

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

## АНАЛИЗА

### ЛЕКЦИЯ 1

## 1.1. Общие замечания

*Аналитическая химия — это наука об определении химического состава веществ и отчасти их химического строения.* Методы аналитической химии позволяют отвечать на вопросы о том, из чего состоит вещество, какие компоненты входят в его состав. Еще важнее: каково количество этих компонентов или какова их концентрация. Эти методы часто дают возможность узнать, в какой форме данный компонент присутствует в веществе, например установить степень окисления элемента. Иногда мы способны оценить и пространственное расположение компонентов.

При разработке методов часто приходится заимствовать идеи из смежных областей науки и приспособлять их к своим целям. В задачу аналитической химии входит разработка теоретических основ методов, установление границ их применимости, оценка метрологических и других характеристик, создание методик анализа различных объектов.

*Аналитическая служба — это сервисная система, обеспечивающая конкретный анализ определенных объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией. Сфера аналитической службы может быть, в принципе, не связана с методической работой, с созданием или даже усовершенствованием химико-аналитических методов. Однако как аналитик-исследователь, разрабатывающий методики, должен уметь делать реальные, конкретные анализы, иначе он создаст такие методики, которыми никто не сможет пользоваться, так как аналитик, проводящий серийные анализы, если он хочет быть хорошим специалистом, не может не заниматься методическими усовершенствованиями, не может оставаться в стороне от научной аналитической химии и должен уметь делать анализы творчески, с современных научных позиций, самыми подходящими методами и средствами.*

## 1.2. Аналитическая химия как наука

Про аналитическую химию говорят, что это наука о методах и средствах химического анализа и в известной мере установления химического строения. Действительно, создание и совершенствование методов и средств анализа составляют главное содержание этой области науки. Под средствами подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров и т. д.

Методы и средства анализа постоянно изменяются: привлекаются новые подходы, используются новые принципы, явления, часто из далеких областей знания. Например, при проведении химического анализа сейчас важную роль играют физические методы — спектроскопические и ядерно-физические. Таким образом, аналитическая химия приобретает черты междисциплинарной науки.

Каков теоретический базис аналитической химии, какие вопросы теории разрабатываются в этой области знания? Среди таких вопросов: отбор представительных проб, методология автоматизации и математизации методов анализа, подход к химическому анализу в потоке или без разрушения образца, теоретические основы групп методов анализа или отдельных методов — последнее особенно важно. Этот перечень далеко не полный.

Надо различать часто встречающиеся понятия метод анализа и методика анализа. Под методом анализа понимают достаточно универсальный и теоретически обоснованный способ определения состава безотносительно к определяемому компоненту и (обычно) к анализируемому объекту. Когда говорят о методе анализа, то имеют в виду принцип, положенный в его основу, количественное выражение связи между составом и каким-либо измеряемым свойством; отработанные приемы осуществления, включая выявление и устранение помех; устройства для практической реализации и способы обработки результатов измерений. Методика анализа — это подробное описание анализа данного объекта на заданные компоненты с использованием выбранного метода. Не бывает методик без указания определяемых или обнаруживаемых компонентов, объекта анализа и применяемого метода. Примерами могут служить методика полярографического определения кадмия в жаропрочной стали, методика хроматографического определения фенола в речных водах.

### 1.2.1. Структура современной аналитической химии

Можно выделить три функции аналитической химии как области знания: 1) решение общих вопросов анализа (например, развитие его метрологии); 2) разработка аналитических методов; 3) решение конкретных задач анализа (например, создание аналитической химии пестицидов).

Рассмотрим далее виды химического анализа. Можно выделить *качественный и количественный анализы*. Первый решает вопрос о том, какие компоненты включает анализируемый объект, второй дает сведения о количественном содержании всех или отдельных компонентов. При определении микропримесей грань между этими видами анализа подчас стирается. Можно предложить другие классификации видов анализа: *валовой — локальный; деструктивный — недеструктивный; контактный — дистанционный; дискретный — непрерывный*. Классификация может базироваться на масштабе работы, объеме или массе пробы: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро- и субмикроанализы.

