анализа затрачивается на подготовку пробы. Поэтому следует выбирать, для уменьшения времени анализа, наиболее избирательные, не требующие продолжительной пробоподготовки, методики.

**Стоимость анализа.**
При выборе метода анализа для серийных и массовых определений важную роль играет стоимость(аппаратуры, реактивов, рабочего времени)

Химические методы – самые дешёвые методы анализа.
Физико-химические – большей стоимости.
Нейтронно-спектрометрия, масс-спектрометрии, ЯМР- и ЭПР- – самые дорогие.

**Автоматизация анализа.**Массовые однородные анализы следует осуществлять методом, который допускает автоматизацию анализа, что позволяет облегчить труд аналитика, заменив ручные, трудоёмкие операции автоматическими.

Другие требования: анализы без разрушения проб.

# *6. Аналитический сигнал.**Способы определения концентрации компонента. Метод градуировочногографика, стандартов (сравнения), стандартной добавки.*

Любое свойство вещества, которое можно использовать для установления качественного или количественного состава объекта, называется ***аналитическим сигналом***.

***Способы определения концентрации компонента:***

1. ***Метод сравнения***, основан на измерении и сравнении интенсивностей сигналов анализируемого и стандартного растворов. Он используется, когда между интенсивностью сигнала и концентрацией вещества строго соблюдается линейная зависимость.

Концентрацию неизвестного вещества рассчитывают (когда используется линейная зависимость):

Cx = Ccm\*Ix/Icm

*Определение методом сравнения отличается*быстротой, но наименьшей точностью по сравнению с другими методами и используется при однократных оценочных определениях.

2*.****Метод добавок*** – разновидность метода сравнения.

Готовят 2 раствора: анализируемый и анализируемый с точно известной концентрацией добавленного стандартного раствора (Сх+Ст). Измеряют интенсивность сигнала анализируемого раствора Y(X), раствора с известной добавкой (Yx+cm). Искомую концентрацию находят по формуле:

Yдоб = Yx+cm

*Метод используется* при определении малых количеств вещества в присутствии посторонних веществ, а также для оценки правильности определения элемента данной методикой.

3. ***Метод градуировочного графика***основан на получении линейной зависимости между интенсивностью сигнала и концентрации определяемого компонента.

Берут порядка 10 одинаковых медных колб, помещают стандартные растворы с постоянным увеличением концентрации, добавляют соответствующие реактивы и измеряют на приборе величину аналитического сигнала.

С – концентрация

I – интенсивность сигнала

4*.* ***Метод инструментального титрования*** используется в фотометрии, потенциометрии, амперометрии, кондуктометрии. Строят кривую титрования в координатах интенсивность сигнала – объём титранта. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкий скачёк, излом кривой. Содержание вещества рассчитывают, используя формулы классической титриметрии.

# *7. Протолитические равновесия в растворах.  Теория Бренстеда-Лоури. Основные положения теории*

**Протолитическое равновесие.** В широком смысле — это равновесие, в котором участвует протон — ион Н+.

Одним из распространённых равновесных процессов в воде является кислотно-основное *(протолитическое) равновесие*.

В 1923 г. Бренстедомф и Лоури предложена протолитическая *теория кислот и оснований*, основанная на способности веществ отдавать или присоединять протоны.

***Согласно теории*** к кислотам относятся химические соединения, которые отдают протоны (доноры протонов) к основаниям – вещества, присоединяющие протоны (ацепторы протонов).

*Кислоты* – нейтральные молекулы, анионы и катионы: HCN<-> H+ + CN-; HCO3- <-> H+ + CO2-3;NH-4 <-> H+ + NH3

*Основания* – нейтральные молекулы, катионы или анионы, присоединяющие протоны:

Протолитическая теория вводит понятие сопряжённых кислот и оснований. Потеря протона цианистоводородной кислотой NCH приводит к образованию сопряжённого с ней основания

HCN↔ H+ + СN-

В кислой среде основание CH- может присоединить протон и образовать сопряжённую с ним кислоту HCN:

СN- + H+ ↔ HCN

Заряд сопряженного основания, из-за потери протона, всегда на единицу отрицательнее заряда кислоты. Вещества способны:
- присоединять протон
- отдавать протон

Вещества, способные присоединять и отдавать протон называется амфотерными или амфолитами.

Для проявления кислотных или основных свойств необходимо присутствие в растворе других оснований или кислот, способных присоединять или отдавать протон.

Кислота 1 ↔ основание 1+Н+

Основание 2 + Н+↔ кислота 2

Кислота 1 + основание 2 ↔ основание 1 + кислота 2

Диссоциацию кислот можно представить, как протолитическую реакцию между кислотой и растворителем.  HCN  + H2O <-> CH-+ H3O+

# *8. Ионное произведение воды. Водородный показатель*

Согласно пролит. теории, вода может быть как донором, так и акцептором протонов, т.е. является*амфолитом*

Автопротолиз – явление, когда молекулы одного и того же вещества выступают в качестве кислоты и основания.

**H2O ↔ H+ + OH—**

Применим закон действующих масс, запишем константу диссоциации:

**К = ([Н+] [ОНˉ])/[Н2О]**

***Водородный показатель***pH – характеристика кислотности

**pН = – lg[H+]**

Гидроксильный показатель:

**рОН = –lg[OH-]**

Показатель константы автопротолиза:

**рКН2О =– lg КН2О**

# *9. Протолитическое равновесие в буферных системах. Примеры буферных растворов. Характеристики буферных растворов*

***Буферные растворы*** – системы, способные сохранять постоянное значение pH при разбавлении или добавлении к ним небольших количеств сильных кислот и оснований.

***Буферный раствор состоит из*:**- смеси слабой кислоты и её соли (CH3COOH+CH3COONa)
- слабого основания и его соли (NH4OH + NH4Cl)
- смеси двух солей многоосновной кислоты равной степени замещения (NaH2PO4 + NaHPO; NaHCO3 +  Na2CO3)
- буферным действием обладают растворы сильных кислот и оснований

***Буферные растворы характеризуются*:**
- значением pH
- буферной ёмкостью

***Значение pH определяется*:**
- константной диссоциации слабого электролита
- соотношением концентраций компонентов буферного раствора

Буферная ёмкость равна количеству молей сильной кислоты или основания, добавление которых изменяет pH 1л раствора на одну единицу pH.

При добавлении небольших количеств сильных кислот, (HCl), её протоны связываются анионами соли. Если добавить сильное основание, то гидроксильная группа нейтрализуется протонами уксусной кислоты.

