

121

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.  
ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА**

*Методические указания  
к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке  
к интернет-тестированию по химии  
для студентов 1-го курса всех специальностей*

Воронеж 2011

Библиотека  
Воронежский ГАСУ

УДК 543  
ББК 24.4

Составители О. В. Слепцова, О. Б. Кукина, О. Б. Рудаков

**Аналитическая химия. Химическая идентификация и анализ вещества:** метод. указания к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке к интернет-тестированию для студ. 1-го курса всех спец. / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост.: О.В. Слепцова, О.Б. Кукина, О.Б. Рудаков. – Воронеж, 2011. – 38 с.

Методические указания содержат краткие теоретические сведения по темам: «Теоретические основы аналитической химии», «Качественный и количественный химический анализ», «Физические и физико-химические методы анализа», примеры решения типовых задач интернет-тестирования, задания для самостоятельного решения.

Предназначены для студентов 1-го курса всех специальностей, обучающихся по программам бакалавриата и специалитета.

Ил. 4. Табл. 8. Библиогр.: 7 назв.

УДК 543  
ББК 24.4

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Воронежского государственного архитектурно-строительного  
университета

Рецензент – кафедра физики и химии Военного авиационного  
инженерного университета (г. Воронеж)

## ВВЕДЕНИЕ

В практической деятельности специалистов строительного профиля часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания. Химический анализ позволяет: 1) оценить качество сырья; 2) контролировать процесс производства; 3) определить качество выпускаемой продукции; 4) проанализировать отходы производства с целью их утилизации; 5) спланировать мероприятия по охране окружающей среды.

Научной основой химического анализа веществ является *аналитическая химия*. Методы аналитической химии основаны на получении и измерении *аналитического сигнала*. Аналитический сигнал – это любое проявление химических или физических свойств вещества, которые можно использовать для установления его качественного или количественного состава. При помощи *качественного анализа* определяют из каких химических элементов, ионов, групп атомов и молекул состоит вещество. *Количественный анализ* позволяет по зависимости аналитического сигнала от концентрации веществ рассчитать содержание компонентов в объекте. Обычно качественный анализ предшествует количественному.

Анализ веществ проводят с помощью химических, физических или физико-химических методов, реже используют *биологические методы*. *Химические методы* основаны на химических реакциях. Для анализа обычно используют химические реакции с характерным внешним эффектом (выделение газа, появление осадка или окраски и т.д.). Эти внешние эффекты являются в данном случае аналитическими сигналами. Происходящие химические изменения называют *аналитическими реакциями*, а вещества, вызывающие эти реакции, *химическими реагентами*.

При анализе *физическими методами* не прибегают к химическим реакциям, для исследования используют приборы. К физическим методам относят атомно-адсорбционный, люминесцентный и другие виды спектрального анализа, рентгеноструктурный анализ и электронную микроскопию, и т.д.

С помощью *физико-химических методов* изучают физические явления, которые происходят при химических реакциях. Например, в фотоколориметрическом методе измеряют интенсивность окраски в зависимости от концентрации вещества, в кондуктометрическом методе измеряют изменение электрической проводимости и т.д. В хроматографическом анализе определяют не только интенсивность аналитического сигнала, но и время удерживания аналита в хроматографической системе.

Физико-химические и физические методы анализа объединяют под общим названием *инструментальные методы анализа*.

## Тема 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### 1.1. Вопросы для подготовки

Теория электролитической диссоциации Аррениуса, диссоциация сильных и слабых электролитов, степень и константа электролитической диссоциации, равновесия в растворах электролитов, диссоциация воды, водородный показатель.

### 1.2. Вычисление концентрации водородных и гидроксидных ионов и pH в растворах сильных электролитов

Большинство аналитических реакций протекает в растворе. Это реакции нейтрализации, кислотно-основного взаимодействия, осаждения малорастворимых соединений, выделения и поглощения газов и т.д. Поэтому изучение процессов в растворах электролитов является одной из теоретических основ аналитической химии.

При растворении в воде молекулы электролитов диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы. Количественной мерой процесса диссоциации служит *степень диссоциации*  $\alpha$ , которую принято выражать в процентах или долях от единицы. Степень электролитической диссоциации  $\alpha$  равна отношению числа молекул электролита  $N_{\text{дисс}}$ , распавшегося на ионы в данном растворе, к общему числу его растворенных молекул  $N_{\text{раст}}:$

$$\alpha = \frac{N_{\text{дисс}}}{N_{\text{раст}}} \cdot 100\%,$$

Если перейти к концентрациям вещества, введенного в раствор  $c_{\text{раст}}$  и продиссоциировавшего  $c_{\text{дисс}}$ , то выражение для степени электролитической диссоциации  $\alpha$  выглядит следующим образом:

$$\alpha = \frac{c_{\text{дисс}}}{c_{\text{раст}}} \cdot 100\%.$$

Сильные электролиты в достаточно разбавленных водных растворах диссоциированы практически полностью, поэтому говорят о 100 %-й диссоциации. К сильным электролитам относят почти все соли, гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ), некоторые неорганические кислоты ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$  и др.).

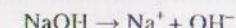
Сильные одноосновные кислоты диссоциируют полностью ( $\alpha = 100\%$ ) в одну ступень с образованием ионов водорода  $\text{H}^+$ , например:



При этом концентрация распавшихся на ионы молекул кислоты  $c_{\text{дисс}}$  численно будет равна концентрации растворенной кислоты  $c_{\text{кисл}} = c_{\text{раст}}$  и концентрации образовавшихся ионов водорода  $c_{\text{H}^+}:$

$$c_{\text{кисл}} = c_{\text{H}^+}.$$

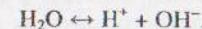
Сильные однокислотные основания диссоциируют полностью ( $\alpha = 100\%$ ) в одну ступень с образованием гидроксид-ионов  $\text{OH}^-$ , например:



При этом концентрация распавшихся на ионы молекул основания  $c_{\text{дисс}}$  численно будет равна концентрации растворенного основания  $c_{\text{осн}} = c_{\text{раст}}$  и концентрации образовавшихся гидроксид-ионов  $c_{\text{OH}^-}:$

$$c_{\text{осн}} = c_{\text{OH}^-}.$$

Наиболее приемлемым растворителем в аналитической практике является вода. Вода – очень слабый электролит, ее диссоциация является обратимым процессом:



В чистой воде, а также в любом водном растворе произведение концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  есть величина постоянная, называемая *ионным произведением воды*  $K_w:$

$$K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-}.$$

При температуре 25 °C  $K_w = 10^{-14}$ .

В чистой воде  $c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$  моль/л. Такие растворы называют *нейтральными*. Если в растворе  $c_{\text{H}^+} > 10^{-7}$  моль/л, то *реакция среды кислая*. Когда  $c_{\text{H}^+} < 10^{-7}$  моль/л, *реакция среды является щелочной*.

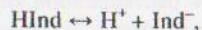
При оценке кислотности или щелочности среды удобнее пользоваться не концентрацией водородных ионов, а взятым с обратным знаком значением ее десятичного логарифма, который называется *водородным показателем pH*:

$$pH = -\lg c_{\text{H}^+}.$$

Соотношение между реакцией среды и значениями водородного показателя выражается следующим образом: нейтральная среда  $pH = 7$ , кислая среда  $pH < 7$ , щелочная среда  $pH > 7$ .

Протекание многих аналитических реакций существенно зависит от реакции среды в растворе. Качественно реакцию среды можно определить с помощью кислотно-основных индикаторов – веществ, окраска которых зависит от pH (табл.1). Эти вещества, например, лакмус, фенолфталеин или метиловый

оранжевый представляют собой слабые органические кислоты (или основания), частично диссоциирующие в растворе:



где  $HInd$  – недиссоциированная молекула индикатора,  $Ind^-$  – анион индикатора. Окраска молекулярной формы  $HInd$  и ионной формы  $Ind^-$  не совпадают.