Классификация видов анализа может быть основана на природе обнаруживаемых или определяемых частиц; в этом случае естественно говорить об анализе изотопном, элементном (атомно-ионном), структурно-групповом (функциональном), вещественном, молекулярном, фазовом.

Когда говорят «сделайте химический анализ», часто имеют в виду определение элементного состава образца. Этот вид анализа называют *элементным*. Из каких элементов состоит данный объект, какова их концентрация или количество — вот вопросы, на которые мы получаем ответ, проводя элементный анализ. Однако задачи аналитической химии этим не ограничиваются.

*Изотопным анализом* профессиональные аналитики занимаются мало; такие анализы чаще проводят физики, геологи, биологи. Например, определение дейтерированной воды в обычной воде, а также «тяжелого» кислорода (изотоп кислород-18) в смеси с распространенным изотопом кислородом-16. Изотопный анализ необходим при исследовании искусственных элементов, например трансурановых.

В *вещественном анализе* определяют, в какой форме присутствует интересующий нас компонент в анализируемом объекте и каково содержание этих форм. Например, в какой степени окисления присутствует элемент (мышьяк (III) или (V)), в каком химическом состоянии присутствует элемент (например, медь в минерале может быть в виде оксида или сульфида или смеси этих соединений). Вещественный анализ имеет много общего с молекулярным и фазовым.

*Молекулярный анализ* — это обнаружение и определение химических соединений. Типичным примером является анализ смеси газов. Например, определение в воздухе основных компонентов (азот, кислород, диоксид углерода, инертные газы, озон) и таких примесей, как оксиды азота или серы. Среди методов молекулярного анализа ныне главенствующее место занимают хроматографические.

Для химиков-органиков существен еще один вид анализа, промежуточный между элементным и молекулярным, — *структурно-групповой анализ*. Это прежде всего определение функциональных групп, т. е. отдельных групп органических соединений — карбоксильной, гидроксильной, аминной и др.

Упомянем еще *фазовый анализ* — анализ включений в неоднородном объекте, например минералах. Так, сульфид и оксид меди не распределены в минерале гомогенно, а образуют отдельные фазы.



### **1.2.2. Методы аналитической химии**

Все существующие методы аналитической химии можно разделить на методы пробоотбора, разложения проб, разделения компонентов, обнаружения (идентификации) и определения. Существуют гибридные методы, сочетающие разделение и определение. Методы обнаружения и определения имеют много общего.

Наибольшее значение имеют методы определения. В арсенале аналитической химии — эффективные методы определения, основанные на разных принципах. Принципы-то разные, но практически все методы основаны на зависимости между составом вещества и его свойствами. Обычно измеряют свойство, например, интенсивность окраски, радиоактивность или электрическую проводимость, и по полученному сигналу судят о составе вещества, точнее, о содержании интересующего нас компонента.

Можно классифицировать методы определения по характеру измеряемого свойства или по способу регистрации соответствующего сигнала. Методы определения делятся на *химические, физические и биологические*. Химические методы базируются на химических (в том числе электрохимических) реакциях. Сюда можно отнести и методы, часто называемые физико-химическими. Физические методы основаны на физических явлениях и процессах (взаимодействие вещества с потоком энергии), биологические — на явлении жизни. Эта классификация условна. Так, фотометрические методы могут быть и химическими (в большинстве случаев), и чисто физическими. Это относится и к люминесцентным методам. В ядерно-физических методах иногда важную роль играют химические операции; это особенно относится к радиохимическим методам.

Можно классифицировать методы определения по видам анализа, для которых они предназначены. Можно говорить о методах изотопного, элементного, молекулярного анализа и т. д. Однако и эта классификация имеет недостатки, может быть, более существенные, чем предыдущая. В самом деле, большинство методов элементного анализа (кроме радиоактивационного) применяются и для структурно-группового или молекулярного анализа. Главным методом изотопного анализа является масс-спектрометрия, но ее используют и в элементном, структурно-групповом и молекулярном анализе. Типичный метод молекулярного анализа — газовая хроматография — применяется для элементного анализа органических веществ в СНN-анализаторах.

