

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А. А. ИЩЕНКО

УЧЕБНИК

*Рекомендовано
Федеральным государственным автономным учреждением
«Федеральный институт развития образования» (ФГАУ «ФИРО»)
в качестве учебника для использования
в образовательном процессе образовательных
организаций, реализующих программы
среднего профессионального образования
по специальности «Технология аналитического
контроля химических соединений»*

*Регистрационный номер рецензии 170
от 24 мая 2017 г. ФГАУ «ФИРО»*

2-е издание, стереотипное



Москва
Издательский центр «Академия»
2019

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

А64

Авторы:

Ю. М. Глубоков, В. А. Головачева (гл. 1, подразд. 2.1 — 2.3, 3.1, 4.7, 6.1 — 6.3, 6.7 и гл. 9); Ю. А. Ефимова (подразд. 3.2 и 6.4); Н. К. Зайцев (гл. 11); А. А. Ищенко (гл. 8, 11); А. И. Каменев (гл. 7); В. П. Колотов (гл. 11); И. Ю. Ловчиновский (гл. 7, 11); Л. П. Маслов (подразд. 4.1 — 4.6); Л. Е. Романовская (гл. 11); А. П. Рысев (подразд. 3.3, 6.5, 6.6 и гл. 7); В. А. Соломонов (гл. 5); Л. И. Федорина (подразд. 2.4 и 2.5); Г. В. Фетисов (гл. 10)

Рецензенты:

заслуженный деятель науки Российской Федерации, зав. сектором химического анализа Института геологии, рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, профессор кафедры химии Курского государственного педагогического университета, д-р хим. наук *Н. Н. Басаргин*;
преподаватель Московского политехнического колледжа,
председатель цикловой комиссии специальных химических дисциплин
И. В. Августинovich

Аналитическая химия : учеб. для студ. учреждений сред.
А64 проф. образования / [Ю. М. Глубоков, В. А. Головачева, Ю. А. Ефимова и др.] ; под ред. А. А. Ищенко. — 2-е изд., стер. — М. : Издательский центр «Академия», 2019. — 480 с.

ISBN 978-5-4468-8856-6

Учебник создан с учетом требований Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования по укрупненной группе профессий и специальностей «Химические технологии», в том числе по профессиям из списка ТОП-50, и предназначен для изучения общепрофессиональной дисциплины «Аналитическая химия».

Изложены теоретические основы и практическое применение наиболее распространенных химических, физико-химических и физических методов анализа неорганических и органических веществ и объектов. Рассмотрены все виды химического равновесия и его использование в качественном и количественном химических анализах. Приведены схемы анализа ионных смесей. Детально представлены основы атомно-эмиссионной, атомно-абсорбционной и молекулярной спектроскопии, потенциометрии, а также хроматографических методов. Особое внимание уделено месту и роли биологических и биохимических методов анализа.

Для студентов учреждений среднего профессионального образования.

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом
без согласия правообладателя запрещается*

ISBN 978-5-4468-8856-6

© Коллектив авторов, 2017

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2017

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2017

Уважаемый читатель!

Вы держите в руках учебник, который был подготовлен Издательским центром «Академия» в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом (ФГОС) в рамках реализации комплексного проекта подготовки кадров по 50 наиболее востребованным на рынке труда новым и перспективным профессиям и специальностям среднего профессионального образования.

Одной из задач проекта является обновление содержания профессионального образования с учетом профессиональных стандартов, современных методик и технологий. При разработке ФГОС также учитывались требования международных конкурсов профессионального мастерства, включая чемпионаты «Молодые профессионалы» (WorldSkills и WorldSkills Russia).

Издательский центр «Академия» является лидером по выпуску учебных материалов для СПО в Российской Федерации. Более двадцати лет наши издания помогают студентам овладевать знаниями, умениями и навыками по рабочим профессиям и специальностям. Стремясь идти в ногу со временем, издательство предлагает не только печатные издания, но и электронные учебники, электронные учебно-методические комплексы и виртуальные практикумы.

Интерактивная форма подачи информации с учетом последних методик и тенденций в преподавании — отличительная особенность и визитная карточка Издательского центра «Академия» на российском рынке.

