

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию	11
I. Количественный химический анализ	13
Глава 1. Введение в количественный анализ	13
1.1. Количественный анализ.	13
1.2. Классификация методов количественного анализа.	14
1.3. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе	15
1.4. Статистическая обработка результатов количественного анализа	15
1.4.1. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа	16
1.4.2. Классификация ошибок количественного анализа	17
1.4.3. Некоторые понятия математической статистики и их использование в количественном анализе	20
1.4.4. Статистическая обработка и представление результатов количественного анализа.	21
1.5. Оценка методов анализа по правильности и воспроизводимости	29
1.5.1. Сравнение двух методов анализа по воспроизводимости (сравнение дисперсий)	29
1.5.2. Метрологическая характеристика методов анализа по правильности.	31
1.5.3. Оценка допустимого расхождения результатов параллельных определений	34
1.6. Некоторые рекомендации по обработке результатов количественного анализа.	35
1.7. Примеры и задачи к главе 1	36
1.7.1. Примеры	36
1.7.2. Задачи.	47
Глава 2. Гравиметрический анализ (гравиметрия)	51
2.1. Общее понятие о гравиметрическом анализе	51
2.2. Классификация методов гравиметрического анализа.	52

2.3. Метод осаждения	60
2.3.1. Основные этапы гравиметрического определения	60
2.3.2. Расчет массы навески анализируемой пробы и объема (массы) осадителя.	61
2.3.3. Взвешивание (взятие) навески.	68
2.3.4. Растворение навески	68
2.3.5. Осаждение (получение осаждаемой формы).	68
2.3.6. Фильтрование и промывание осадка	73
2.3.7. Получение гравиметрической формы.	74
2.3.8. Расчет результатов анализа.	75
2.4. Применение гравиметрического анализа	75
2.5. Примеры и задачи к главе 2	76
2.5.1. Примеры	76
2.5.2. Задачи	81

Глава 3. Химические титриметрические методы анализа.

Кислотно-основное титрование	85
3.1. Титриметрический (объемный) анализ. Основные понятия	85
3.2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе	88
3.3. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе.	89
3.4. Типовые расчеты в титриметрическом анализе	91
3.4.1. Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе	91
3.4.2. Расчет массы навески стандартного вещества для приготовления титранта и определение концентрации титранта при его стандартизации	93
3.4.3. Методы отдельных навесок и пипетирования	94
3.5. Классификация методов титриметрического анализа	95
3.6. Виды титрования, применяемые в титриметрическом анализе.	96
3.7. Методы установления конечной точки титрования	99
3.8. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)	100
3.8.1. Сущность метода.	100
3.8.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования	103
3.8.3. Кривые кислотно-основного титрования	120
3.8.4. Влияние различных факторов на скачок титрования	143
3.8.5. Ошибки кислотно-основного титрования	145

3.8.6. Применение методов кислотно-основного титрования.	152
3.9. Примеры и задачи к главе 3	155
3.9.1. Примеры	155
3.9.2. Задачи	163
Глава 4. Окислительно-восстановительное титрование	166
4.1. Сущность метода	166
4.2. Классификация редокс-методов.	167
4.3. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования	168
4.4. Виды окислительно-восстановительного титрования	169
4.5. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования	172
4.6. Кривые окислительно-восстановительного титрования ...	177
4.7. Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования	187
4.8. Перманганатометрическое титрование	191
4.9. Дихроматометрическое титрование.	199
4.10. Йодиметрия, йодометрия	202
4.10.1. Йодиметрия	202
4.10.2. Йодометрия	209
4.11. Хлорйодиметрия.	213
4.12. Йодатометрия	219
4.13. Броматометрия	222
4.14. Бромометрия	226
4.15. Нитритометрия.	230
4.16. Цериметрия	236
4.17. Примеры и задачи к главе 4.	240
4.17.1. Примеры.	240
4.17.2. Задачи.	245
Глава 5. Комплексиметрическое титрование.	249
5.1. Сущность метода	249
5.2. Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрии	250
5.3. Классификация методов комплексиметрии	251
5.4. Комплексонометрия	252
5.4.1. Комплексоны	252