Таблица 1  
Характеристика некоторых индикаторов

Индикатор	Цвет индикатора в различных средах		
	кислая	нейтральная	щелочная
лакмус	красный	фиолетовый	синий
фенолфталеин	бесцветный	бесцветный	малиновый
метиловый оранжевый	розовый	бледно-оранжевый	желтый

Кислотность раствора может меняться в результате химической реакции, поэтому поддержание определенного значения  $pH$  часто является одним из решающих условий ее протекания. Заданное значение  $pH$  поддерживается постоянным с помощью буферных растворов. Буферным называют такой раствор электролитов, в котором  $pH$  относительно мало меняется при разбавлении или концентрировании раствора, при добавлении к нему кислоты или щелочи. Буферными свойствами обладают смеси растворов слабых кислот или слабых оснований с их солями ( $CH_3COOH + CH_3COONa$ ,  $NH_4OH + NH_4Cl$ ), а также смеси растворов солей многоосновных кислот ( $Na_2HPO_4$  и  $NaH_2PO_4$ ).

**Пример 1.** Концентрация гидроксид-ионов в растворе с  $pH = 4$  составляет

- моль/л:  
1)  $10^{-10}$     2)  $10^{-12}$     3)  $10^{-4}$     4)  $10^{-7}$

*Решение*

- Выразим концентрацию ионов водорода  $c_{H^+}$  из формулы для расчета водородного показателя  $pH$ :

$$pH = -\lg c_{H^+}, \\ c_{H^+} = 10^{-pH}$$

- Определим концентрацию ионов водорода  $c_{H^+}$  в растворе с  $pH = 4$ :

$$c_{H^+} = 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

- Воспользовавшись выражением для ионного произведения воды

$$K_w = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$$

определим концентрацию гидроксид-ионов  $c_{OH^-}$ :

$$c_{OH^-} = \frac{K_w}{c_{H^+}}$$

$$c_{OH^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \text{ моль/л.}$$

*Ответ:* 1)  $10^{-10}$  моль/л.

**Пример 2.** Раствор азотной кислоты имеет  $pH = 2$ . Концентрация кислоты в растворе при 100 %-й диссоциации равна \_\_\_\_\_ моль/л:

- 1) 0,001    2) 0,1    3) 0,01    4) 0,05

*Решение*

- Азотная кислота является сильной одноосновной кислотой:  
 $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ .

Концентрация ионов водорода  $c_{H^+}$  при 100 %-й диссоциации равна общей концентрации кислоты  $c_{\text{кисл}}$ :

$$c_{H^+} = c_{\text{кисл}}$$

Следовательно, водородный показатель можно рассчитать по формуле

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg c_{\text{кисл}}$$

- Отсюда концентрация кислоты

$$c_{\text{кисл}} = 10^{-pH}, \\ c_{\text{кисл}} = 10^{-2} = 0,01 \text{ моль/л.}$$

*Ответ:* 3) 0,01 моль/л.

**Пример 3.** Раствор серной кислоты имеет  $pH = 1$ . Концентрация кислоты в растворе при 100 %-й диссоциации равна \_\_\_\_\_ моль/л:

- 1) 0,001    2) 0,01    3) 0,5    4) 0,05

*Решение*

- Серная кислота является сильной по первой ступени диссоциации:  
 $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ .

Но для аналитических концентраций можно считать, что она полностью диссоциирует по уравнению



то есть концентрация ионов водорода  $c_{H^+}$  в 2 раза превышает общую концентрацию кислоты

$$c_{H^+} = 2 \cdot c_{\text{кисл}}$$

$$c_{\text{кисл}} = \frac{c_{H^+}}{2}$$

- Рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе с  $pH = 1$ , учитывая, что  $c_{H^+} = 10^{-pH}$ :

$$c_{H^+} = 10^{-1} \text{ моль/л.}$$

- Рассчитаем концентрацию кислоты:

$$c_{\text{кисл}} = \frac{10^{-1}}{2} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

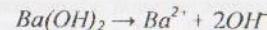
Ответ: 4) 0,05 моль/л.

**Пример 4.** Раствор гидроксида бария имеет pH = 12. Концентрация основания при 100 %-й диссоциации равна \_\_\_\_ моль/л:

- 1) 0,1      2) 0,005      3) 0,01      4) 0,007

*Решение*

- Основание  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  является двухкислотным основанием. При 100 %-й диссоциации



концентрация  $\text{OH}^-$ -ионов в растворах  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  будет в 2 раза выше, чем общая концентрация основания  $c_{\text{осн}}$ :

$$c_{\text{OH}^-} = 2 \cdot c_{\text{осн}},$$

$$c_{\text{осн}} = \frac{c_{\text{OH}^-}}{2}.$$

- Рассчитаем концентрацию ионов водорода в растворе с pH = 12, учитывая, что  $c_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}}$ :

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

- Рассчитаем концентрацию гидроксид-ионов, воспользовавшись выражением для ионного произведения воды:

$$K_w = c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-},$$

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{K_w}{c_{\text{H}^+}},$$

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} = 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

- Рассчитаем концентрацию основания:

$$c_{\text{осн}} = \frac{c_{\text{OH}^-}}{2}, c_{\text{осн}} = \frac{10^{-2}}{2} = \frac{0,01}{2} = 0,005 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 2) 0,005 моль/л.

### 1.3. Задания для самостоятельного решения

1. Концентрация ионов водорода в чистой воде при 25 °C равна \_\_\_\_ моль/л:  
1)  $1 \cdot 10^{-4}$       2) 1      3) 0      4)  $1 \cdot 10^{-7}$

2. Размерность концентрации в уравнении  $\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^+}$  \_\_\_\_ :

1) г/мл      2) г/л      3) %      4) моль/л

3. Раствор серной кислоты имеет pH = 2. Концентрация кислоты в растворе при 100 %-й диссоциации равна \_\_\_\_ моль/л:

- 1) 0,001      2) 0,01      3) 0,05      4) 0,005

4. При разбавлении 0,2 М раствора соляной кислоты в 2 раза, pH равен \_\_\_\_:  
1) 13      2) 14      3) 1      4) 4

5. Раствор гидроксида бария имеет pH = 13. Концентрация основания при его 100 %-й диссоциации равна \_\_\_\_ моль/л:

- 1) 0,005      2) 0,1      3) 0,01      4) 0,05

6. В 1 л раствора гидроксида калия, имеющего pH = 13, содержится \_\_\_\_ моль KOH:  
1) 0,1      2) 0,5      3) 1      4) 0,2

7. Раствор гидроксида натрия имеет pH = 12. Концентрация основания в растворе при 100 %-й диссоциации равна \_\_\_\_ моль/л:

- 1) 0,005      2) 0,01      3) 0,1      4) 0,001

## Тема 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

### 2.1. Вопросы для подготовки к занятию

Качественный химический анализ: алгоритм идентификации; качественный анализ анионов и катионов и его применение для идентификации строительных материалов.

### 2.2. Идентификация катионов и анионов неорганических веществ

Методы химического качественного анализа базируются на ионных реакциях, которые позволяют идентифицировать элементы в форме тех или иных ионов. В ходе реакций образуются труднорастворимые соединения, окрашенные комплексные соединения, происходит окисление или восстановление с изменением цвета раствора. Такие аналитические реакции называются **качественными**. Вещества, которые используются для проведения аналитических реакций, называются **реактивами** или **реагентами**.

Реакции, при которых реагент реагирует с несколькими ионами, называются **общими**. Например, общей реакцией для ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , бария  $\text{Ba}^{2+}$  и стронция  $\text{Sr}^{2+}$  является их взаимодействие с сульфат-ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ , с которыми они образуют белые кристаллические осадки. **Частными или характерными** реакциями называют такие, при которых различные реагенты образуют харак-

терные соединения с одним ионом. Например, характерной реакцией иона  $\text{Ca}^{2+}$  является реакция с оксалатом аммония.