Мы надеемся, что данный учебник будет полезен студентам, облегчит задачу преподавателей, а также поможет специалистам, которые стремятся расти и развиваться в выбранной ими области, достичь новых профессиональных вершин.

Современная химия развилась благодаря аналитическим методам; всем ее важнейшим результатам предшествовали успехи в химическом анализе.

Ф. Сабагвари, А. Робинсон
«История аналитической химии»

ПРЕДИСЛОВИЕ¹

В предлагаемом учебнике для студентов колледжей химико-технологического профиля представлен материал, позволяющий ознакомиться с основными понятиями и теоретическими основами аналитической науки, а также с некоторыми широко используемыми методами анализа.

Определения аналитической химии используют понятия: «метод», «методология» и «методика», которые здесь употребляются не в общефилософском, а в более узком смысле, в рамках аналитической науки. *Метод* — прием, способ или принцип анализа. *Методология* — совокупность методов, применяемых для достижения поставленной аналитической задачи. *Методика* — документированный алгоритм (перечень операций и порядок их выполнения), реализация которого обеспечивает получение результата анализа с установленными значениями характеристик — сходимости, воспроизводимости, точности и правильности, неопределенности. Методика анализа является разновидностью методики выполнения измерений с сохранением традиционной для аналитических работ терминологией. Пример: определение кислорода в стали, анализ латуни на содержание цинка, определение оксидов азота в атмосферном воздухе и т.п.

В соответствии с предлагаемыми определениями *предметом аналитической науки* или аналитики является разработка методов и методик, с помощью которых можно получить информацию о вещественных системах — качественный состав и/или количественные соотношения составных частей исследуемого вещества, включая сведения об их локальном распределении и строении и изменении во времени.

¹ При написании данного раздела использованы материалы, любезно предоставленные авторам академиком Ю.А. Золотовым.

Основная цель аналитической химии — обеспечить в зависимости от поставленной задачи точность, правильность, высокую чувствительность, экспрессность анализа. Разрабатываются методы, позволяющие анализировать микрообъекты (микрохимический анализ), проводить локальный анализ (в точке, на поверхности и т.д.), анализ без разрушения образца (недеструктивный анализ), на расстоянии от него (дистанционный анализ), непрерывный анализ (например, в потоке), а также устанавливать, в виде какого химического соединения и в составе какой фазы существует в образце определяемый компонент (фазовый анализ).

Важные тенденции развития аналитической химии: автоматизация анализов, особенно при контроле технологических процессов (автоматизированный анализ); создание портативных аналитических систем; разработка экспертных систем и анализ без использования стандартных образцов состава (безэталонный анализ); локальный анализ, включая исследование процессов, происходящих в тонких пленках и на поверхности; развитие методов, позволяющих управлять процессами, протекающими на сверхкоротких интервалах времени. Эти задачи определяют интенсивное проникновение в аналитическую химию самых современных физических и математических методов, новейших достижений высоких технологий.

Предмет исследования аналитической химии. Важную роль играет развитие теории отбора проб анализируемых материалов. Обычно вопросы пробоотбора решаются совместно со специалистами по изучаемым веществам, например: с геологами, металловедами. Аналитическая химия разрабатывает способы разложения проб — растворение, сплавление, спекание и т.д., которые должны обеспечивать полное «вскрытие» образца и не допускать потерь определяемых компонентов и загрязнений извне. В задачи аналитической химии входит развитие техники таких общих операций анализа, как измерение объемов, фильтрование, прокаливание.

Одна из задач аналитической химии — определение направлений развития аналитического приборостроения, создание новых схем и конструкций приборов (что чаще всего служит завершающей стадией разработки метода анализа), а также синтез новых аналитических реактивов. Для количественного анализа очень важны метрологиче-

ские характеристики методов и приборов. В связи с этим аналитическая химия изучает проблемы градуировки, изготовления и использования образцов сравнения (в том числе стандартных образцов) и других средств обеспечения правильности анализа. Существенное место занимает обработка результатов анализа. Для оптимизации условий анализа используют теорию информации, математическую теорию полезности, теорию распознавания образов и другие разделы математики. Методы математической статистики применяются для обработки результатов. Теория искусственного интеллекта применяется для управления приборами, учета помех, градуировки, планирования эксперимента, идентификации молекул сложных органических соединений.