# *10.**Примеры буферных растворов. Механизм действия буферных растворов. Расчет рН буферных растворов*

***Примеры буферных растворов*:**

Формиатный - НСООН + НСООNa

Ацетатный - СН3СООН + СН3СООNа

Аммонийный - NН4ОН + NН4Сl

Фосфатный - NaН2Р04 + Na2НР04

***Механизм буферного действия***
В кислотном буферном растворе устанавливается протолитическое равновесие:
CH3COOH<-> CH3COO- + H+
CH3COONa<->CH3COO- + Na-

При добавлении небольшого количества сильных кислот (HCL), ее протоны связываются анионами соли. Если добавить сильное основание, то гидрокс. гр. нейтрализуется протонами уксусной кислоты.

В зависимости от природы добавленного вещества для устранения избытков ионов Н+ или ОН-, принимает участие компонент буферного раствора (образуются малодиссоциирующие вещества) и рН остается практически неизменным.

При разбавлении водой буферные системы сохраняют постоянное значение pH благодаря незначительному изменению соотношения концентраций диссоциированной и недиссоциированной части слабого электролита (кислоты или основания).

pH буферного раствора рассчитывают исходя из константы диссоциации слабого электролита буферной смеси.

Для кислого буферного раствора: **pH = pKHan–lg****Ck/Cc**

Для основного буферного раствора , где слабое основание ВОН:

**рН =14 – рК(основания) – lg Ck/Cc**

# *11. Равновесия в растворах комплексных соединений. Константы устойчивости комплексов, общие и ступенчатые константы и их взаимосвязь.*

**Комплексными называют соединения** сложного состава, способные существовать самостоятельно как в растворе, так и в кристаллическом состоянии и образуются при взаимодействии простых ионов или молекул, например:

ZnCl2 + 4NH3 <=> [ Zn(NH3)4]Cl2

Fe(CN)3 + 3 KCN<=> K3[Fe(CN)4]

Где ионы Zn²+ и Fe³+ - ионы-комплексообразователи, а взаимодействующие с ними NH и CN – лиганды.

Образование и диссоциация комплексных соединений обычно протекает ступенчато:

M + L <=> ML

ML + L<=> ML2

……..

ML(n-1) + L <=>MLn

**Константы равновесия отдельных**

 **реакций** комплексообразования называют ступенчатыми константами устойчивости:

K1= [ML]/ [M][L];

K2= [ML2]/ [ML][L]

Kn = [MLn]/ [MLn-1][L]

**Общая константа устойчивости**:

βn= [MLn]/ [M][L]^n= k1\*k2\*…\*kn

Как для всех типов равновесий, константа устойчивости в зависимости от условий реакции может являться термодинамической или концентрационной.

Ион комплексообразователь вместе с лигандами составляет внутреннюю координационную сферу комплекса, заключенную в квадратные скобки, а ионы за скобками – внешнюю сферу. Это обусловлено различным характером диссоциации обеих частей комплексного соединения

# *12. Равновесия в растворах окислительно- восстановительных реакций. Уравнение Нернста, его значение в аналитической практике. Равновесный, стандартный потенциал окислительно-восстановительной пары. Направленность химической реакции.Факторы, влияющие на значение равновесного потенциала системы.*

Окислительно-восстановительными называют реакции, связанные с переносом электронов и изменением степени окисления участвующих элементов.

Восстановитель- частица, отдающая электрон и окисляющаяся.

Значения стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар приводятся в справочниках.

Потенциалы пишутся со знаком +, если окисленная форма является более сильным окислителем, чем тоны водорода, и со знаком -, если окисленная форма является более слабым окислителем.

Чем более положителен стандартный потенциал пары **Е°**, тем более сильным окислителем является окисленная форма и более слабым восстановителем восстановленная форма и наоборот.

Количественной характеристикой силы окислителя или восстановителя является величина потенциала окислительно-восстановительной пары данного элемента.

Все окислительно-восстановительные реакции можно записать в общем виде:

Red1 - ne<=>Ox1

Ox2 + ne<=>Red2

Red1 + Ox2<=> Ox1+ Red2

Где Ox и Red – окислительные и восстановительные формы элементов соответственно.

Величина окислительно-восстановительного потенциала зависит не только от природы веществ, но и от их концентрации в растворе и температуры. Количественно эта зависимость выражается уравнением Нернста:

E= E° + RT/ nF \* ln(aox/ared)

Где Е° - стандартный потенциал;

Е- равновесный потенциал окислительно- восстановительной пары;

R- универсальная газовая постоянная = 8,314 Дж;

T- абсолютная температура(К);

F – число Фарадея( 96500 Кулонов);

n- число присоединенных или отданных электронов;

aox; ared- активности соответственно окисленной и восстановленной форм.

Если подставить численные значения величин и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то для температуры 25° С уравнение Нернста будет иметь вид:

E= E° + 0,059/ n \* lg (aox/ared)

Вместо активностей под знаком логарифма чаще всего используют молярные концентрации веществ.

# *13. Равновесие в гетерогенной системе. Произведение растворимости труднорастворимого соединения. Растворимость. Взаимосвязь растворимости и произведения растворимости.*

Система, состоящая из нескольких фаз, разграниченных поверхностью раздела, называется гетерогенной системой.

Различают гетерогенные системы «газ- жидкость», « газ- твердое тело», « жидкость- жидкость», «жидкость- твердое тело» и др.

Гетерогенная система «жидкость- твердое тело» образуется при выпадении в растворе осадка труднорастворимого электролита. Между осадком(твердой фазой) и раствором этого вещества в воде устанавливается химическое равновесие.

Раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой, называется насыщенным.

Закон действующих масс для гетерогенных систем состоит в том, что произведение концентраций ионов в насыщенном растворе над осадком при данной температуре есть величина постоянная, которую называют произведением растворимости(ПР):

AmBn<=>(mA^n+) + (n B^m-)

ПР( AmBn)= [A^n+]^m \* [B^m-]^n

Зная величину ПР малорастворимой соли, можно вычислить ее растворимость (S) и наоборот.

# *14. Факторы, влияющие на растворимость труднорастворимой соли.*

**Факторы, влияющие на растворимость труднорастворимой соли:**

1. Одноименный ион. Если в растворе находится избыток одноименного иона труднорастворимой соли, то растворимость осадка определяется концентрацией в растворе другого иона соли.

2. Ионная сила раствора. Противоположное влияние на растворимость оказывает присутствие в растворе сильного электролита, не содержащего одноименного иона с осадком. Повышение растворимости в этом случае называют солевым эффектом.

3. Влияние pH. Для осадков гидроксидов и малорастворимых солей, в состав которых входят анионы слабых кислот, повышение кислотности раствора увеличивает их растворимость в воде.

4. Комплексообразование. На растворимость осадка может оказать влияние образование растворимых комплексных соединений. В этом случае растворимость увеличивается также в результате протекания конкурирующей реакции.

# *15. Отбор проб. Общие принципы подготовки проб к анализу.*

Перед исследованием вещество предварительно подготавливают к анализу. Отбор средней пробы является одной из важнейших подготовительных операций. Его цель- получить небольшое количество исходного вещества, в котором количественное содержание всех компонентов должно быть равно количественному содержанию их во всей массе анализируемого вещества.