Реактивы, дающие общие реакции, могут быть *групповыми* и служить для отделения одной группы ионов от другой. *Селективными* (избирательными) являются такие реактивы, которые взаимодействуют с небольшим числом ионов. *Специфические* реактивы реагируют только с одним ионом. Такие реактивы позволяют обнаружить искомый ион в присутствии других ионов. Примером может служить щелочь, применяемая для обнаружения ионов аммония, а также крахмал, позволяющий открывать йод.

Качественные реакции на некоторые катионы приведены в табл. 2, на анионы – в табл. 3.

Таблица 2  
Качественные реакции на катионы

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
$\text{H}^+$ (кислая среда)	лакмус	красное окрашивание
	метиловый оранжевый	розовое окрашивание
$\text{Li}^+$	пламя	карминово-красное окрашивание
$\text{Na}^+$	пламя	желтое окрашивание
$\text{K}^+$	пламя	фиолетовое окрашивание
$\text{NH}_4^+$	щелочь, нагрев	появляется запах аммиака: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ag}^+$	$\text{Cl}^-$	выпадает белый осадок: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$
$\text{Mg}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	образуется белый аморфный осадок: $2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{MgOH})_2\text{CO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$
	гидрофосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ в присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$	образуется белый кристаллический осадок: $\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$
	$\text{NaOH}$	образуется белый аморфный осадок: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 \downarrow$
$\text{Ca}^{2+}$	пламя	кирпично-красное окрашивание
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	образуется белый осадок: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3 \downarrow$
	оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	образуется белый осадок: $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$

Окончание табл. 2

Катион	Воздействие или реактив	Наблюдаемая реакция
$\text{Sr}^{2+}$	пламя	карминово-красное окрашивание
	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	образуется белый осадок: $\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrCO}_3 \downarrow$
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	образуется белый осадок: $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SrSO}_4 \downarrow$
$\text{Ba}^{2+}$	пламя	желто-зеленое окрашивание
	$\text{SO}_4^{2-}$	выпадает белый осадок: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$
$\text{Cu}^{2+}$	вода	гидратированные ионы $\text{Cu}^{2+}$ имеют голубую окраску
	избыток аммиака $\text{NH}_3$	образуется темно-синий раствор аммиаката меди
$\text{Fe}^{2+}$	гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	образуется красно-коричневый осадок: $2\text{Cu}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$
	гексацианоферрат (III) калия (красная кровяная соль) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	выпадает темно-синий осадок (турбулева синь): $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
$\text{Zn}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$	образуется белый осадок: $\text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{ZnS} \downarrow + 2\text{H}^+$
$\text{Pb}^{2+}$	$\Gamma$ ( $\text{KI}$ )	выпадает золотисто-желтый осадок: $\text{Pb}^{2+} + 2\Gamma \rightarrow \text{PbI}_2 \downarrow$
	$\text{SO}_4^{2-}$	выпадает белый осадок: $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 \downarrow$
$\text{Al}^{3+}$	избыток щелочи $\text{NaOH}$	выпадает осадок гидроксида алюминия: $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ , который при дальнейшем приливании щелочи растворяется
$\text{Fe}^{3+}$	гексацианоферрат (II) калия (желтая кровяная соль) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	выпадает темно-синий осадок (берлинская лазурь): $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$
	$\text{SCN}^-$ (роданид калия $\text{KCNS}$ или роданид аммония $\text{NH}_4\text{CNS}$ )	появляется ярко-красное окрашивание: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{CNS}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CNS})_3$

Качественные реакции на анионы

Таблица 3

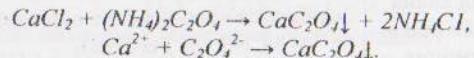
Анион	Реактив	Наблюдаемая реакция
OH <sup>-</sup> (щелочная среда)	лакмус	синее окрашивание
	фенолфталеин	малиновое окрашивание
F <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	выпадает белый творожистый осадок: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow$
Cl <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	выпадает белый творожистый осадок: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$
Br <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	выпадает светло-желтый творожистый осадок: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr} \downarrow$
I <sup>-</sup>	Ag <sup>+</sup>	выпадает желтый творожистый осадок: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} \downarrow$
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	дифениламин (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	образуется вещество интенсивного синего цвета
S <sup>2-</sup>	ацетат свинца Pb(CH <sub>3</sub> COOH) <sub>2</sub>	образуется черный осадок PbS↓: $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup> (BaCl <sub>2</sub> )	выпадает белый мелкокристаллический осадок: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup> (HCl)	выделяется углекислый газ: $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$
SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sup>+</sup>	появляется гель кремниевой кислоты: $2\text{H}^+ + \text{SiO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \downarrow$
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ag <sup>+</sup>	выпадает светло-желтый осадок: $3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow$
	магнезиальная смесь MgCl <sub>2</sub> +NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH	образуется белый кристаллический осадок: $\text{PO}_4^{3-} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$

**Пример 1.** Для обнаружения в растворе катионов кальция применяют \_\_\_\_:

- 1) нитрат аммония                    3) сульфид аммония  
2) оксалат аммония                    4) хлорид аммония

*Решение*

Для обнаружения в растворе катионов кальция используют оксалат аммония:



Образуется белый мелкокристаллический осадок оксалата кальция CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Ответ: 2) оксалат аммония.

**Пример 2.** Признаком протекания качественной реакции между йодом и крахмалом является \_\_\_\_:

- 1) выпадение бурого осадка                    3) образование синей окраски  
2) выделение бурого газа                    4) образование бурой окраски

*Решение*

Раствор йода окрашивает крахмальный клейстер в синий цвет.  
Ответ: 3) образование синей окраски.

### 2.3. Задания для самостоятельного решения

- Роданид калия KCNS с ионом Fe<sup>3+</sup> образует \_\_\_\_ раствор:  
1) бледно-зеленый                    3) кроваво-красный  
2) желтый                                4) синий
- При взаимодействии ионов Fe<sup>3+</sup> с роданидом калия наблюдается образование \_\_\_\_:  
1) кроваво-красного раствора                    3) темно-синего осадка  
2) темно-синего раствора                        4) бурого осадка
- Реагентом на ионы Fe<sup>3+</sup> является вещество, формула которого \_\_\_\_:  
1) NH<sub>4</sub>CNS                                3) KOH  
2) NH<sub>4</sub>Cl                                    4) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Качественная реакция на ионы Fe<sup>3+</sup> описывается уравнением \_\_\_\_:  
1)  $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$   
2)  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{KCl}$   
3)  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{CuCl}_2$   
4)  $\text{FeCl}_3 + 3\text{KF} \rightarrow \text{FeF}_3 + 3\text{KCl}$
- Для селективного обнаружения ионов железа (III) в растворе используется раствор \_\_\_\_:  
1) медного купороса                    3) магнезиальной смеси  
2) соли Мора                              4) желтой кровянной соли
- Для селективного обнаружения ионов железа (II) в растворе используется раствор \_\_\_\_:  
1) соли Мора                              3) кислоты Каро  
2) красной кровянной соли              4) реактива Несслера
- Для обнаружения ионов Cu<sup>2+</sup> в растворе можно использовать раствор \_\_\_\_:

- 1) нитрата аммония      3) хлорида аммония  
 2) бромида аммония      4) амиака
8. Признаком протекания качественной реакции ионов меди (II) с раствором амиака является образование \_\_\_\_:  
 1) черного осадка      3) темно-зеленого раствора  
 2) темно-синего осадка      4) ярко-синего раствора
9. При взаимодействии ионов меди (II) с раствором  $K_4[Fe(CN)_6]$  образуется \_\_\_\_:  
 1) красно-коричневый осадок      3) черный осадок  
 2) темно-синий раствор      4) раствор желтого цвета
10. Ионы натрия окрашивают пламя в \_\_\_\_ цвет:  
 1) зеленый      3) фиолетовый  
 2) красный      4) желтый
11. Ионы калия окрашивают пламя в \_\_\_\_ цвет:  
 1) зеленый      3) фиолетовый  
 2) красный      4) желтый
13. Ионы  $Ba^{2+}$  в растворе можно обнаружить с помощью реагента, формула которого \_\_\_\_:  
 1)  $CH_3COOH$       3)  $H_2S$   
 2)  $HNO_3$       4)  $H_2SO_4$
13. Групповым реагентом на ионы кальция, стронция и бария является раствор \_\_\_\_:  
 1) сероводорода      3) гидроксида натрия  
 2) азотной кислоты      4) серной кислоты
14. При взаимодействии ионов свинца (II) с йодидом калия образуется \_\_\_\_:  
 1) осадок черного цвета      3) бурый осадок  
 2) белый осадок      4) осадок желтого цвета
15. Реагентом для обнаружения ионов цинка в растворе является \_\_\_\_:  
 1)  $H_2SO_4$       3)  $HCl$   
 2)  $H_2S$       4)  $H_3PO_4$
16. Черный осадок с сульфид-ионом ( $S^{2-}$ ) образует ион \_\_\_\_:  
 1)  $Ba^{2+}$       3)  $Na^+$   
 2)  $Zn^{2+}$       4)  $Pb^{2+}$
17. Силикат-ион ( $SiO_3^{2-}$ ) обнаруживается в растворе действием \_\_\_\_:  
 1)  $HCl$       3)  $NaCl$   
 2)  $NaOH$       4)  $NH_3 \cdot H_2O$
18. Наиболее селективным реагентом для обнаружения катионов аммония является \_\_\_\_:  
 1) раствор щелочи      3) раствор кислоты  
 2) раствор  $CuSO_4$       4) раствор  $KMnO_4$
19. Доказать присутствие карбонат-иона можно с помощью раствора \_\_\_\_:  
 1) сильной кислоты      3) перманганата калия  
 2) сероводорода      4) щелочи
20. Для качественного обнаружения карбонат-иона используется раствор \_\_\_\_:  
 1) сильного основания      3) сильной кислоты  
 2) органического индикатора      4) средней соли
21. При обнаружении сульфат-ионов раствором соли бария наблюдается образование \_\_\_\_:  
 1) белого осадка      3) белого раствора  
 2) бурого осадка      4) бурого раствора
22. Присутствие нитрат-ионов в растворе можно доказать, используя в качестве реагента \_\_\_\_:  
 1) магнезиальную смесь      3) дифениламин  
 2) раствор щелочи      4) раствор йода
23. Качественным реагентом на фосфат-ионы является \_\_\_\_:  
 1) красная кровяная соль      3) реагент Несслера  
 2) дифениламин      4) магнезиальная смесь

### ТЕМА 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

#### 3.1. Вопросы для подготовки

Количественный химический анализ: гравиметрический и титриметрический методы исследования и их использование для изучения свойств конструкционных материалов, используемых в строительстве.

#### 3.2. Сущность гравиметрического и титриметрического методов анализа

**Количественный анализ** – определение содержания (массы, концентрации и т.п.) или количественных соотношений компонентов в анализируемом образце.

Различают следующие методы количественного химического анализа (табл. 4).

Таблица 4  
Классификация химических методов количественного анализа

Метод	Принцип метода
Гравиметрический	Измерение массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соответствующих соединений
Титриметрический	Измерение объема израсходованного на реакцию раствора реагента точно известной концентрации

**Гравиметрический метод (гравиметрия)** – метод количественного анализа в аналитической химии, который основан на измерении массы определяемого компонента, выделенном в чистом виде либо в виде соединения определенного состава. Методы гравиметрического анализа делятся на несколько типов (табл.5).

Таблица 5  
Методы гравиметрического анализа

Метод	Принцип метода
Выделения	определяемую составную часть выделяют в свободном состоянии и взвешивают
Осаждения	определяемую составную часть осаждают в виде мало- растворимого соединения определенного состава, осадок промывают, прокаливают и взвешивают
Отгонки	определяемую составную часть превращают в летучее соединение и отгоняют при нагревании

Соединение, в виде которого осаждается определяемый элемент, называется **осаждаемой формой**, а соединение, в виде которого взвешивается определяемое вещество, – **гравиметрической (весовой) формой**.

Сущность **титриметрического анализа (титриметрии)** состоит в определении концентрации веществ, проводимом титрованием.

Титрование осуществляется путём прибавления к точно измеренному объёму исследуемого раствора одного вещества по каплям из бюретки стандартного раствора другого вещества (рис. 1). Раствор, концентрация которого определяется, называется **исследуемым**, а второй, концентрация которого точно известна, – **рабочим или титрантом**. Титрование ведется до **точки эквивалентности**. В точке эквивалентности количества эквивалентов реагирующих веществ равны.

Эквивалентом элемента называется такое его количество, которое соединяется с 1 моль атомов водорода или замещает то же количество атомов водорода в химических реакциях. Например, в соединениях  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PH}_3$  эквивалент брома, кислорода, фосфора равен соответственно 1 моль,  $1/2$  моль,  $1/3$  моль.

Масса 1 эквивалента элемента называется **молярной массой эквивалента**  $M_e$ . В приведенных выше соединениях эквивалентные массы Br, O, P соответственно равны 80;  $16/2=8$  и  $31/3=10,3$  г/моль.

Эквивалентом **сложного вещества** называется такое его количество, которое взаимодействует без остатка с 1 эквивалентом водорода или с 1 эквивалентом любого другого вещества.

**Молярная масса эквивалента кислоты** равна её молярной массе, деленной на основность кислоты (число атомов водорода):

$$M_e(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

**Молярная масса эквивалента основания** равна его молярной массе, деленной на кислотность основания (число гидроксидных групп):

$$M_e(\text{Ba(OH)}_2) = \frac{171}{2} = 85,5 \text{ г/моль.}$$

**Молярная масса эквивалента соли** равна ее молярной массе, деленной на произведение числа атомов металла в молекуле на его валентность:

$$M_e(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = \frac{342}{2 \cdot 3} = 57 \text{ г/моль.}$$

**Молярная концентрация эквивалента**  $c_e$  выражает число эквивалентов растворённого вещества в единице объёма раствора  $V$ , следовательно,  $c_e \cdot V$  соответствует числу эквивалентов вещества.

Для однокислотных оснований ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), одноосновных кислот ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) и полученных из них солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ) молярная концентрация эквивалента равна молярной концентрации  $c_e = c_M$ .

Для двухосновных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и двухкислотных оснований ( $\text{Ba(OH)}_2$ )  $c_e = 2 c_M$ .

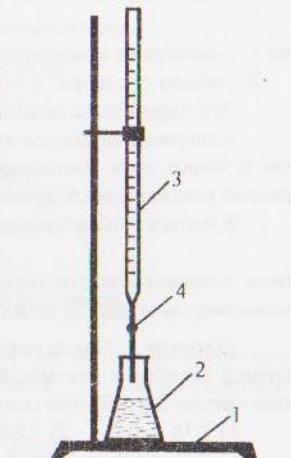


Рис. 1. Схема установки для титрования

- 1 – штатив;
- 2 – колба с раствором;
- 3 – burette с кислотой;
- 4 – "слезка"

Если индексом «1» обозначить раствор исследуемого вещества, а индексом «2» – рабочий раствор, то в точке эквивалентности:

$$c_{(1)} \cdot V_{(1)} = c_{(2)} \cdot V_{(2)},$$

где  $c_j$  – молярная концентрация эквивалента, моль/л;  
 $V$  – объем раствора, л (мл).

Это выражение называется **законом эквивалентов**.

Измерив в процессе титрования объемы исследуемого и рабочего растворов, а также, зная концентрацию рабочего раствора, можно вычислить концентрацию раствора исследуемого вещества.

В методе **нейтрализации**, сущность которого состоит во взаимодействии



точка эквивалентности определяется по изменению окраски **кислотно-основных индикаторов** (табл. 1) таких, как метилоранж, фенолфталеин и др.

**Пример 1.** Масса осадка, образующегося при смешивании 50 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,2 моль/л и 100 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л равна \_\_\_\_\_ грамма:

- 1) 2,16      2) 2,88      3) 1,44      4) 0,72

**Решение**

- Напишем уравнение химической реакции взаимодействия нитрата серебра с хлоридом натрия:



- Из уравнения реакции видно, что для взаимодействия требуется 1 моль  $AgNO_3$  и 1 моль  $NaCl$ .