Аналитическая химия определяет общий подход к выбору путей и методов анализа. Разрабатываются способы сопоставления методов, условия их взаимозаменяемости и сочетания, принципы и пути автоматизации анализа. Для практического использования анализа необходимы разработка представлений о его результате как показателе качества продукции, учение об экспрессном контроле технологических процессов, создание экономичных методов. Большое значение для аналитиков, работающих в различных отраслях народного хозяйства, имеют унификация и стандартизация методов.

Методы анализа. В зависимости от массы или объема анализируемого образца методы разделения и определения иногда подразделяют на макро-, микро- и ультрамикрометоды.

К разделению смесей обычно прибегают в тех случаях, когда методы прямого определения или обнаружения не позволяют получить правильный результат из-за мешающего влияния других компонентов образца. Особенно важно так называемое относительное концентрирование — отделение малых количеств определяемых компонентов от значительно больших количеств основных компонентов пробы. Разделение смесей может базироваться на различии в термодинамических характеристиках компонентов (константы обмена ионов, константы устойчивости комплексов) или кинетических параметров. Для разделения применяют главным образом хроматографию, экстракцию, осаждение, дистилляцию, а также электрохимические методы, например электроосаж-

дение. Методы определения — основная группа методов аналитической химии.

В основе методов количественного анализа лежит зависимость какого-либо измеримого свойства, чаще всего физического, от состава образца. Эта зависимость должна описываться определенным и известным образом.

Быстро развиваются гибридные методы анализа, объединяющие разделение и определение. Например, газовая хроматография с различными детекторами — важнейший метод анализа сложных смесей органических соединений. Для анализа труднолетучих и термически нестойких соединений более удобна высокоэффективная жидкостная хроматография. Для анализа необходимы разнообразные методы, поскольку каждый из них имеет свои достоинства и ограничения. Так, чрезвычайно чувствительные радиоактивационные и масс-спектральные методы требуют сложной и дорогостоящей аппаратуры.

При оценке и сопоставлении методов, при выборе их для решения конкретных задач принимаются во внимание многие факторы: метрологические параметры, сфера возможного использования, наличие аппаратуры, квалификация аналитика, традиции и др. Важнейшие среди этих факторов — такие метрологические параметры, как предел обнаружения или диапазон концентраций (количеств), в котором метод дает надежные результаты, и точность метода, т.е. правильность и воспроизводимость результатов.

В ряде случаев большое значение имеют «многокомпонентные» методы, позволяющие определять сразу большое число компонентов, например: атомно-эмиссионный и рентгеновский спектральный анализ, хроматография. Роль таких методов возрастает. При прочих равных условиях предпочитают методы прямого анализа, т.е. не связанного с химической подготовкой пробы, однако иногда такая подготовка необходима. Например, предварительное концентрирование исследуемого компонента позволяет определять меньшие его концентрации, устранять трудности, связанные с негомогенностью распределением компонента в пробе и отсутствием образцов сравнения.

Особое место занимают методы локального анализа. Существенную роль среди них играют рентгеноспектральный микроанализ (электронный зонд), масс-спектрометрия вторичных ионов, спектроскопия оже-электронов и другие

физические методы. Они имеют большое значение, в частности, при анализе поверхностных слоев твердых материалов или включений в горных породах.

Специфическую группу составляют методы элементного анализа органических соединений. Обычно органическое вещество тем или иным способом разлагают, а его компоненты в виде простейших неорганических соединений (CO_2 , H_2O , NH_3 и др.) определяют обычными методами. Применение газовой хроматографии позволило автоматизировать элементный анализ; для этого выпускаются С-, Н-, N-анализаторы и другие приборы-автоматы.

Анализ органических соединений по функциональным группам (функциональный анализ) выполняется различными химическими, электрохимическими, спектральными (ЯМР-, ИК-спектроскопия) или хроматографическими методами.

При фазовом анализе, т.е. определении химических соединений, образующих отдельные фазы, последние предварительно выделяют, например, с помощью избирательного растворителя, а затем полученные растворы анализируют обычными методами; весьма перспективны физические методы фазового анализа без предварительного разделения фаз.