Если средняя проба анализируемого вещества не соответствует составу всей партии, то теряет смысл даже самый тщательный анализ этого вещества.

Отбор может осуществляться:

1. Систематически через определенные промежутки времени по заранее заданной программе;

2. По распоряжению вышестоящих организаций;

3. Инициативно в случае возникновения непредвиденных опасных ситуаций и проявления внешних признаков загрязнения окружающей среды.

Отбор проб атмосферного воздуха проводят ежедневно с интервалом в 6 часов.

Общие принципы подготовки проб к анализу:

Пробы, поступающие в лабораторию, осматривают, вскрывают упаковку и регистрируют в журнале. В лабораторном журнале отмечается :

1. Дата поступления пробы;

2. Кто направил пробу для исследования;

3. Место и дата отбора;

4. Наименование пробы;

5. Характеристика пробы, описание упаковки и надписей на ней,морфологический состав, цвет, вес, запах, реакция на лакмус;

6. Основные причины возможного загрязнения;

7. Подпись лица, принявшего пробы для исследования.

Основные этапы подготовки проб к анализу:

Гомогенизация

Выделение анализируемых веществ

Очистка и концентрирование экстракта

# *16. Погрешности анализа. Виды погрешностей (способ выражения, источник возникновения)*

**Погрешность результата** – это разность между данным результатом и [**истинным значением измеряемой величины**](https://mplast.by/encyklopedia/istinnoe-znachenie-izmeryaemoy-velichinyi/) ***(абсолютная погрешность)***, либо отношение этой разности к истинному значению измеряемой величины ***(относительная погрешность)***.

**Истинное значение измеряемой величины** – это идеальная величина, которой можно достичь, если устранены все источники [**погрешностей**](https://mplast.by/encyklopedia/pogreshnost-rezultata/) измерения

Абсолютная погрешность = xi -  x̅

Относительная погрешность = (xi - x̅)/ x̅

В зависимости от причины их возникновения все погрешности можно разделить на три вида:

**1)Систематическая** – это погрешность, которая в ходе повторных измерений остается постоянной или измеряется закономерным образом. Они приводят к отклонению результата от истинного содержания только в одну сторону.

К возникновению систематической погрешности могут приводить следующие причины:

***методические*** (погрешность отбора пробы; погрешность разделения и концентрирования, пренебрежение сигналом контрольного опыта, неполное промывание осадка при гравиметрическом определении, индикаторные погрешности в титриметрии и т.д.),

***реактивные*** (использование недостаточно чистых реактивов)

***инструментальные***(неправильная градуировка прибора)

***индивидуальная особенность аналитика***

**2)Случайная** – это погрешность, причина которой неизвестна, а величина изменяется от опыта к опыту случайным образом. Случайные погрешности являются случайными величинами и подчиняются законам математической статистики.

Могут проявляться как под влиянием объективных причин (колебания температуры, влажности, состава воздуха), так и субъективных, связанных с небрежным выполнением работы.

**3)Промах (грубая погрешность)** –это погрешность, резко искажающая результат анализа, делающая его недостоверным и по величине значительно отличающимся от ожидаемого. Причина грубых погрешностей – неправильная работа химика-аналитика.

# *17. Приемы установления правильности результата анализа*

По источнику возникновения погрешности анализа делятся на

1) Систематические

2) Случайные

3) Грубые (промахи)

Величина **систематической погрешности** характеризует правильность результата, т.е. его отклонение от истинного  значения.  Для обнаружения систематической погрешности (установления правильности результата) имеет ряд приемов:

1. С помощью используемой методики проводят анализ стандартного образца, содержащего точно известное количество определяемого элемента, и сравнивают полученный результат с паспортным значением.

2.  Сравнение данного результата с результатом, полученным другим, независимым методом.

3. Использование метод добавок. Сначала измеряют сигнал вещества неизвестной концентрации, а затем к пробе добавляют точно известное количество стандартного раствора и снова измеряют сигнал. Далее рассчитывают количество добавки и из сравнения с истинным значением делают вывод о присутствие систематической погрешности.

Закономерности в величине и знаке **случайных погрешностях** отсутствуют, поэтому предусмотреть и устранить появление таких погрешностей невозможно. Уменьшить и оценить величину можно многократным повторением анализа и последующей обработкой результатов методами математической статистики.

**Грубые погрешности** возникают при неверных отсчетах, неправильных записях, нарушениях методики, небрежной работе. Поэтому результаты, содержащие грубые погрешности, должны быть выявлены и отброшены.

# *18. Грубые погрешности, промахи. Установление промахов.*

**Промах (грубая погрешность)** –это погрешность, резко искажающая результат анализа, делающая его недостоверным и по величине значительно отличающимся от ожидаемого.

Причина грубых погрешностей – неправильная работа химика-аналитика.

Q =( x1 – x2) / R

x1 -  результат, подозреваемый на промах

x2 – наиболее близкое к нему значение

R – разность между максимальным и минимальным значением выборки.

Рассчитанное значение Qэкспр(экспериментальное) сравнивают с Qтабл(табличным) при той же самой доверительной вероятности и при том же числе степени свободы.

Если Qэкспр > Qтабл, то подозреваемый результат – промах.

#  *19. Статистическая обработка результатов химического анализа. Стандартное отклонение, доверительный интервал.*

В математической статистике понятие случайной погрешности связано с понятием вероятности ее возникновения и функции распределения.

При обработке экспериментальных данных рассчитывают следующие основные характеристики выборочной совокупности:

1) Среднее х



2)Дисперсию s2, характеризующую рассеяние результатов относительно среднего:

 где *п* - 1 = / — число степеней свободы (число независимых данных в выборочной совокупности минус число связей между ними);

3) Стандартное отклонение (среднее квадратическое отклонение) s, равное корню из дисперсии:



4)Относительное стандартное отклонение:



Экспериментально показано, что результаты большинства аналитических определений для генеральной совокупности подчиняются *закону нормального распределения* (распределению Гаусса).







При отсутствии систематических погрешностей **математическое ожидание(из формулы Гаусса)**  равно истинному значению измеряемой величины. Оно представляет собой тот предел, к которому стремится среднее значение *х* при неограниченном увеличении объема выборки.

При обработке результатов химического анализа и соответствующих им случайных погрешностей принято приводить **два статистических параметра** — **границы доверительного интервала***,* внутри которого могут лежать результаты отдельных анализов, и **доверительную вероятность** того, что они попадают в этот интервал. Для генеральной совокупности, подчиняющейся закону нормального распределения, для доверительных интервалов M ± σ, M ± 2σ и M ± Зσ доверительная вероятность равна 0,6826, 0,9544 и 0,9973 соответственно. (σ – это стандартное отклонение, M –математическое ожидание).