5.4.2. Равновесия в водных растворах ЭДТУК	253
5.4.3. Состав и устойчивость комплексонов металлов.	257
5.4.4. Титранты метода	258
5.4.5. Индикаторы комплексонометрии.	260
5.4.6. Виды комплексонометрического титрования	271
5.4.7. Кривые комплексонометрического титрования.	278
5.4.8. Индикаторные ошибки комплексонометрического титрования.	282
5.4.9. Применение комплексонометрии	283
5.5. Меркуриметрия	284
5.6. Примеры и задачи к главе 5	286
5.6.1. Примеры	286
5.6.2. Задачи	289
Глава 6. Осадительное титрование	291
6.1. Сущность метода	291
6.2. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования.	292
6.3. Классификация методов осадительного титрования	293
6.4. Способы (виды) проведения осадительного титрования	293
6.5. Кривые осадительного титрования	294
6.6. Индикаторы метода осадительного титрования.	299
6.7. Аргентометрия	305
6.8. Тиоцианатометрия.	309
6.9. Меркурометрия.	310
6.10. Гексацианоферратометрия.	312
6.11. Сульфатометрия	314
6.12. Индикаторные ошибки осадительного титрования	315
6.13. Примеры и задачи к главе 6	317
6.13.1. Примеры	317
6.13.2. Задачи	319
Глава 7. Титрование (кислотно-основное) в неводных средах	322
7.1. Ограничение возможностей методов титрования в водных растворах	322
7.2. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах.	323
7.3. Растворители, применяемые в неводном кислотно-основном титровании.	324

7.4. Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях	332
7.5. Титранты метода.	336
7.6. Определение конца титрования	341
7.7. Применение кислотно-основного титрования в неводных средах.	344
7.8. Примеры и задачи к главе 7	348
7.8.1. Примеры	348
7.8.2. Задачи	352
II. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа	357
Общая характеристика инструментальных (физических и физико-химических) методов анализа	357
Глава 8. Оптические методы анализа.	359
8.1. Классификация оптических методов анализа.	359
8.2. Молекулярный спектральный анализ в УВИ области спектра (применение в количественном анализе)	361
8.2.1. Цвет и спектр	361
8.2.2. Основной закон светопоглощения (основной закон фотометрии)	364
8.2.3. Понятие о происхождении электронных спектров поглощения	375
8.2.4. Методы абсорбционного анализа	390
8.2.5. Количественный фотометрический анализ	399
8.2.6. Дифференциальный фотометрический анализ. Понятие о производной спектрофотометрии	404
8.2.7. Чувствительность и погрешности фотометрического анализа.	411
8.2.8. Экстракционно-фотометрический анализ.	415
8.2.9. Понятие о фотометрическом титровании	419
8.3. Люминесцентный анализ.	421
8.3.1. Классификация различных видов люминесценции	421
8.3.2. Флуоресцентный анализ (флуориметрия).	422
8.4. Применение других оптических методов в количественном анализе	436
8.5. Примеры и задачи к главе 8	450
8.5.1. Примеры	450
8.5.2. Задачи	466

Глава 9. Применение некоторых методов хроматографии	
в количественном анализе	475
9.1. Ионообменная хроматография	475
9.1.1. Сущность метода	475
9.1.2. Иониты	477
9.1.3. Ионообменное равновесие	479
9.1.4. Методы ионообменной хроматографии	482
9.1.5. Применение ионообменной хроматографии	485
9.1.6. Понятие об ионной, ион-парной и лигандообменной хроматографии	488
9.2. Газовая хроматография	489
9.2.1. Сущность метода	489
9.2.2. Понятие о теории метода	491
9.2.3. Практика метода	497
9.2.4. Методы обработки хроматограмм	502
9.2.5. Комбинированные методы анализа. Понятие о хромато-масс-спектрометрии	506
9.2.6. Применение газожидкостной хроматографии	508
9.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография	510
9.4. Примеры и задачи к главе 9	514
9.4.1. Примеры	514
9.4.2. Задачи	522
Глава 10. Электрохимические методы анализа	527
10.1. Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа	527
10.2. Потенциометрический анализ (потенциометрия)	528
10.2.1. Принцип метода	528
10.2.2. Прямая потенциометрия	534
10.2.3. Потенциометрическое титрование	536
10.3. Кондуктометрический анализ (кондуктометрия)	540
10.3.1. Принцип метода. Основные понятия	540
10.3.2. Прямая кондуктометрия	545
10.3.3. Кондуктометрическое титрование	547
10.4. Полярографический анализ (полярография, прямая вольтамперометрия)	550
10.4.1. Сущность метода	550
10.4.2. Количественный полярографический анализ	557
10.4.3. Применение полярографии	559