- Рассчитаем, сколько моль составят 50 мл раствора нитрата серебра с молярной концентрацией 0,2 моль/л и 100 мл раствора хлорида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л. Из формулы расчета молярной концентрации растворов, где  $v$  – число моль:

$$v (AgNO_3) = c_m \cdot V = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ л} = 0,01 \text{ моль},$$

$$v (NaCl) = c_m \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,1 \text{ л} = 0,01 \text{ моль}.$$

- Исходя из того, что согласно уравнению реакции количество осадка  $AgCl$  составляет также 0,01 моль, рассчитаем массу осадка по формуле  $m = M \cdot v$ , где  $M$  – молярная масса:

$$m(AgCl) = (108 + 35,5) \text{ г/моль} \cdot 0,01 \text{ моль} = 1,435 \text{ г} \approx 1,44 \text{ г}.$$

Ответ: 3) 1,44 г.

**Пример 2.** Объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л, необходимый для нейтрализации 50 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,2 моль/л равен \_\_\_\_\_ миллилитрам:

- 1) 10      2) 40      3) 30      4) 20

**Решение**

-  $HCl$  и  $NaOH$  – соответственно одноосновная кислота и однокислотное основание, поэтому  $c_1 = c_m$ . Тогда, согласно закону эквивалентов

$$c_m(HCl) \cdot V(HCl) = c_m(NaOH) \cdot V(NaOH), \\ 0,5 \text{ моль/л} \cdot V(HCl) = 0,2 \text{ моль/л} \cdot 50 \text{ мл}.$$

Следовательно

$$V(HCl) = \frac{0,2 \cdot 50}{0,5} = 20 \text{ (мл)}.$$

Ответ: 4) 20 мл.

### 3.3. Задания для самостоятельного решения

1. Для нейтрализации 40 мл раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/л требуется раствор, содержащий \_\_\_\_\_ моль гидроксида натрия:

- 1) 0,01      2) 0,02      3) 0,04      4) 0,05

2. Объем раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л, необходимый для нейтрализации 40 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,15 моль/л, равен \_\_\_\_\_ миллилитрам:

- 1) 30      2) 45      3) 60      4) 53

3. Объем раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,1 моль/л, необходимый для осаждения карбонат-ионов из 200 мл раствора карбоната калия с молярной концентрацией 0,15 моль/л, равен \_\_\_\_\_ миллилитрам:

- 1) 200      2) 100      3) 150      4) 300

4. Масса осадка, образующегося при смешивании 200 мл раствора карбоната натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/л и 100 мл раствора хлорида кальция с молярной концентрацией 0,15 моль/л, равна \_\_\_\_\_ грамма:

- 1) 4,5      2) 1,5      3) 2,0      4) 4,0

5. Для осаждения хлорид-ионов из 100 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/л требуется раствор, содержащий \_\_\_\_\_ грамма нитрата серебра:

- 1) 6,8      2) 5,1      3) 1,7      4) 10,2

6. Объем раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,2 моль/л, необходимый для нейтрализации 20 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,25 моль/л, равен \_\_\_\_ миллилитрам:

- 1) 30      2) 50      3) 25      4) 20

7. Для осаждения хлорид-ионов из 200 мл раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,01 моль/л требуется раствор, содержащий \_\_\_\_ грамма нитрата серебра:

- 1) 6,0      2) 0,5      3) 0,34      4) 0,2

8. Для нейтрализации 150 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,2 моль/л требуется раствор, содержащий \_\_\_\_ грамма(ов) уксусной кислоты:

- 1) 6,0      2) 5,0      3) 3,6      4) 1,8

9. Для нейтрализации 100 мл раствора гидроксида калия с молярной концентрацией 0,1 моль/л требуется раствор, содержащий \_\_\_\_ грамма(ов) уксусной кислоты:

- 1) 3,6      2) 6,0      3) 5,0      4) 1,8

10. Метод анализа, основанный на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделяемых в виде соединений постоянного состава называется \_\_\_\_:

- 1) физическим      3) гравиметрическим  
2) титриметрическим      4) колориметрическим

#### Тема 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

##### 4.1. Вопросы для подготовки

Физико-химические методы анализа: оптические, электрохимические, хроматографические методы.

##### 4.2. Основные физико-химические методы анализа

Физико-химические методы основаны на использовании зависимости физико-химического свойства вещества, называемого *аналитическим сигналом*, от природы вещества и его содержания в анализируемой пробе.

Почти во всех физико-химических методах применяются два основных методических приема: *метод прямых измерений* и *метод титрования* (метод косвенных измерений).

В прямых методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. При качественном анализе наблюдают сигнал, а при количественном измеряют интенсивность сигнала. Методом прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений является, например, *метод градуировочного графика*. В этом методе измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  у нескольких стандартных образцов и строится градуировочный график, обычно в координатах  $I = f(c)$ , где  $c$  – концентрация определяемого компонента в стандартном образце или стандартном растворе. Затем в тех же условиях измеряется интенсивность сигнала у анализируемой пробы, и по градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества.

В *методах титрования* измеряется интенсивность аналитического сигнала  $I$  и строится кривая титрования в координатах  $I=f(V)$ , где  $V$  – объем добавленного титранта. По кривой титрования находится точка эквивалентности.

Наибольшее практическое значение среди физических и физико-химических методов имеют следующие:

- 1) спектральные и другие оптические методы;
- 2) электрохимические методы;
- 3) хроматографические методы.

##### 4.2.1. Спектральные методы анализа

*Спектральные и другие оптические методы* анализа основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие сопровождается испусканием (эмиссия), поглощением (абсорбция) или рассеянием излучения, нетепловым свечением вещества, происходящим после поглощения им энергии возбуждения (*люминесценция*).

Поскольку свет имеет двойственную природу (волновую и корпускулярную), для его описания используют два вида характеристик – *волновые* и *квантовые*. К волновым характеристикам относятся частота колебаний, длина волны и волновое число, к квантовым – энергия квантов.

*Частота колебаний*  $v$  показывает число колебаний в 1 с, измеряется в герцах (Гц).

*Длина волны*  $\lambda$  показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная единица, измеряется в метрах (м) и его долях – например, нанометрах ( $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ ).

В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре обычно выделяют следующие участки (табл.6).

Таблица 6

## Электромагнитный спектр

Интервал длин волн	Участок спектра
$10^{-4} - 0,1$ нм	$\gamma$ - излучение
$10^{-2} - 10$ нм	рентгеновское излучение
$10 - 400$ нм	ультрафиолетовое (УФ) излучение
$400 - 760$ нм	видимый свет
$760 - 10^6$ нм	инфракрасное (ИК) излучение
$10^{-3}$ м - 1 м	микроволны
$\lambda > 1$ м	радиоволны

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением

$$v = c / \lambda,$$

где  $c$  — скорость света.

Величину, обратную длине волны, называют *волновым числом*  $v'$  и выражают обычно в обратных сантиметрах ( $\text{см}^{-1}$ ).

Энергия электромагнитного излучения  $E$  определяется соотношением

$$E = hv,$$

где  $h$  — постоянная Планка, равная  $6,62 \cdot 10^{-34}$  Дж·с.

Атомы каждого химического элемента имеют строго определённые резонансные частоты, в результате чего именно на этих частотах они излучают или поглощают свет. Это приводит к тому, что на спектрах видны линии в определённых местах, характерных для каждого вещества.

Частота  $v$  (или длина волны  $\lambda$ ) излучения или поглощения определяется качественным составом вещества. Интенсивность аналитического сигнала пропорциональна концентрации определяемого вещества.

Основные методы спектрального анализа приведены в табл. 7.