При обработке малого числа измерений *(п* < 20) закон нормального распределения неприменим. В этом случае используют *распределение Стьюдента* (/-распределение), которое связывает между собой объем выборочной совокупности, ширину доверительного интервала и соответствующую ему доверительную вероятность.

Ширина доверительного интервала (σ или Д) для заданной доверительной вероятности, которая обычно принимается равной а = 0,95, но может принимать и другие значения, например 0,90, 0,99 и т.п., вычисляется по формуле

 где *tp f* — критерий Стьюдента.

Индексы p и f показывают, что его величина зависит от выбранной доверительной вероятности p и числа степени свободы f = n -1.

# *20. Гравиметрический анализ. Две группы методов. Последовательные стадии метода осаждения. Определяемая, осаждаемая и гравиметрическая формы в гравиметрии.*

Химический метод анализа для определения макрокомпонентов в воде, почвах, почвенных растворах.

**Гравиметрический анализ** основан на точно измерении  массы определяемого компонента пробы, выделенного в виде соединения известного состава или элементарном виде.

В данном анализе различают **две группы методов**:

1) отгонки

2) осаждения

В **прямом методе отгонки** определяемое соединение отгоняют во взвешенный приемник с поглотителем, по увеличению массы определяют содержание вещества(СО2 в карбонатных породах).

В **косвенном методе отгонки** компонент в виде летучего соединения отгоняют, взвешивают оставшуюся часть, содержание элемента находят по разности весов.

В **методе осаждения** процесс анализа состоит из нескольких последовательных стадий:

1) отбор пробы

2) растворение пробы, если она твердая

3) осаждение определяемого компонента

4) отделение осадка от раствора фильтрованием

5) промывание осадка

6) высушивание осадка

7) прокаливание осадка

8) взвешивание

9) расчет определяемого компонента по формуле.

В гравиметрии различают **формы**:

1) Осаждаемую

2) Гравиметрическую

3) Определяемую

Например, при определении кальция в воде это CaCO3, CaO, Ca, соотвественно.

**Осаждаемая форма**- тот осадок, который получается в результате химической реакции между осаждаемым ионом и осадителем. При выборе осадителя исходят из того, что осадок должен иметь очень низкую растворимость (< 10^-5 – 10^-6).  Осадок должен иметь форму, удобную для фильтрования (быть крупнокристаллическим).

**Гравиметрическая форма**- то вещество, которое получается после прокаливания осаждаемой формы.Основное требование к этой форме – соответствие ее состава химической формуле, устойчивость к действию влаги и газов воздуха.

Гравиметрия – самый старый метод, с его помощью устанавливали атомные массы и химический состав веществ.  Сейчас используют для стандартизации концентраций различных растворов, установления чистоты препаратов, определения ряда элементов и веществ.

**Преимущества** -  дешевизна, высокая точность, отсутствие необходимости стандартизации растворов.

**Недостаток –**длительность и возможность определять только вещества, содержащиеся в достаточно больших количествах.

# *21. Титриметрический метод анализа. Стандартные растворы. Первичный и вторичный стандарт.*

Основан на точном измерении объема стандартного раствора, израсходованного на реакцию с определяемым веществом.

**Стандартный раствор (титрант)** – раствор с точно известной концентраций.

Процесс постепенного добавления стандартного раствора к анализируемому называется **титрованием.**

По способу приготовления стандартные растворы делят на первичные и вторичные.

Вещества для приготовления **первичных стандартов** имеют точно известный состав, химически чистые, устойчивые к действию влаги и газов воздуха.

Для приготовления **вторичных стандартов** используют химически чистые вещества, которые не имеют точно известного содержания основного компонента, например хлористоводородную (соляную), серную кислоты или гидроксид натрия. Готовят раствор приблизительной концентрации, а затем концентрацию уточняют титриметрическим методом.

**Реакции в титриметрическом методе должны удовлетворять следующим требованиям:**

1) Взаимодействие между веществами должно протекать стехиометрически и должны отсутствовать побочные реакции.

2) реакции должны протекать количественно и быстро

3) должна существовать возможность фиксирования точки эквивалентности.

В титриметрии используют 4 типы реакций: кислотно-основные, осаждения, комплексообразования, оксиления-восстановления.

Титрирование сопровождается изменением концентрации реагирующих веществ. Графическая зависимость изменения концентрации определяемого компонента от количества добавленного стандартного раствора называется **кривой титрования.**Бывает логарифмическая и линейная.

При расчетах в титриметрии удобнее использовать концентрацию раствора в молях эквивалентов в 1 л раствора (молярная концентрация эквивалента) и титр. Так как все расчеты основываются на законе эквивалентов, согласно которому все вещества реагируют между собой в количествах, соответствующих их эквивалентам n = cV. Если обозначить с – молярная концентрация эквивалента, а V – объем, в котором растворено вещество, то для двух стехиометрически реагирующих веществ справедливо равенство c1V1 = c2V2. Таким образом, можно найти неизвестную концентрацию одного из двух веществ, если объем и концентрация прореагировавшего с ним вещества известны.

**Титр**– это количество граммов в 1 мл раствора.

# *22.Конечная точка титрования. Способы фиксирования ККТ*

***Конечная точка титрования (ККТ)***– момент, при котором количество добавленного титранта эквивалентно содержанию определённого вещества.

ККТ определяют двумя способами:

Визуально, с помощью визуальных веществ, индикаторов

Инструментально, судят по изменению физических величин (электродный потенциал, сила тока, температура и т.д.)

*24. Метод кислотно-основного титрования.*В основе лежит реакция кислотно-основного взаимодействия: HA+B -> A-+BH+

Основными **стандартными рабочими растворами**являются растворы сильных кислот или оснований. Это вторичные стандарты, поэтому растворы готовят либо из фиксанала, либо дополнительно стандартизируют.

Первичными стандартами для определений точной концентрации указанных кислот служат безводный карбонат натрия или бура.
Концентрацию растворов щелочей определяют по щавелевой или янтарной кислотами.

**Индикаторами**кислотно-основного титрования служат ярко окрашенные слабые органические кислоты или основания. Кислотная и основная формы их значительно отличаются по окраске.

Чаще используют метилоранж, изменяющий окраску в интервале pH 3,1 – 4,4 от красной к жёлтой и фенолфталеин (pH 8-10), щелочная форма которого окрашена в малиновый цвет, а кислотная бесцветна.

Различие кислотно-основных свойств индикаторов позволяет для каждого конкретного случая титрования подобрать индикатор, который изменяет свой цвет вблизи точки эквивалетности.

Метод кислотно-основного титрования **используется**для определения в растворе сильных и слабых кислот и оснований органической и неорганической природы, солей сильных и слабых кислот или оснований, имеющих в результате гидролиза щелочную или кислотную реакцию.

# *25.  Метод комплексонометрического титрования.*

Метод комплексонометрического титрования **основан**на использовании в анализе реакция комплексообразования.