10.5. Амперометрическое титрование	561
10.6. Кулонометрический анализ (кулонометрия)	567
10.6.1. Принципы метода	567
10.6.2. Прямая кулонометрия	568
10.6.3. Кулонометрическое титрование	573
10.7. Примеры и задачи к главе 10.	581
10.7.1. Примеры	581
10.7.2. Задачи.	600
Заключение	606
Список литературы	609
Основная	609
Дополнительная	609
Общая	609
Специализированная	610
Приложение	611
Примерная программа по аналитической химии с курсом инструментальных методов анализа для студентов фармацевтических вузов (факультетов)	611
Введение	611
Общие теоретические основы аналитической химии (аналитики)	612
Качественный анализ	615
Количественный анализ	616
Инструментальные (физико-химические) методы анализа	622
Элективы (курсы по выбору)	625
Электив 1. Применение комплексных соединений в аналитической химии	625
Электив 2. Методы ИК спектроскопии в аналитической химии	626
Электив 3. Радиометрическое титрование	626
Электив 4. Кинетические методы анализа	626
Примерный перечень рекомендуемых лабораторных работ, тест-контроля, контрольных работ	627
3 Семестр (осенний), 19 учебных недель	627
4 Семестр (весенний), 18 учебных недель	628
Элементы сквозной программы	629
Рекомендуемая литература	633
Основная	633
Дополнительная	633

Справочное приложение	635
1. Международная система единиц — система интернациональная (СИ)	635
2. Некоторые важнейшие физические постоянные.	642
3. Относительные атомные массы.	643
Предметный указатель	647
Именной указатель	654

I. Количественный химический анализ

Лишь строгая количественная экспериментальная проверка позволяет оценить справедливость и общность теории.

*Г. П. Гладышев — президент
Международной академии творчества
(«Термодинамическая теория эволюции
живых существ», 1996 г.)*

Глава 1 ВВЕДЕНИЕ В КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

1.1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Задача количественного анализа в общих чертах состоит в получении необходимых количественных данных об отдельных составных частях системы, т.е. в количественном определении в анализируемом образце содержания основного компонента, составных частей или примесей.

Рекомендуемая формулировка (предложена в «Журнале аналитической химии» еще в 1975 г.): *количественный анализ вещества — экспериментальное определение (измерение) концентрации (количества) химических элементов (соединений) или их форм в анализируемом веществе, выраженное в виде границ доверительного интервала или числа с указанием стандартного отклонения.*

Количественный анализ широко применяется в фармацевтическом анализе и является составной частью фармакопейного анализа *всякого* лекарственного препарата.

1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Обычно методы количественного анализа классифицируют следующим образом: *химические, физико-химические, физические, биологические.*

Химические методы анализа включают *гравиметрические (весовые) и титриметрические (объемные) методы.*

Гравиметрические методы основаны на точном измерении массы определяемого компонента пробы, отделенного от остальных компонентов системы, в элементном виде (т.е. в устойчивой форме данного химического элемента) или в виде соединения с точно известным составом. Гравиметрические методы обладают простотой выполнения, высокой точностью и воспроизводимостью, однако довольно трудоемки и продолжительны.

Титриметрические методы основаны на измерении объема или массы реагента (титранта), затраченных на реакцию с определяемым веществом (анализ, основанный на титровании). Методы обладают простотой, высокой точностью и воспроизводимостью, однако в большинстве случаев требуют применения *индикаторов* для определения конца титрования.

Физико-химические и физические (инструментальные) методы анализа включают *оптические, хроматографические, электрохимические* и некоторые другие (например, радиометрические, термические, масс-спектрометрические, пикнометрические, ультразвуковые и т.д.).

К достоинствам инструментальных методов анализа относятся: низкие предел обнаружения ($1-10^{-9}$ мкг) и предельная концентрация (до $\sim 10^{-15}$ г/мл) определяемого вещества; селективность (можно определять составные компоненты смеси без их разделения и выделения); быстрота проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации; объективность результатов.

К недостаткам следует отнести сравнительно большую ошибку определения (порядка $\sim 5\%$; в ряде случаев — до 20% , в то время как при химическом анализе ошибка определения обычно составляет $\sim 0,1-0,5\%$), а также сложность применяемой аппаратуры и ее высокую стоимость.

Биологические методы анализа обычно не рассматриваются в курсе аналитической химии (они изучаются в курсах фармакологии, биохимии, биологии).

1.3. ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ К РЕАКЦИЯМ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Химические аналитические реакции, применяемые в количественном химическом анализе, должны отвечать определенным требованиям, важнейшими из которых являются следующие.