Основные требования к методам аналитической химии: правильность и хорошая воспроизводимость результатов, низкий предел обнаружения нужных компонентов, избирательность, экспрессность, простота анализа, возможность его автоматизации. В специальных случаях важны локальность

определений, анализ на расстоянии (без непосредственного контакта с анализируемым объектом), анализ без разрушения образца. Для массовых анализов большое значение приобретает фактор экономичности определений. Все эти требования отражают основные тенденции развития аналитической химии. Выполнение этих требований возможно на основе широкой «инструментализации» химического анализа. Тенденция к увеличению роли инструментальных методов анализа несомненна, хотя и традиционные методы играют большую роль. Одна из важных черт развития науки в наши дни — математизация, и аналитическая химия не составляет исключения.

Методы аналитической химии основаны на различных принципах, часто из областей науки, далеких от нее. Однако разные методы и направления химического анализа объединены общей целью, в результате под все методы и направления подводится единый фундамент. Так как основное, что роднит упомянутые методы и направления, связано с измерением количества вещества, особое значение приобретают метрологические аспекты химического анализа.

### 1.3. Аналитическая служба.

#### Значение и области использования химического анализа

В наших странах аналитическая служба представляет собой совокупность аналитических служб отдельных ведомств, например в области промышленности, геологии, сельского хозяйства, ведомств охраны природы, здравоохранения и др.

В США есть государственные аналитические службы, например, в агентствах по защите окружающей среды, по авиации и исследованию космического пространства; далее система распадается на подразделения, обслуживающие корпорации. Иногда аналитические обслуживающие центры создаются в высших учебных заведениях.

В промышленности различают контроль технологических процессов и *контроль сырья и готовой продукции*. Первый, как правило, должен быть оперативным, часто непрерывным, желательно автоматизированным. Второй, иногда будучи непрерывным (например, анализ сырья на ленте транспортера неразрушающими ядерно-физическими методами), обычно всё-таки дискретный, выборочный. Но во многих случаях он требует точности и определения нескольких компонентов и чаще выполняется в лаборатории.

Деятельность аналитических лабораторий предприятий имеет исключительно важное значение для государства в целом.

Главная задача производственных лабораторий – каждодневное обслуживание производства. Многие лаборатории ведут и методическую работу.

Для эффективной работы контрольно-аналитические лаборатории должны постоянно получать новые методы, реактивы, приборы.

Многие прикладные лаборатории, располагающие квалифицированными кадрами и современным оборудованием, участвуют в научной работе. В крупных лабораториях организуются специальные методические группы, основная цель которых – разработка, поиск, усовершенствование и приспособление к запросам предприятия или организации методов и приемов анализа. Очень важно укреплять такую научную базу на предприятиях, делать производственные лаборатории центрами исследований в области аналитической химии.

Помощь развитию научных исследований в заводских лабораториях призваны оказать прежде всего соответствующие лаборатории отраслевых научно-исследовательских институтов, а также вузы и академические научные учреждения. Важен и обмен опытом между лабораториями, особенно в данной отрасли.

Нельзя забывать также, что организация и проведение исследований – лучшее средство повышения квалификации работников лабораторий.

Все химические анализы в промышленности можно разделить на констатирующие и оперативные, или экспрессные.

Результаты констатирующих анализов нельзя непосредственно использовать для корректировки технологического процесса, хотя суммирование результатов таких анализов позволяет выявлять «хронические» дефекты технологии. Результаты констатирующих анализов, как и анализируемые образцы, можно хранить, обрабатывать, перепроверять.

Другое дело – экспресс-анализы. Повторить этот анализ обычно невозможно, но, главное, результаты должны быть получены настолько быстро, чтобы их можно было использовать для изменения технологического процесса, если это необходимо.

Серьезнейшая задача производственного контроля, особенно экспрессного, – его автоматизация.

Есть еще один существенный аспект производственного аналитического контроля – его экономика. Стоимость аналитического контроля обычно невелика. Так, в металлургии она не превышает 1 % стоимости продукции, а чаще всего составляет 0,3-0,7%. Дополнительные затраты на химический контроль окупаются повышением качества продукции, достижением большей стабильности технологических процессов.