**Метод используется** в качестве титранта, получил название комплексонометрии.

Ценным свойством комплексонов является их способность реагировать с катионами металлов с образованием комплексов постоянного состава M:R=1:1

При титровании концентрация иона металла в точке эквивалетности и цвет и цвет индикатора изменяются резко.

**Наиболее распространённым титрантом** является стандартный раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусная кислота.

Для фиксирования точки эквивалетности используют индикаторы (металлоиндикаторы), которые способны образовывать с определяемыми ионами металлов окрашенные комплексы, цвет которых отличается от цвета самого индикатора. Чаще используют в качестве индикатора эриохром чёрный Т.

Комплексонометрия **используется**  для определения 25 ионов металлов.

# *26. Метод окислительно-восстановительного титрования.*

Реакции окисления-восстановления связаны с переносом электронов. Вещества, отдающее электроны, в этих реакциях является *восстановителем*(Red), а приобретающее электроны – [*окислителем*](https://studopedia.ru/2_49843_tipichnie-vosstanoviteli-i-okisliteli.html)(Ох):

Red1 + Ox2 = Ox1 + Red2.

Восстановленная форма одного вещества (Red1), отдавая электроны, переходит в окисленную форму (Ox1) того же вещества. Образуется сопряженная [окислительно-восстановительная пара](https://studopedia.ru/19_369428_okislitelno-vosstanovitelnaya-para.html) Ox1/Red1 (редокс-пара). Окисленная форма другого вещества (Ox2), принимая [электроны](https://studopedia.ru/11_17250_uloviteli-nefteproduktov.html), переходит в восстановленную форму (Red2) того же вещества. Образуется другая окислительно-восстановительная пара Ox2 /Red2. Таким образом, в окислительно-восстановительной реакции участвует не менее двух окислительно-восстановительных пар. [Мерой окислительно-восстановительных свойств](https://studopedia.ru/8_56520_okislitelno--vosstanovitelnie-elektrodnie-potentsiali.html) веществ является окислительно-восстановительный потенциал Е0. Сравнивая стандартные потенциалы ОВ-пар, участвующих в ОВР, можно заранее определить направление самопроизвольного протекания реакции. [Окислительно-восстановительная реакция](https://studopedia.ru/6_141714_okislitelno-vosstanovitelnie-reaktsii.html) самопроизвольно протекает в направлении превращения сильного окислителя в слабый восстановитель, сильного восстановителя в слабый окислитель.

**Перманганатометрия**

В основе перманганатометрии лежат реакции окисления, производимые раствором перманганата калия KMnO4, т.е. рабочим раствором – титрантом является перманганат калия. Окисление может производиться в кислой, нейтральной и щелочной средах. Процесс во всех трех случаях протекает различно.

**Рабочий стандартный раствор, его приготовление**

Для приготовления стандартного раствора перманганата калия рекомендуется использовать дважды перегнанную дистиллированную воду (при вторичной перегонке к воде добавляют немного KMnO4). Если нет возможности использовать бидистиллят, приготовленный раствор KMnO4 кипятят, охлаждают и отделяют выпавший осадок MnO2 фильтрованием через стеклянный фильтр. Концентрацию (нормальность) раствора KMnO4 устанавливают титрованием точной навески щавелевой кислоты или оксалата [натрия](https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/NATRI.html).

**Реакция, лежащая в основе определения**

В основе метода лежит реакция

**Индикаторы**

[Наиболее важными](https://www.chem21.info/info/410326) индикаторами в перманганатометрии являются дифениламин и индиго. Дифениламин при действии незначительного избытка перманганата окрашивается в синий цвет. При использовании индиго как индикатора в момент окончания [реакции происходит](https://www.chem21.info/info/423216) исчезновение [синей окраски](https://www.chem21.info/info/444016) исследуемого раствора.
    Перманганатометрия — это метод, который основан на [окислительном действии](https://www.chem21.info/info/221037) [рабочего раствора перманганата калия](https://www.chem21.info/info/1485014) КМпО . Титрование ведется без индикатора.

**Использование перманганатометрии в анализе**

Перманганатометрию используют для количественного определения не только восстановителей, но и окислителей.

Восстановители (Fe2+, Sn2+, Ti3+, Cr2+) чаще всего определяют прямым титрованием раствором перманганата. Определяя окислители (I-, Br-, SO32-, S2O32-, NO2-) пользуются приемом обратного титрования, т. е. к анализируемому раствору окислителя приливают заведомый избыток вспомогательного раствора восстановителя с известной концентрацией, затем остаток восстановителя оттитровывают раствором перманганата калия и делают расчет.

#  *27. Бихроматометрия*

 В основе бихроматометрии лежат [реакции окисления](https://www.chem21.info/info/6966) [бихромат-ионом](https://www.chem21.info/info/14566). Окисляющее действие его обусловлено [переходом анионов](https://www.chem21.info/info/680052) гО . содержащих хром в [степени окисления](https://www.chem21.info/info/2761) +6, в катионы Сг +

**Рабочий стандартный раствор, его приготовление**

Основным рабочим раствором в бихроматометрии является раствор бихромата калия, который готовят методом точной навески. Для получения химически чистого бихромата калия его перекристаллизовывают из водных растворов и высушивают до постоянного веса при 200°. Для получения заданного количества рабочего раствора рассчитывают величину нужной навески бихромата калия, исходя из того, что бихромат-ион при восстановлении присоединяет 6 электронов. Грамм-эквивалентный вес бихромата калия равен 1/6 его молекулярного веса. Полученную навеску без потерь переносят в мерную колбу заданного объёма и растворяют в дистиллированной воде. Так как точно отвесить на аналитических весах рассчитанное количество бихромата калия очень трудно, можно взять навеску, несколько отличающуюся от рассчитанной.

**Реакция, лежащая в основе определения**

В основе метода лежит реакция окисления бихромат-ионом, протекающая в кислой среде:

Cr2О72- + 6*e* +14H+=2Cr3++ 7H2О

**Индикаторы**

В [качестве индикаторов](https://www.chem21.info/info/9957) в методах бихроматометрии применяют обычно дифениламин. Вместо него предложено применять дифениламинсульфоновую кислоту в виде натриевой или [бариевой соли](https://www.chem21.info/info/118424). Этот [индикатор растворяется](https://www.chem21.info/info/352968) в воде лучше дифениламина н дает очень резкий [переход окраски](https://www.chem21.info/info/7923) от бесцветной через зеленую в [красно-фиолетовую](https://www.chem21.info/info/242196). Можно [также применять](https://www.chem21.info/info/118197) фенилантраниловую кислоту.