а) Реакции должны протекать быстро, до конца, по возможности, — при комнатной температуре.

б) Исходные вещества, вступающие в реакцию, должны реагировать в строго определенных количественных соотношениях (стехиометрически) и без побочных процессов.

в) Примеси не должны мешать проведению количественного анализа.

Эти общие требования конкретизируются, дополняются и уточняются при использовании различных методов и методик химического количественного анализа.

1.4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

При проведении количественного анализа обычно измеряют или определяют расчетным путем на основании проведенных измерений различные физические величины: массу вещества, концентрацию раствора, объем жидкости, интенсивность окраски вещества, оптическую плотность среды, окислительно-восстановительные потенциалы, показатели преломления света и другие аналитические сигналы.

Все без исключения физические величины измеряются с некоторой ошибкой (погрешностью). Невозможно измерить какую-либо физическую величину точно (да и сам термин «точно» неясен и должен быть конкретно определен). Поэтому при проведении количественного анализа и соответствующих расчетов необходимо в количественной форме (численно) учесть ошибки определения.

Источники ошибок могут быть самыми разнообразными.

Если при проведении количественного анализа допущены существенные отступления от методики или явные ее нарушения, то анализ необходимо повторить заново, отбросив явно неправильные результаты.

Повторить некорректно проведенный анализ — это неперемное правило.

Один из основателей химического анализа немецкий ученый Карл Ремигиус Фрезениус (1818–1897), начавший свою деятельность *учеником фармацевта*, писал (в 1847 г.):

«Каждый аналитик всегда сомневается в точности полученных результатов, а иногда и заведомо знает, что они неверны. Он может пролить несколько капель раствора или сделать какую-либо другую ошибку. Единственное, что должен сделать аналитик в такой ситуации, — это повторить анализ; оценивать потерю на глаз или вносить поправку недопустимо. Тот, у кого на это не хватит силы воли, не годится в аналитики, даже если он хорошо владеет техникой анализа и обладает достаточными знаниями. Химик, который не может поклясться, что результаты его работ надежны и достоверны, не должен их публиковать, ибо если он все же сделает это, то причинит вред не только себе, но и всей науке».

Однако, даже если строго соблюдены все требования, предусмотренные методикой, результаты отдельных независимых анализов одного и того же объекта все равно, как правило, несколько различаются. Эти различия целесообразно оценить количественно, чтобы понять, насколько достоверны найденные результаты. Подобная оценка обычно подразумевает получение *метрологических характеристик* на основе положений теории вероятности (теории ошибок). При этом полезно помнить, что *любая статистическая обработка данных эксперимента является приближенной, имеет вероятностный смысл*.

Ниже мы рассмотрим такие важнейшие для количественного анализа метрологические понятия, как *правильность и воспроизводимость* результатов анализа (*метрология* — наука, изучающая методы измерения физических величин).

1.4.1. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа

Для выявления ошибок и их численной оценки (особенно при разработке новых аналитических методик) количественный анализ повторяют несколько раз, т.е. проводят *параллельные определения*. Под параллельными определениями понимают получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы практически в одинаковых условиях.

Пусть μ — *истинное значение определяемой величины*; $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n$ — измеренные (единичные) значения определяемой величи-

ны — результаты *единичных определений*; n — общее число единичных определений.

Под единичным определением понимают однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренных методикой анализа.

Результат единичного определения — это значение содержания определяемого компонента, найденное при единичном определении.

Иногда (часто) вместо истинного значения определяемой величины μ используют *действительное значение содержания a* (или просто *действительное значение a*), под которым подразумевают экспериментально полученное или расчетное значение определяемого содержания, настолько близкое к истинному, что для данной цели может быть использовано вместо него.

Тогда величина

$$\bar{x} = (x_1 + x_2 + \dots + x_n)/n = (\sum x_i)/n \quad (1.1)$$

есть среднее арифметическое (среднее) из результатов единичных определений. Считается, что $\bar{x}$ — наиболее вероятное значение определяемой величины, более вероятное, чем каждое отдельное значение x_i .

Под *правильностью* результата анализа понимают качество анализа, отражающее близость к нулю разности между средним арифметическим и истинным μ (или действительным a) значением определяемой величины:

$$\begin{array}{ccc} \bar{x} - \mu \rightarrow 0 & & \bar{x} - a \rightarrow 0 \\ \text{при } n \rightarrow \infty & \text{или} & \text{при } n \rightarrow \infty. \end{array}$$

Другими словами, правильность результата анализа отражает близость полученного среднего значения $\bar{x}$ к истинному (или действительному) значению определяемой величины.