Один из недостатков в организации аналитического контроля – *неопределенность* решений, которые должны приниматься по результатам анализов, а в связи с этим – и недостаточная ясность в вопросе о том, где и когда анализы обязательны.

Аналитический контроль в наибольшем объеме требуется при запуске нового производства и его освоения. По мере того, как технологические процессы осваиваются и стабилизируются, число точек пробоотбора и частота анализа должны сокращаться. В сущности, контроль должен сохраняться в тех точках, где по тем или иным причинам есть колебания в составе веществ.



## Связь с другими науками

В настоящее время аналитическая химия не может быть и, более того, уже не является только частью химии. Она тесно связана с физикой, техникой и, как уже говорилось, приобрела черты междисциплинарной науки. Это совершенно не означает, что аналитическая химия рвет с химией, уходит из нее; просто одной химии сейчас недостаточно.

Аналитическая химия никогда не порвет связей с химией, как, став новой междисциплинарной наукой, кибернетика не порвала с математикой.

Связь аналитической химии с другими науками весьма многообразна.

С одной стороны, аналитическая химия получает от различных научных дисциплин принципы, закономерности, на основе которых создаются методы анализа, а также технические приемы, способы регистрации аналитического сигнала, методы обработки результатов.

С другой стороны, аналитическая химия обеспечивает многие науки методами и приборами, подчас в очень значительной степени предопределяя успехи этих наук. Иногда связи более сложные: науки взаимно дополняют друг друга. Так, разработав методы анализа *ядерных* материалов, аналитики помогли в создании ядерных реакторов, которые затем стали одним из инструментов аналитиков – с их

помощью осуществляют радиоактивационный анализ. Полупроводниковые детекторы, которые увеличивают возможности того же активационного анализа, нельзя было бы создать без разработанных ранее методов анализа полупроводниковых материалов.

В химических методах анализа используют достижения таких разделов химии, как учение о химическом равновесии, электрохимия, химическая кинетика, неорганическая, органическая, коллоидная химия. Нельзя успешно работать в области органических аналитических реагентов, не впитывая постоянно того, что дает органическая химия. Невозможно плодотворное развитие электроаналитической химии в отрыве от электрохимии.

Из сказанного не следует, что химические методы анализа сводятся к соответствующим разделам химии. Утверждать это было бы так же неправильно, как неверно полагать, хотя это не раз пытались сделать, что вся физика сводится к математике, а биология – к химии и т. п.

Если, скажем, химика-неорганика больше интересуют черты сходства элементов и соединений и в частном он ищет общее, то химик-аналитик заинтересован как раз в обратном. Ему прежде всего нужны индивидуальные особенности элементов и соединений, все то, что отличает их друг от друга. Такой угол зрения

требует в ряде случаев использования иных сведений, чем те, которые нужны неорганике. У аналитика другое отношение к мере, к точности. По существу, химия стала количественной наукой благодаря успехам в осуществлении анализов.

Аналитическая химия тесно связана с физикой. Химический анализ в значительной мере базируется на успехах спектроскопии (оптической, рентгеновской, радиочастотной), ядерной физики и других разделов физики.

Многие методы анализа совершенствуются главным образом под влиянием постоянного развития соответствующих разделов физики и на базе прогресса в приборостроении.

Общим для всех аналитиков являются:

- теория пробоотбора,
- метрология химического анализа,
- методика сопоставления методов и выбора их при решении конкретной задачи.

Специалисты-аналитики (химики и физики) единой группой выступают перед заказчиком, которому в конечном счете безразлично, какими способами эти данные получены.

## 2. Метрологические основы аналитической химии

Метрология – это наука об измерениях, ее методах и средствах.

Она имеет большое значение в различных сферах, в том числе и в химическом анализе.

Химический анализ – сложный многостадийный процесс. Можно выделить следующие этапы анализа любого объекта:

- ✓ постановка задачи,
- ✓ выбор метода и схемы анализа,
- ✓ отбор пробы,
- ✓ подготовка пробы к анализу,
- ✓ проведение измерения,
- ✓ обработка результатов измерений.

Это деление условно:

каждый этап может быть относительно сложным и состоять из многих отдельных стадий.