**Использование в анализе**

[Наиболее важным](https://www.chem21.info/info/410326) является применение бихроматометрии для [определения железа](https://www.chem21.info/info/7875) в рудах, шлаках, сплавах и тому [подобных веществах](https://www.chem21.info/info/98040). При растворении их [железо получается](https://www.chem21.info/info/664859) обычно (хотя бы частично) в виде Fе3+ - ионов, которые перед титрованием [должны быть](https://www.chem21.info/info/1633404) восстановлены до Fе2+. Это восстановление проводят так же, как было описано при [перманганатометрическом определении](https://www.chem21.info/info/155164) Fе3+, т. е. действием SnCl2 с [последующим окислением](https://www.chem21.info/info/764566) избытка его HgCl2. [Часто также](https://www.chem21.info/info/1081101) железо [восстанавливают действием металлов](https://www.chem21.info/info/1171705) или их амальгам.

# *28. Способы определения концентрации вещества. Градуировочный график*

Метод градуировочного графика – это графический приём [нахождения неизвестной концентрации](https://studopedia.ru/5_55771_metodi-sposobi-opredeleniya-kontsentratsii-rastvorov.html) (*Сх*) по величине аналитического сигнала пробы (*Iх*).

Для проведения анализа готовят серию [стандартных растворов](https://studopedia.ru/10_154002_sposobi-prigotovleniya-standartnih-rastvorov.html), измеряют величины АС этих растворов и строят [градуировочный график](https://studopedia.ru/27_35750_postroenie-graduirovochnih-grafikov.html) *I* = *f*(*C*) (рис.6).

Рис. 6. Определение неизвестной концентрации методом градуировочного графика.

Затем в точно таких же условиях измеряют [аналитический сигнал пробы](https://studopedia.ru/3_109203_izmerenie-analiticheskogo-signala.html) *Iх* и по графику определяют концентрацию анализируемого вещества в пробе *Сх*.

*Особенности метода*:

* желательно, чтобы график был линеен, т. к. нелинейность градуировочного графика снижает точность проведения анализа;
* желательно, чтобы график выходил из начала координат;
* график надо периодически проверять, а при замене каких-либо [реагентов](https://studopedia.ru/14_72291_prigotovlenie-reagentov.html), растворов, приборов, условий проведения анализа – построить заново;
* в случае большого разброса точек надо применять метод наименьших квадратов, а не строить график «на глаз», особенно при работе с малыми концентрациями.

**Метод сравнения**

**Метод сравнения**чаще всего используется при однократных определениях. Для  этого измеряют значение I(X) анализируемого вещества , затем концентрацию стандартного подбирают так, чтобы I(X)~ Iст. Концентрацию неизвестного вещества рассчитывают исходя из пропорции

I(X)/Iст = Cx/ Cст

Сx = Cст · I(X)/Iст

Метод применяется при однократных определениях и при неустойчивости [аналитического сигнала](https://studopedia.ru/6_82568_analiticheskiy-signal-kak-istochnik-informatsii-o-kachestvennom-i-kolichestvennom-sostave-veshchestva-klassifikatsiya-metodov-himicheskogo-analiza-po-harakteru-analiticheskogo-signala.html) во времени. Метод сравнения требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения, т.е. прямой пропорциональной зависимости между оптической плотностью раствора и его концентрацией.

**Метод стандартной добавки**

Сущность метода добавок заключается в том, что сначала измеряют АС пробы (*Iх*), а затем – АС той же пробы с добавкой стандартного раствора определяемого вещества (*Iх*+ст). Метод имеет две разновидности (рис. 4).

1. *Метододнократной добавки* является расчётным. Неизвестную концентрацию рассчитывают по формуле:



где *С*ст0 – исходная концентрация стандартного раствора;

*V*ст – объём стандартного раствора, добавленный к пробе;

*Vх* – объём пробы.

2. *Метод серии добавок* является графическим. Для проведения анализа измеряют величины АС пробы и нескольких растворов той же пробы с добавками стандартного раствора. Строят график в координатах «Аналитический сигнал – концентрация добавки» и по нему находят Сх как величину отрезка, отсекаемого прямой на оси абсцисс (рис. 7).



Рис. 7. Определение неизвестной концентрации методом добавок

*Особенности метода*:

§ метод добавок можно применять только в том случае, когда зависимость *I* = *f*(*C*) является линейной;

§ чаще всего метод добавок используют при анализе проб сложного состава, т. к. прирост АС при добавке стандартного раствора связан только с определяемым компонентом, а сигналы от мешающих компонентов пробы остаются постоянными.

**Метод инструментального титрования**

При проведении анализа с использованием инструментального титрования измеряют какое-либо свойство раствора в процессе титрования. *Кривые титрования* получаются разными в зависимости от измеряемой величины.

1. *Линейные кривые титрования* получают, если АС линейно меняется при изменении концентрации вещества в растворе. К таким сигналам относятся, *например*, светопоглощение, сила тока, электрическая проводимость и др. Объём в точке эквивалентности (т. э.) находят по излому кривой (рис. 8).



Рис. 8. Линейная кривая титрования

2. *Логарифмические кривые титрования* получают, если АС связан с логарифмом концентрации вещества в растворе. К таким сигналам относятся, *например*, потенциал, рН и др. Точку эквивалентности находят по перегибу кривой (рис. 9).



Рис. 9. Логарифмическая кривая титрования

В любом случае после построения кривой титрования и определения с её помощью объёма титранта, который потребовался для достижения т. э., расчёт результатов анализа проводят по закону эквивалентов.

***29. Спектроскопические методы анализа. Классификация***

 Все спектральные методы анализа основаны на использовании различных явлений, возникающих при **взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.**

В зависимости от **типа энергетического перехода** методы делят на: **гамма-спектральные, рентгеновские, оптические** и **радиоспектральные.**

В зависимости от характера взаимодействия электромагнитного излучения с веществом различают следующие группы спектроскопических методов анализа:

1. Методы анализа, основанные на поглощении веществом электромагнитного излучения (**абсорбционные** методы);

2. Методы анализа, основанные на испускании веществом электромагнитного излучения (**эмиссионные** методы);

3. Методы анализа, основанные на **рассеянии** электромагнитного излучения, на отражении электромагнитного излучения и других процессах.

Так, например, в абсорбционных методах через исследуемый образец пропускают электромагнитное излучение определённой длины волны. Если в данном образце имеются частицы, способные поглощать такое электромагнитное излучение, то интенсивность выходящего излучения будет меньше интенсивности излучения, попадающего на образец. Практически в абсорбционных методах анализа сравнивают интенсивность электромагнитного излучения, прошедшего через образец и не прошедшего через него. В эмиссионных методах спектрального анализа исследуемые частицы тем или иным образом переводят в возбуждённое состояние. При возвращении в своё основное состояние, они испускают электромагнитное излучение, интенсивность которого и измеряется. Переход частицы в возбуждённое состояние может происходить как в результате воздействия на неё энергии электромагнитного излучения (например, при фотолюминисценции), так и в результате воздействия других видов энергии (например, фотометрия пламени).