Воспроизводимость результата анализа характеризует степень близости результатов единичных определений x_i друг к другу.

Правильность и воспроизводимость результата анализа зависят от различного типа ошибок.

1.4.2. Классификация ошибок количественного анализа

Ошибки количественного анализа *условно* подразделяют на *систематические, случайные и грубые*.

Грубые ошибки, обусловленные несоблюдением методики анализа, очевидны. Они устраняются при повторном проведении анализа

с соблюдением всех требуемых условий, предусмотренных методикой анализа.

А. Систематическая ошибка

Различают: *систематическую ошибку* и *процентную систематическую ошибку*.

Систематическая ошибка результата анализа Δ_0 — это статистически значимая разность между средним $\bar{x}$ и действительным a (или истинным μ) значениями содержания определяемого компонента:

$$\Delta_0 = \bar{x} - a \text{ или } \Delta_0 = \bar{x} - \mu. \quad (1.2)$$

Систематическая ошибка результата анализа может быть больше нуля, меньше нуля или равна нулю.

Процентная систематическая ошибка (относительная величина систематической ошибки) — это систематическая ошибка, выраженная в процентах от действительного значения a (или истинного значения μ) определяемой величины:

$$\delta = (\bar{x} - a) \cdot 100\%/a \text{ или } \delta = (\bar{x} - \mu) \cdot 100\%/\mu. \quad (1.3)$$

Для относительной величины систематической ошибки вместо символа δ используют также обозначение Δ_0 , %.

Систематическая ошибка характеризует правильность результатов анализа; поэтому правильность анализа можно определить так же, как качество анализа, отражающее близость к нулю систематической ошибки.

Систематические ошибки обусловлены либо постоянно действующими причинами (и поэтому повторяются при многократном проведении анализа), либо изменяются по постоянно действующему закону.

Так, например, процентная систематическая ошибка $(\Delta c/c) \cdot 100\%$ фотометрических определений (c — концентрация, Δc — систематическая ошибка определения концентрации фотометрическим методом) минимальна в интервале изменений оптической плотности A от $A \approx 0,2$ до $A \approx 0,8$ и составляет $(\Delta c/c) \cdot 100\% < 0,4\%$.

Источники систематических ошибок. Невозможно с исчерпывающей полнотой перечислить все источники систематических ошибок. Основные источники систематических ошибок следующие.

Методические — обусловлены особенностями методики анализа. Например, аналитическая реакция прошла не до конца; имеются

потери осадка вследствие его частичной растворимости в растворе или при его промывании; наблюдается соосаждение примесей с осадком, вследствие чего масса осадка возрастает, и т.д.

Инструментальные — обусловлены несовершенством используемых приборов и оборудования. Так, например, систематическая ошибка взвешивания на лабораторных аналитических весах составляет $\pm 0,0002$ г. Систематическая ошибка в титриметрических методах анализа вносится вследствие неточности калибровки бюреток, пипеток, мерных колб, мерных цилиндров, мензурок и т.д.

Индивидуальные — обусловлены субъективными качествами аналитика. Так, например, дальтонизм может влиять на определение конечной точки титрования при визуальной фиксации изменения окраски индикатора.

Правильность результатов анализа определяется наличием или отсутствием систематических ошибок.

Существуют следующие способы выявления систематических ошибок.

а) *Использование стандартных образцов*. Общий состав стандартного образца должен быть близким к составу анализируемой пробы, а содержание определяемого компонента в стандартном образце должно быть точно известно.

Анализ стандартного образца — наиболее надежный способ выявления наличия или отсутствия систематической ошибки и оценки правильности результата анализа.

б) *Анализ исследуемого объекта другими методами*. Исследуемый объект анализируют методом или методами, которые не дают систематической ошибки (метрологически аттестованы), и сравнивают результаты анализа с данными, полученными при анализе того же объекта с использованием оцениваемой методики. Сравнение позволяет охарактеризовать правильность оцениваемой методики (или метода) анализа.

в) *Метод добавок или метод удвоения* — используют при отсутствии стандартных образцов и метрологически аттестованной методики (или метода) анализа.

Анализируют образец, используя оцениваемую методику. Затем удваивают массу анализируемой пробы или увеличивают (уменьшают) массу в иное число раз, снова находят содержание определяемого компонента в уже новой пробе и сравнивают результаты анализов.