Таблица 7

## Спектральные методы анализа

Метод анализа	Аналитический сигнал	Качественный анализ	Количественный анализ
Атомно-эмиссионная спектроскопия	спектр излучения	длина волны $\lambda$ линий спектра излучения	интенсивность линий спектра излучения
Атомно-абсорбционная спектроскопия	спектр поглощения	частота $v$ (длина волны $\lambda$ ) линий спектра поглощения	интенсивность поглощенного излучения, оптическая плотность $A$

Фото- и спектрофотометрия	спектр поглощения (световой поток)	Длина волны $\lambda$ максимального светопоглощения	изменение интенсивности светового потока $I$ , оптическая плотность $A$
ИК-спектрометрия	колебательный спектр поглощения	волновое число $v'$ полос пропускания или поглощения	интенсивность максимумов полос в спектре поглощения, пропускание $T$
Люминесценция	спектр люминесценции	возникновение люминесценции, частота $v$ линий спектра	интенсивность люминесценции

## Атомно-спектроскопические методы анализа

*Атомная спектроскопия* основана на энергетических переходах в атомах. В *атомно-эмиссионной спектроскопии* исследуется излучение атомами после их возбуждения. В качестве источников возбуждения (атомизации) применяют пламя, электрическую дугу, электрическую искру и т.д.

Наличие в спектре характерных линий, присущих атомам данного элемента, свидетельствует о присутствии этого элемента в анализируемом объекте (качественный анализ). Интенсивность линий спектров позволяет рассчитать концентрации вещества в пробе (количественный анализ).

*Атомно-эмиссионная фотометрия пламени* — разновидность эмиссионного спектрального анализа, в котором источником возбуждения является пламя. Вследствие невысокой температуры в пламени излучают в основном щелочные и щелочно-земельные металлы.

*Атомно-абсорбционная спектроскопия* основана на *поглощении* излучения невозбужденными атомами (атомизация пламенная или электротермическая). При пламенной атомизации раствор исследуемого вещества распыляют в пламя газовой горелки. Через образовавшийся атомный пар пропускают линейчатое излучение, соответствующее атомному спектру определяемого элемента. Световой поток после прохождения через поглощающий слой регистрируют с помощью фотоэлемента. Аналитическим сигналом является уменьшение интенсивности излучения в результате его поглощения. Поглощающая способность вещества в соответствии с законом *поглощения Бугера-Ламберта-Бера* служит мерой концентрации определяемого элемента.

## Молекулярно-спектроскопические методы анализа

*Абсорбционная молекулярная спектроскопия* основана на поглощении излучения молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой

и инфракрасной областях спектра (*спектрофотометрия, фотоколориметрия, ИК-спектрометрия*).

Спектрофотометрию и фотоколориметрию объединяют в группу фотометрических методов анализа, отличающихся типом спектральных приборов, используемых для регистрации сигналов. Спектрофотометры регистрируют монохроматическое излучение, т.е. излучение строго определенной длины волны, в видимой, УФ- или ИК-областях спектра. Фотоэлектроколориметры благодаря использованию светофильтров регистрируют световой поток в узкой области видимого света.

Фотометрические методы основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор. Основной закон светопоглощения – *закон Бугера–Ламберта–Бера* связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества с концентрацией вещества и толщиной слоя:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lc},$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего светового потока;  $I$  – интенсивность прошедшего светового потока;  $\varepsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения при данной длине волн;  $l$  – толщина поглощающего слоя;  $c$  – молярная концентрация поглощающего вещества.

Отношение интенсивностей световых потоков, прошедших и падающих в исследуемый раствор называется *пропусканием T (%)*:

$$T = I / I_0.$$

Взятый с обратным знаком логарифм  $T$  называется *оптической плотностью (поглощением или светопоглощением) A*:

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I},$$

$$A = \varepsilon lc.$$

Оптическая плотность раствора  $A$  прямо пропорциональна концентрации окрашенного раствора  $c$  и толщине слоя раствора  $l$ . Графическая зависимость оптической плотности раствора от концентрации  $A=f(c)$  называется *градуировочным графиком*. По изменению интенсивности светового потока с помощью градуированного графика можно определить концентрацию вещества в исследуемом растворе.

Качественной характеристикой вещества в данных методах является длина волн.

*ИК-спектрометрия (абсорбционная молекулярная спектрометрия)* основана на поглощении ИК-излучения. ИК-спектры возникают в результате колебательного движения молекул. Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ (качественный анализ). Различные молекулы, содержащие одну и ту же связь или одну и ту же атомную группировку, дают в ИК-спектре полосы поглощения одной и

той же частоты. Количественный анализ по ИК-спектрам проводится также на основании закона поглощения Бугера–Ламберта–Бера.

### Люминесцентный анализ

*Люминесценция* – свечение атомов, молекул и других частиц, возникающее при возвращении из возбужденного состояния в основное. Люминесцирующая частица является самостоятельным источником света, преобразующим поглощенную энергию возбуждения в собственное излучение. Перевод частиц вещества в возбужденное состояние может осуществляться различными способами, например, при помощи излучения УФ и видимого спектрального диапазона (*фотolumинесценция или флуоресценция*), энергии химических реакций (*хемолюминесценция*) и т.д.

В люминесцентном анализе чаще всего используется свечение молекул – молекулярная фотolumинесценция. Интенсивность люминесценции линейно зависит от концентрации вещества.

### 4.2.2. Электрохимические методы анализа

Электрохимические методы анализа основаны на изучении и использовании процессов, протекающих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве. Аналитическим сигналом, связанным с составом и концентрацией раствора, служит измеряемый электрический параметр, например, потенциал ( $E$ , В), сила тока ( $I$ , мА или мА), электрическая проводимость ( $L$ , См) или количество электричества ( $Q$ , Кл).

Для любых электрохимических измерений необходима *электрохимическая цепь* или *электрохимическая ячейка*, составной частью которой является анализируемый раствор. Один из электродов электрохимической ячейки называют *индикаторным*. Он обратимо реагирует на изменение состава анализируемого раствора таким образом, чтобы по наличию или отсутствию аналитического сигнала и его интенсивности можно было бы судить, есть ли определяемый компонент в растворе и сколько его. Индикаторный электрод не должен реагировать с компонентами раствора, поэтому его изготавливают из инертных токопроводящих материалов (платина, ртуть, золото, графит). Другой электрод электрохимической ячейки является *электродом сравнения*. Он характеризуется постоянным и не зависящим от состава раствора потенциалом. Универсальным электродом сравнения является стандартный водородный электрод. На практике обычно используют хлоридсеребряный и каломельный электроды. Хлоридсеребряный электрод состоит из серебряной проволочки, покрытой слоем труднорастворимого хлорида серебра и погруженной в раствор хлорида калия (рис.2). При применении насыщенного раствора хлорида калия потенциал хлоридсеребряного электрода при 25 °C равен 0,22 В.

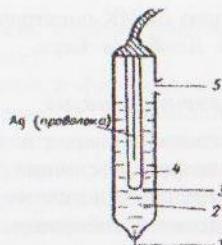


Рис. 2. Схема хлоридсеребряного электрода сравнения  
1 – асбестовое волокно, обеспечивающее контакт с анализируемым раствором;  
2 – насыщенный раствор KCl; 3 – отверстие для контакта;  
4 – труднорастворимый AgCl; 5 – отверстие для ввода KCl

Классификация электрохимических методов анализа приведена в табл. 8.

Таблица 8

Электрохимические методы анализа

Метод анализа	Измеряемый параметр (аналитический сигнал)	Условия измерения
Потенциометрия	потенциал $E$ , В	$I=0$
Вольтамперометрия	ток $I$ , мА	$I=f(E_{налож})$
Кулонометрия	количество электричества $Q$ , Кл	$I$ или $E=const$
Кондуктометрия	электропроводность $L$ , См	$I_{перем}$

**Потенциометрия**

Основу потенциометрического метода анализа (потенциометрии) составляет зависимость потенциала электрода от концентрации (активности) определяемого иона, описываемая уравнением Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{ox}}{c_{red}},$$

где  $E$  – потенциал электрода;  $E^0$  – стандартный электродный потенциал;  $n$  – число электронов, принимающих участие в электродной реакции;  $c_{ox}$ ,  $c_{red}$  – концентрации соответственно окисленной и восстановленной форм, т.е. концентрации ионов в высшей и низшей степени окисления.