**Рис. 2.** Принципиальная схема абсорбционных (1) и эмиссионных (2) спектроскопических методов анализа.

В зависимости от вида частиц, взаимодействующих с электромагнитным излучением, спектроскопические методы анализа подразделяют на атомные и молекулярные. **Атомные** и **молекулярные** спектроскопические методы отличаются друг от друга характером получаемых спектров (атомные спектры - линейчатые, в то время как молекулярные состоят из широких полос поглощения или испускания), используемой аппаратурой и кругом решаемых задач.

# *30. Фотометрический анализ.*

**Фотометрический анализ** – часть спектрофотометрического анализа, основанный на получении окрашенных (поглощающих видимый свет) растворов и количественном измерении поглощения света этими растворами с помощью приборов с фотоэлементами.

В фотометрических методах используется избирательное поглощение света молекулами (сложными ионами) анализируемого вещества. При прохождении светового потока через слой вещества его интенсивность уменьшается вследствие процессов поглощения, отражения и рассеивания света. При анализе истинных растворов потерями на отражение и рассеяние света можно пренебречь либо учесть их, измеряя поглощение света относительно раствора сравнения.

Спектр поглощения является объективной характеристикой соединения и представляет собой кривую зависимости интенсивности поглощенного света от длины волны (частоты, волнового числа).

Для количественной оценки степени поглощения света используют две величины: оптическая плотность (А) и пропускание(Т), связывающие интенсивность падающего на раствор от источника света световой поток I0 и прошедший через раствор свет интенсивностью I.

**Закон Бугера – Ламберта-Бера**

Установлено, что величина А, характеризующей интенсивность поглощения света тем больше, чем больше толщина слоя окрашенного раствора (L) и его концентрация (С).

Связь между интенсивностью падающего и прошедшего через образец излучения задается хорошо известным *законом светопоглощения Бугера - Ламберта* — *Бера*

где *А* — оптическая плотность; I0, I — интенсивность падающего и прошедшего света соответственно; Ɛ — молярный коэффициент поглощения; *С* — молярная концентрация светопоглощающего компонента; L — толщина светопоглощающего слоя (в общем случае — длина оптического пути в исследуемом объекте).

**Основные элементы фотометрических приборов**

5

4

3

1

2

1 – источник света; 2 - монохроматор или светофильтр; 3 – кювета с раствором; 4 – фотоэлемент или фотоумножитель; 5- гальванометр.

# *31. Атомно-эмиссионный анализ. Уравнение Ломакина. Источники атомизации и возбуждения. Спектры эмиссии. Применение метода в анализе.*

**Атомно-эмиссионный анализ** (АЭС) основан на измерении испускания электромагнитного излучения возбуждёнными атомами. Источником возбуждения могут быть пламя, дуга, искра, и плазма. В источнике возбуждения проба из твёрдой фазы переходит в парообразную и атомизируется, атомы возбуждаются при столкновении с быстролетящими частицами (в основном с электронами) источника, а затем (Через 10-8) возвращаются на основной уровень с испусканием света.

В отличие от молекул атом не имеет колебательных и вращательных подуравней, поэтому возможны только электронные переходы. В соответствии с этим атомный спектр состоит из отдельных линий, которые не сливаются друг с другом из-за большой разницы энергий отдельных электронных уровней.

Количественная зависимость интенсивности излучения от концентрации не имеет линейного характера, что отражается **в уравнении Ломакина**: I=a\*cb, где a-коэффициент, зависящий от режима работы природы, стабильности и температуры источника возбуждения и b- коэффициент самопоглощения.

Если прологарифмировать уравнение Ломакина, то зависимость приобретает линейный характер, что удобно для практического применения при построении градуировочного графика lgI=lga+blgc

# *32. Атомно-абсорбционный анализ. Уравнение Бугера-Ламберта-Бера. Источника атомизации и возбуждения. Применение метода в анализе*

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ (атомно-абсорбц. спектрометрия), метод количеств. [элементного анализа](https://xumuk.ru/encyklopedia/2/5354.html) по [атомным спектрам](https://xumuk.ru/encyklopedia/407.html) поглощения ([абсорбции](https://xumuk.ru/encyklopedia/4.html)). Через слой атомных [паров](https://xumuk.ru/encyklopedia/2/3187.html) [пробы](https://xumuk.ru/bse/2226.html), получаемых с помощью атомизатора (см. ниже), пропускают излучение в диапазоне 190-850 нм. В результате поглощения квантов света [атомы](https://xumuk.ru/encyklopedia/401.html) переходят в возбужденные энергетич. состояния. Этим переходам в [атомных спектрах](https://xumuk.ru/encyklopedia/407.html) соответствуют т. наз. резонансные линии, характерные для данного элемента. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера (см. [Абсорбционная спектроскопия](https://xumuk.ru/encyklopedia/3.html)), мерой [концентрации](https://xumuk.ru/encyklopedia/2115.html) элемента служит оптич. плотность A = lg(I0/I), где I0 и I-интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой.

Источники возбуждения и атомизации в спектральном анализе.

Атомизацию, как источник возбуждения, используют в атомно-адсорбционной спектроскопии. Существует много способов атомизации соединений , осуществляемых в большинстве случаев за счет тепловой энер­гии электричества или пламени. Для оптимального перехода в атомный пар необходим строгий контроль за температурой. Слишком высокая температура может быть так же неблаго­приятна, как и слишком низкая, потому что часть атомов иони­зируется и, следовательно, не поглощает при ожидаемых дли­нах волн. Но, с другой стороны, высокая температура способ­ствует снижению влияния матрицы, поэтому следует найти компромисс между этими температурами.

В атомной эмиссионной спектроскопии используют более мощные источники возбуждения. Как известно свободный атом может принимать энергию от внешнего источника и возбуждаться; это означает, что один из его электронов переходит с основного на более высокий энергетический уровень. Возвращаясь в основное состояние, атом испускает фотон с энергией, соответствующей определенной частоте или длине волны. На практике существует несколько способов возбуждения, из которых наибольшее значение имеют электрические дуга и искра, пламя, электрогенеризованная плазма в газе-носителе.

# *33. Электрохимические методы анализа. Потенциометрический метод. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Уравнение Нернста. Электроды индикаторные и электроды сравнения. Ионоселективные электроды.*

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА** — совокупность методов качественного и [количественного анализа](http://www.mining-enc.ru/k/kolichestvennyj-analiz/) веществ, основанных на процессах, происходящих на электродах или в межэлектродном пространстве. При этом изменяется ряд параметров, например электродный потенциал, сила тока, количество электричества, полное сопротивление, ёмкость, электропроводность, диэлектрическая [проницаемость](http://www.mining-enc.ru/p/pronicaemost/), значения которых пропорциональны концентрациям определяемых веществ.