Рассмотрим выбор метода химического анализа и обработку результатов измерений, а также некоторые общие положения этапа «измерение».

Основная задача химического анализа – определение количества вещества, поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению этапов анализа, условимся о единицах количества вещества и способах выражения концентрации, которые принято использовать.

## **2.1. Единицы количества вещества и способы выражения концентраций**

**Единицы количества вещества.**

**Моль.** За единицу количества вещества принят один моль. Это такое количество вещества, которое содержит столько условных частиц, сколько атомов содержится в 0,012 кг углерода-12, т. е.  $6,02045 \cdot 10^{23}$ .

Условной частицей может быть молекула, ион, электрон, группы частиц (например, функциональная группа, часть молекулы, ассоциат, радикал и т. п.). Одним словом, условная частица это любая дискретная материальная единица. Одни условные частицы существуют реально (молекула  $\text{H}_2$ , ион  $\text{IO}_3^-$ ), другие – чисто условно (молекула  $\text{NaCl}$  в растворе, половина молекулы, протон в растворе).

Поэтому единица «моль» условных частиц удобна и обычно используется для выражения количества микрообъектов.

- Для обозначения количества молей вещества используют символ  $n$ . Запись
- ✓  $n(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-6}$  моль означает  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-6}$  протонов;
  - ✓  $n(\text{HCl}) = 0,01$  моль –  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,01$  моль условных частиц HCl;
  - ✓  $n(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05$  моль –  $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,05$  моль условных частиц  $1/5\text{KMnO}_4$ ;
  - ✓  $n(e) = 1$  моль –  $6,02 \cdot 10^{23}$  электронов.

В практике химического анализа такая информация редко бывает нужна.

**Молярная масса ( $M$ )** — это масса 1 моль вещества. Если имеется вещество массой  $m$ , то  $M = m/n$ . Молярная масса имеет размерность  $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Численно молярная масса равна относительной молекулярной массе, т. е. суммарной массе всех атомов в частице, отнесенной к  $1/12$  массы атома углерода. Относительная молекулярная масса — безразмерная величина, ее легко вычислить по таблицам атомных масс элементов.

*Молярный объем* ( $V_0$ ) — это объем 1 моль вещества при нормальных условиях. Обычно эту величину используют для газов, в этом случае  $V_0 = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

*Молярный заряд* ( $Q$ ) — это общий заряд 1 моль вещества. Для однозарядных частиц  $Q = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$  (число Фарадея,  $F$ ), для  $z$ -зарядных  $Q = zF$ .

**Способы выражения концентрации.** В аналитической химии часто имеют дело с количеством вещества в определенном объеме, т. е. с концентрацией. Особенно это важно для веществ в растворах. Единицей объема служит кубический метр ( $\text{м}^3$ ) или кубический дециметр ( $\text{дм}^3$ ), который в точности равен 1 л (л).

*Молярная концентрация*  $c$  — отношение числа молей растворенного вещества к объему раствора. Этот термин распространяется на любой вид условных частиц (атомы, ионы, молекулы, части молекул и т. п.). Таким образом, молярную концентрацию выражают в  $\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  или  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$  (моль растворенного вещества в литре раствора), и часто обозначают как  $M$ . Например,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  или  $c(\text{HCl}) = 0,1 M$ ;  $c(1/5\text{KMnO}_4) = 0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  или  $0,05 M (1/5\text{KMnO}_4)^*$ .

\* Молярную концентрацию условных частиц раньше часто называли *нормальной* концентрацией и обозначали сокращенно *N*. В настоящее время использование этого термина не рекомендуется.

Рассмотрим и другие способы выражения концентрации.

*Массовая концентрация* – отношение массы растворённого вещества  $m_s$  к объёму раствора  $V$ . Единицы массовой концентрации:  $\text{кг}\cdot\text{дм}^{-3}$  или  $\text{кг}\cdot\text{л}^{-1}$ , а также кратные дольные единицы\*\*.

\*\* Массовую концентрацию, выраженную в граммах вещества в миллилитре, называют *титром*. Эта единица дала название классическому методу анализа – *титриметрия*.