Различают прямую потенциометрию (ионометрию) – непосредственное измерение равновесного потенциала и нахождение активности ионов в растворе, и косвенную – потенциометрическое титрование – регистрация изменения

потенциала в процессе химической реакции между определяемым веществом и титрантом.

Для потенциометрических измерений (измерения электродного потенциала) собирают электрохимическую цепь, состоящую из индикаторного электрода и электрода сравнения. Индикаторный электрод выбирают в зависимости от природы определяемых ионов. Электрохимическую цепь подсоединяют к потенциометру и измеряют величину ЭДС.

В потенциометрии используют металлические и мембранные (ионоселективные) индикаторные электроды. Наибольшее практическое применение нашел стеклянный электрод, относимый к мембранным ионоселективным электродам, и используемый для определения pH. Главной частью стеклянного электрода является тонкая стеклянная pH-чувствительная мембрана, приготовленная из особого стекла. Стеклянный электрод представляет собой тонкостенную колбочку, выполненную из этого стекла, с впаянной в неё серебряной проволочкой. Электрод заполнен насыщенным раствором хлорида серебра в 0,1 М соляной кислоте (рис.3).

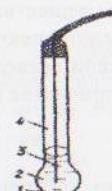


Рис. 3. Схема стеклянного электрода для измерения pH  
1 - стеклянная pH-чувствительная мембрана; 2 – 0,1 М раствор HCl, насыщенный AgCl;  
3 – серебряная проволочка; 4 – стеклянная трубка

Для измерения pH водных растворов электрохимическую цепь составляют из стеклянного индикаторного электрода и хлоридсеребряного электрода сравнения. Измерительный прибор – pH-метр или иономер. Для настройки прибора или построения калибровочного графика используют буферные растворы с известными значениями pH.

**Вольтамперометрия**

Вольтамперометрические методы анализа основаны на изучении зависимости силы тока от налагаемого на электролитическую ячейку внешнего напряжения. В вольтамперометрии используют два электрода: рабочий поляризуемый электрод с малой поверхностью (индикаторный) и неполяризуемый электрод сравнения, например, хлоридсеребряный. Если в качестве работающего электрода выбран электрод с постоянно обновляющейся поверхностью, например, ртутный капающий электрод, то метод анализа называют полярографическим или полярографией.

Прибор, который позволяет равномерно увеличивать подаваемое напряжение и регистрировать силу проходящего тока, называется полярографом, а получаемый график зависимости силы тока от напряжения – вольтамперограммой или полярограммой.

Полярограмма содержит ценную аналитическую информацию: потенциал полуволны  $E_{1/2}$  является качественной характеристикой вещества, а предельный диффузионный ток  $I_{np}$  связан с его концентрацией в растворе.

### Кулонометрия

**Кулонометрический метод** анализа (кулонометрия) основан на измерении количества электричества, израсходованного на электролиз определенного количества вещества. Электричество расходуется на электрохимические реакции, приводящие к восстановлению или окислению определяемого вещества или же к получению промежуточного реагента, который количественно взаимодействует с определяемым веществом. Основу количественного определения веществ в кулонометрии составляют **законы электролиза Фарадея**, устанавливающие связь между массой превращенного вещества  $m$  и количеством израсходованного при этом электричества  $Q$ :

$$m = \frac{MQ}{nF},$$

где  $m$  – масса электрохимически превращенного вещества, г;  $M$  – молярная масса вещества, г/моль;  $Q$  – количество электричества, Кл;  $n$  – число электронов, участвующих в электрохимической реакции,  $F$  – постоянная Фарадея, равная  $\approx 96500$  Кл/моль.

Таким образом, масса электропревращённого вещества зависит только от количества электричества.

Если электролиз проводят при постоянном токе, то количество электричества  $Q$  за время электролиза  $t$  при постоянной силе тока  $I$  равно

$$Q = It.$$

Единицами количества электричества служат кулон (Кл) и фарадей (F). Кулон – это количество электричества, переносимое за 1 с при постоянном токе в 1 А, то есть 1 Кл = 1 А·с. Фарадей – это количество электричества, вызывающее электрохимическое превращение 1 моль эквивалентов вещества, он равен заряду, который несет на себе 1 моль ( $6,02 \cdot 10^{23}$ ) электронов: 1 F = 96487 Кл  $\approx 96500$  Кл.

Непременное условие получения правильных результатов в кулонометрии – 100%-й выход по току в процессе электролиза.

### Кондуктометрия

**Кондуктометрический метод** анализа (кондуктометрия) основан на измерении электрической проводимости растворов электролитов, которая обусловлена движением ионов.

Электрической проводимостью  $L$  называют способность вещества проводить электрический ток под действием внешнего электрического поля:

$$L = \frac{1}{R},$$

где  $R$  – сопротивление.

Измеряется электрическая проводимость в сименсах (См): 1 См =  $\Omega^{-1}$ .

Ячейка для измерения электропроводности состоит из двух жестко закрепленных электродов, впаянных в стеклянный сосуд, в который помещают исследуемый раствор. Подключают ячейку к источнику переменного тока высокой частоты. Прибор для измерения электропроводности называется кондуктометром.

Удельная проводимость  $\kappa$  – это электрическая проводимость раствора, помещенного между двумя электродами площадью  $1 \text{ см}^2$ , находящимися на расстоянии 1 см. Если  $l$  – расстояние между электродами, а  $s$  – площадь электрода,

$$\kappa = L \frac{l}{s}.$$

Отношение  $l/s$  называется *постоянной ячейки*  $K$ :

$$\kappa = L \cdot K.$$

Методы *прямой кондуктометрии* основаны на том, что в области разбавленных и умеренно концентрированных растворов электрическая проводимость растет с увеличением концентрации. Обычно используют заранее построенную градуировочную кривую зависимости электрической проводимости раствора от концентрации тех или иных ионов. В методах *кондуктометрического титрования* измеряют электрическую проводимость раствора после добавления небольших определенных порций титранта и находят точку эквивалентности. В этом методе используют такие химические реакции, в ходе которых происходит резкое изменение электрической проводимости после точки эквивалентности.

#### 4.2.3. Хроматографические методы анализа

**Хроматография** – метод разделения и определения веществ в динамических условиях, основанный на различной *сорбционной способности* определяемых веществ.

*Сорбией* называют процесс поглощения твердым телом или жидкостью (сорбентом) газообразного или растворенного вещества (сорбата), обратный процесс называют *десорбией*.

Хроматография – процесс, основанный на многократном повторении сорбции и десорбции вещества при перемещении его в потоке подвижной фазы вдоль неподвижной фазы – сорбента. Вещество подвижной фазы непрерывно вступает в контакт с новыми участками сорбента и частично сорбируется, а сорбированное вещество контактирует со свежими порциями подвижной фазы и частично десорбируется.

*Неподвижной фазой* служит твердое пористое вещество или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. *Подвижная фаза* представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу, иногда под давлением. Подвижную фазу, вводимую в слой неподвижной фазы, называют *элюентом*, а подвижную фазу, выходящую из колонки и содержащую разделенные компоненты, – *элюатом*.

В элюате тем или иным способом определяют содержание компонентов. Устройство для регистрации концентрации компонентов смеси на выходе из колонки называется *детектором*, а графический результат регистрации зависимости концентрации компонентов на выходе из колонки от времени – *хроматограммой*.

*Хроматографическая колонка* – трубка, наполненная сорбентом или полая трубка с нанесенным на внутреннюю поверхность сорбентом (или неподвижной фазой), в объеме которого осуществляется хроматографическое разделение смеси веществ.

Основными параметрами хроматограммы является *время удерживания* сорбата в хроматографической колонке и площадь хроматографического пика сорбата, который прямо пропорционален концентрации хроматографируемого вещества.