Различают методы, основанные на электродной электрохимической реакции (потенциометрия, [полярография](http://www.mining-enc.ru/p/polyarografiya/), вольтамперометрия, амперометрия, электролиз, [кулонометрия](http://www.mining-enc.ru/k/kulonometriya-/%20/o%20%D0%9A%D1%83%D0%BB%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F%20) и др.); методы, не связанные электродной электрохимической реакцией (кондуктометрия, диэлкометрия), и методы, связанные с изменениями структуры двойного электрического слоя (тензометрия).

**Потенциометрия** — метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Иначе говоря, зависимость равновесного потенциала электрода от активности концентраций определяемого иона, описываемая уравнением Нернста.

Е = E0 + 0,059 \* n \* lgC

E – равновес. потенц.

E0- стандартный потенциал

n - число электронов

C – ионная концентрация

**Прямая потенциометрия** основана на непосредственном измерении потенциала индикаторного электрода и вычислении активности потен-циалопределяющих ионов по уравнению Нернста. Прямой потенцио- метрический метод часто называют *ионометрическим методом* анализа (*ионометрией*).

Метод применяется для определения концентрации водородных ионов или рН растворов. Ионометрия – удобный, простой и экспресс- ный современный метод: продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы (на измерение тратится не более 2 минут).

В методе ионометрии предварительно, пользуясь растворами с из- вестной концентрацией, градуируют электрод (опытным путем опреде- ляют зависимость его потенциала от концентрации потенциал- определяющего иона). Затем измеряют потенциал раствора с неизвест- нойконцентрацией определяемого иона и по градуировочному графику находят его содержание.

Ионоселективные электроды позволяют измерять концентрации ионов до 10

-6 М в растворе. При этом необходимый для определения

объем раствора составляет не более 0.1 мл.

**Потенциометрическое титрование** - является объемноаналитическим методом, в котором окончание титрования определяют по резкому изменению потенциала индикаторного электрода в близи точки эквивалентности.

Это объясняется тем, что между электродным потенциалом и показателем концентрации (активности) ионов существует линейная зависимость. Электроды сравнения: каломельный или хлор серебряный.

Индикаторные электроды в потенциометрическом титровании выбирают в зависимости от типа протекающей реакции и природы ионов в растворе.

При реакциях окислительно-восстановительных в качестве индикаторного электрода используют электроды из платины, золота.

При реакциях нейтрализации – электроды, зависящие от pH(пример: водородный, сурьмяный и т. д.).

При реакциях осаждения и комплексообразования – электроды, потенциал которых является функцией концентрации ионов.

Потенциометрическое титрование можно проводить по компенсационному и некомпенсационному методу.

В первом случае измеряют ЭДС ячейки. Во втором – силу тока в цепи. Затем строят график.

+Кривые титрования могут быть построены в координатах: потенциал индикаторного электрода (Е) – объем титранта(V)

Индикаторным называется электрод, потенциал которого зависит от изменения концентрации ионов. Потенциал электрода сравнения не зависит от состава и концентрации анализируемого раствора.

Электроды сравнения — электрохимические системы, предназначенные для измерения электродных потенциалов. Необходимость их использования обусловлена невозможностью измерения величины потенциала отдельного электрода. Применяется, в частности, в составе электролитических ячеек.

Ионоселективные электроды – это специальные электрохимические электроды, равновесный потенциал (когда окислительная и восстановительная реакции уравновешены) которых в растворе электролита, содержащего определенные ионы, в любом случае зависит от концентрации этих ионов.

# *34. Электрохимические методы анализа. Вольтамперометрия. Уравнение Ильковича. Электроды в вольтамперометрии.*

Вольтамперометрия основана на измерении зависимости сила тока в электролитической ячейке от внешнего приложенного напряжения. Графически зависимость изображается вольтамперограммой или вольтамперной кривой.

В зависимости от используемого индикаторного электрода методы делят на полярографию и вольтамперометрию.

В полярографии индикаторным электродом является ртутный капающий электрод, а электрод сравнения – слой ртути на дне электролизера (донная ртуть). Вольтамперную кривую в полярографии называют полярограммой.

В других методах вольтамперометрии в качестве индикаторных электродов используют микродисковыеплатиновый или графитовый электроды.

Потенциал полуволны зависит от природы вещества и применяется для идентификации (качественный анализ). Высота волны, пропорциональная концентрации вещества в растворе, используется для количественного анализа и определяется разностью между предельным и остаточным токами.

Потенциал, при котором наблюдается резкое увеличение тока, называют потенциалом разложения. Он соответствует началу электрохимической реакции восстановления иона металла на электроде с образованием в случае…

Зависимость Id от концентрации вещества в растворе подчиняется уравнению Ильковича: Id=kC

Содержание вещества в полярографии определяют обычно методами градуировочного графика, сравнения или добавок.

Полярография используется для определения элементов при их концентрации в растворе не ниже 10-5 – 10-6

В настоящее время описаны методики полярографическогоопределения в водах более тридцати катионов металлов, в том числе и целого ряда анионов и некоторые органические соединения.

# *35. Основные методы хроматографического анализа. Элюентная и фронтальная хроматографии. Некоторые характеристики хроматографического определения. Применение в анализе.*

**Хроматографические методы анализа.**

Используется для предварительного разделения смеси компонентов, которые находятся в одной фазе. Метод разделения веществ, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.

Этот метод используется для идентификации и количественного определения веществ.

Основан метод на процессе многократного перераспределения веществ или частиц между двумя несмешивающимися и движущимися друг относительно друга фазами, приводящий к образованию зон индивидуальных компонентов разделяемой смеси.

Впервые этот метод разделения был предложен русским учёным М.С.Цветом в 1903 году, который разделил хлорофилл на несколько состовляющих.

Суть процесса заключается в перемещении подвижной фазы, содержащей разделяемые компоненты (сорбаты), отночительно неподвижной фазы. Подвижная фаза может быть газообразной или жидкой. Неподвижная фаза – это твёрдое вещество (сорбент) на которых осуществляется удерживание и разделение компонентов смеси. При перемещении подвижной фазы вдоль подвижной разделяемые компоненты распределяются между фазами в соответствии с их сродством к материалу неподвижной фазы.

Жидкость или газ, используемые в качестве подвижной фазы - называют элюентом.

Элюентная хроматография. В колонку вводят разделяемые вещества, растворённые в элюенте и далее промывают её элюентом. Разделяемые вещества перемещаются вдоль колонки с разной скоростью, зависящей от способности к сорбции компонентов смеси на сорбенте. Если скорость перемещения разделяемых веществ значительно отличаются, то на выходе каждой фракции получают хроматограмму.

Аналитический сигнал должен быть связан с концентрацией.

Фронтальная хроматография. В колонку непрерывно вводят раствор смеси веществ А и Б. Из колонки сначала будет вытекать чистый растворитель С, затем порции элюата будут содержать менее сорбируемое вещество А (С+А). Когда сорбент насытится сорбируемым веществом Б, элюант будет содержать оба разделяемых компонента А и Б (С+А+Б).