*Объемная концентрация* – отношение объема растворённого вещества к объёму раствора.



Часто состав раствора или других объектов выражают в *доле компонента* от общего количества вещества. Удобство такого способа выражения состава заключается в независимости от агрегатного состояния объекта. «Доля» означает отношение числа частей компонента к общему числу частей объекта. В зависимости от выбранной единицы различают молярную ( $\alpha$ ), массовую ( $\omega$ ), объемные ( $\varphi$ ) доли:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n}, \quad \omega = \frac{m_i}{\sum m}, \quad \varphi = \frac{V_i}{\sum V}.$$

Долю выражают в процентах (массовую долю, выраженную в процентах, называют *процентной концентрацией*), миллионных долях (ppm), миллиардных долях (ppb), триллионных долях (ppt). Единицы ppm, ppb и ppt удобны для оценки малых количеств веществ.

**Пример 1.** Содержанне аскорбиновой кислоты в настое шиповника составляет 5,5 мг в 1 л. Выразите содержание аскорбиновой кислоты в массовой доле.

Найдем массовую долю аскорбиновой кислоты в растворе (учитывая, что 1 л имеет массу  $10^3$  г):

$$\omega = \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 5,5 \cdot 10^{-6}.$$

Это число неудобно для расчетов. Переведем его в единицы ppm или млн<sup>-1</sup>:

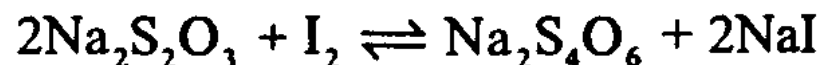
$$5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 5,5 \text{ млн}^{-1}.$$

*Моляльность* — количество вещества в единице массы (1 кг) растворителя. Преимущество моляльности — в независимости от температуры. Однако в аналитической химии эту единицу используют редко.

*Эквивалент*. Между условными частицами в соединении существуют определенные соотношения, называемые стехиометрическими. Например, в NaCl на один атом натрия приходится один атом хлора, в молекуле H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> два протона связаны с одной частицей CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Между реагирующими частицами также устанавливаются стехиометрические отношения, например в реакции



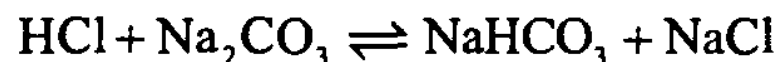
$a$  условных частиц вещества А реагируют с  $b$  условными частицами вещества В. Следовательно, одна частица А эквивалентна  $b/a$  частицам вещества В при условии, что  $a \geq b$ . Отношение  $b/a$  называют *фактором эквивалентности вещества В* и обозначают  $f_{\text{экв}}(В)$ . Например, в реакции



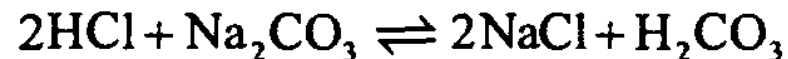
$f_{\text{экв}}(\text{I}_2) = 1/2$ , а эквивалентом является условная частица  $1/2 \text{ I}_2$ .

В кислотно-основных реакциях эквивалент — условная частица, которая в данной реакции соединяется, замещает, высвобождает один ион водорода или каким-то другим образом равноценна одному иону водорода. В окислительно-восстановительных реакциях эквивалент — условная частица, которая в данной реакции присоединяет или отдает один электрон (или каким-то другим образом равноценна одному электрону).

Эквивалент одного и того же вещества может быть разным в зависимости от реакции. Например, в реакции



эквивалент карбоната натрия — условная частица  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $f_{\text{эkv}} = 1$ ). Тогда как в реакции



$f_{\text{эkv}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2}$ , а эквивалентом является условная частица  $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Вещества реагируют между собой эквивалентами — этот закон кратных отношений Дальтона в аналитической химии служит основой всех количественных расчетов, особенно в титриметрических методах анализа. На практике имеют дело не с отдельными эквивалентами или единичным химическим актом, а с большими совокупностями частиц. В этом случае стехиометрические соотношения между веществами проявляются в соотношении количеств веществ в молях:

$$n(\text{A}):n(\text{B}) = a:b.$$