Различают 2 разновидности хроматографического анализа – *газовая хроматография* и *жидкостная хроматография*. В первом случае подвижной фазой является *газ-носитель* (обычно аргон или азот), во втором случае – *жидкость* (индивидуальный или смешанный растворитель, раствор). В настоящее время с помощью хроматографических методов определяется или контролируется качество примерно 80 % всех промышленно выпускаемых веществ и материалов. На рис. 4 дана принципиальная схема газового хроматографа с типовым пламенно-ионизационным детектором.

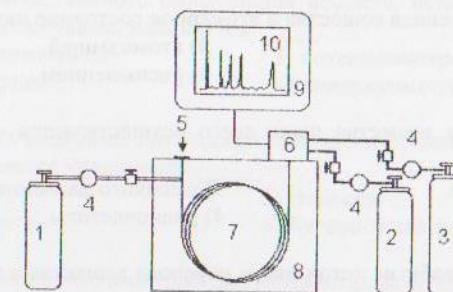


Рис. 4. Схема газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором  
1 — баллон с газом-носителем; 2 — баллон с водородом (или генератор водорода);  
3 — баллон с воздухом (или компрессор); 4 — регулятор давления;  
5 — устройство для дозирования пробы (инжектор), связанное с испарителем пробы;  
6 — пламенно-ионизационный детектор; 7 — капиллярная колонка; 8 — термостат;  
9 — компьютеризированная система обработки сигнала детектора; 10 — хроматограмма

Наиболее информативным современным хроматографическим методом является *хромато-масс-спектрометрия*. В этом методе хроматографическая система совмещена с масс-спектрометром.

#### 4.3. Задания для самостоятельного решения

##### Спектральные методы анализа

###### Атомно-спектроскопические методы анализа

1. Метод анализа, основанный на изучении спектров испускания, называется \_\_\_\_\_:

- |                         |                           |
|-------------------------|---------------------------|
| 1) атомно-абсорбционным | 3) люминесцентным         |
| 2) эмиссионным          | 4) электронно-графическим |

2. Метод, основанный на испускании (эмиссии) квантов электромагнитного излучения возбужденными атомами, называется \_\_\_\_\_:

- |                        |                          |
|------------------------|--------------------------|
| 1) атомно-эмиссионным  | 3) атомно-флуоресцентным |
| 2) атомно-спектральным | 4) атомно-резонансным    |

3. Атомно-эмиссионные методы анализа основаны на способности возбужденных атомов вещества \_\_\_\_\_ электромагнитное излучение:

- |              |               |
|--------------|---------------|
| 1) отклонять | 3) преломлять |
| 2) испускать | 4) поглощать  |

## **Молекулярно-спектроскопические методы анализа**

1. В спектральных методах анализа величиной, пропорциональной количеству определяемого вещества, является \_\_\_\_:
    - 1) электродный потенциал
    - 2) напряжение поля
    - 3) сила тока
    - 4) оптическая плотность
  2. Зависимость количества поглощенного образцом излучения от концентрации и толщины поглощающего слоя описывается законом \_\_\_\_:
    - 1) Эйнштейна
    - 2) Бугера -Ламберта- Бера
    - 3) Ван-Дер-Ваальса
    - 4) Вант-Гоффа
  3. Методы анализа, основанные на способности вещества поглощать свет определенной длины волны, называются \_\_\_\_:
    - 1) спектрофотометрическими
    - 2) фотозмиссионными
    - 3) потенциометрическими
    - 4) радиометрическими

4. Метод количественного определения веществ, основанный на поглощении излучения молекулами, называется \_\_\_\_:  
1) спектрофотометрией                            3) потенциометрией  
2) кулонометрией                                    4) кондуктометрией

5. Зависимость величины оптической плотности от концентрации вещества в растворе называется уравнением \_\_\_\_:  
1) Фараеда    3) Нернста  
2) Ильковича    4) Бугера-Ламберта-Бера

6. В методе спектрофотометрии экспериментальной величиной, значение которой пропорционально концентрации вещества, является \_\_\_\_:  
1) оптическая плотность                            3) длина волны  
2) пропускаемость                                    4) сила тока

7. Величина, которая является качественной характеристикой вещества и зависит от его природы в методе спектрофотометрии, называется \_\_\_\_:  
1) длиной волны                                    3) амплитудой сигнала  
2) интенсивностью поглощения                    4) световым потоком

8. Величина, которая является количественной характеристикой вещества и зависит от его природы в методе спектрофотометрии, называется \_\_\_\_:  
1) амплитудой сигнала                            3) разностью потенциалов  
2) световым потоком                                    4) длиной волны

9. Величина, зависящая от концентрации анализируемого вещества в методе спектрофотометрии, называется \_\_\_\_:  
1) интенсивность излучения                        3) длина волны  
2) интенсивность окраски                            4) оптическая плотность

### Люминесцентный анализ

1. Физический метод анализа, в основе которого используется способность электромагнитного излучения вызывать свечение исследуемого объекта, называется \_\_\_\_:  
1) атомно-абсорбционным                            3) спектрофотометрическим  
2) люминесцентным                                    4) эмиссионным

2. Метод люминесценции, основанный на возбуждении молекул электромагнитным излучением в виде света видимой и ультрафиолетовой области, называется \_\_\_\_:  
1) хемолюминесценцией                            3) электролюминесценцией  
2) биолюминесценцией                                    4) фотолюминесценцией



### *Хроматографические методы анализа*

1. Метод определения веществ, основанный на их различной способности адсорбироваться, называется \_\_\_\_\_:  
 1) полярография                            3) спектрография  
 2) хроматография                            4) топография
2. Устройство для непрерывной регистрации концентрации компонентов, выходящих из колонки, называется \_\_\_\_\_:  
 1) титратором                                3) детектором  
 2) фотометром                                4) пирометром
3. Хроматографические методы анализа основаны на различной \_\_\_\_\_ способности определяемых веществ:  
 1) сорбционной                                3) фотохимической  
 2) электрохимической                        4) окислительно-восстановительной
4. Вещество, на поверхности которого происходит разделение и концентрирование анализируемых веществ в методе хроматографии, называется \_\_\_\_\_:  
 1) элюент                                      3) сорбент  
 2) сорбтив                                      4) сорбат
5. В жидкостной хроматографии в качестве подвижной фазы применяют жидкости в виде:  
 1) растворов сорбата                        3) смесей растворителей или растворов  
 2) смеси элюента и элюата                4) экстрагента сорбата

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Васильев, В. П. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1: Титриметрический и гравиметрический методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 366 с.
2. Васильев, В. П. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2: Физико-химические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2005. – 383 с.
3. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии в 2 кн. Кн. 1. Учеб. для вузов/Ю. А. Золотов. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Вышш. шк., 2004. — 361 с.
4. Золотов, Ю. А. История и методология аналитической химии / Ю.А. Золотов, В. И. Вершинин. – М.: Академия, 2008. – 461 с.
5. Кельнер Р., Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 1/Р. Кельнер. - М.: Мир-Аст, 2004. - 607 с.
6. Кельнер Р. Аналитическая химия в 2 кн. Кн. 2/Р. Кельнер - М.: Мир-Аст, 2004. - 726 с.
7. Рудаков О.Б. Артамонова О.В., Барсукова Л.И. и др. Вопросы прикладной химии в строительном материаловедении. Учеб. пособие. Воронеж, ВГАСУ, 2007. - 168 с.

### **ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Тема 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ .....	4
Тема 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	9
Тема 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.....	15
Тема 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.....	20
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	36

### **АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ХИМИЧЕСКАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ И АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА**

Методические указания  
к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке  
к интернет-тестированию по химии  
для студентов 1-го курса всех специальностей

Составители: Слепцова Ольга Валентиновна  
Кукина Ольга Борисовна  
Рудаков Олег Борисович

Редактор Черкасова Т.О.

Подписано в печать 7.02.2011.Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 2,3.  
Усл.-печ. л. 2,4. Бумага писчая. Тираж 500 экз. Заказ № 64.

Отпечатано: отдел оперативной полиграфии издательства  
учебной литературы и учебно-методических пособий  
Воронежского государственного  
архитектурно-строительного университета  
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84