Структура аналитической химии. Можно выделить три крупных направления аналитической химии:

- 1) общие теоретические основы;
- 2) разработка методов анализа;
- 3) аналитическая химия отдельных объектов.

В зависимости от цели анализа различают качественный анализ и количественный анализ. Задача первого — обнаружение и идентификация компонентов анализируемого образца, второго — определение их концентраций или масс. В зависимости от того, какие именно компоненты нужно обнаружить или определить, различают изотопный анализ, элементный анализ, структурно-групповой (в том числе функциональный) анализ, молекулярный анализ, фазовый анализ. По природе анализируемого объекта различают анализ неорганических и органических веществ.

В теоретических основах аналитической химии существенное место занимает метрология химического анализа, в том числе статистическая обработка результатов, а также хемометрика. Последняя есть применение математических и/или ста-

тистических методов для решения химических задач, в частности: извлечение информации из химических данных (анализ данных), способы увеличения информативности данных (планирование) и исследование сложных связей (моделирование). Эти этапы собственно и составляют цепочку научного познания «*данные — информация — знание*».

Теория аналитической химии включает также учение об отборе и подготовке аналитических проб, о составлении схемы анализа и выборе методов, принципах и путях автоматизации анализа, а также основы народнохозяйственного использования результатов химического анализа.

Благодаря тесным связям с достижениями физики, математики, биологии и различных областей техники (это особенно касается методов анализа) аналитическая химия превратилась в мультидисциплинарную науку.

В аналитической химии различают методы разделения, определения (обнаружения) и гибридные, сочетающие методы первых двух групп. Методы определения подразделяют на химические методы анализа (гравиметрический анализ, титриметрия), физико-химические методы анализа (например: электрохимические, фотометрические, кинетические), физические методы анализа (спектральные, ядерно-физические и др.) и биологические методы анализа.

Иногда методы определения делят на химические, основанные на химических реакциях; физические, базирующиеся на физических явлениях; биологические, использующие отклик организмов на изменения в окружающей среде. Практически все методы определения основаны на зависимости каких-либо доступных измерению свойств веществ от их состава. Поэтому важное направление аналитической химии — отыскание и изучение таких зависимостей с целью использования их для решения аналитических задач. При этом почти всегда необходимо найти уравнение связи между свойством и составом, разработать способы регистрации свойства (аналитического сигнала), устранить помехи со стороны других компонентов, исключить мешающее влияние различных факторов (например, флуктуации температуры, в некоторых случаях — воздействие внешней атмосферы, освещение).

Понятие «*аналитический сигнал*», являющееся одним из основных в аналитической науке, определяется как физическая величина, функционально связанная с содержанием

аналита и измеряемая в ходе выполнения методики анализа. Аналит — это компонент (вещество), искомый или определяемый в анализируемой пробе. Аналитом могут быть, например, химический элемент, химическое соединение, изотоп.

Величину аналитического сигнала переводят в единицы, характеризующие количество или концентрацию компонентов. Измеряемыми свойствами могут быть, например, масса, объем, светопоглощение. Таким образом, аналитический сигнал измеряют, концентрацию или массовую долю определяют, а объект анализа — металл, породу, воду и т.д. — анализируют.

Большое внимание уделяется теории методов анализа. Теория химических и частично физико-химических методов базируется на представлениях о нескольких основных типах химических реакций, широко используемых в анализе — кислотно-основных, окислительно-восстановительных, а также комплексообразования и нескольких важных процессах (осаждения — растворения, экстракции). Внимание к этим вопросам обусловлено историей развития аналитической химии и практической значимостью соответствующих методов. Поскольку доля химических методов уменьшается, а доля физико-химических и физических методов растет, большое значение приобретают совершенствование теории методов двух последних групп и интегрирование теоретических аспектов отдельных методов в общей теории аналитической химии.

Краткая история развития аналитической химии. Испытания материалов проводились еще в глубокой древности. Например, руды исследовали с целью установления их пригодности для плавки, различные изделия — для определения содержания в них золота или серебра. Алхимики XIV—XVI вв. впервые применили взвешивание и выполнили огромный объем экспериментальных работ по изучению свойств веществ, положив начало химическим методам анализа. В XVI—XVII вв. появились новые химические способы обнаружения веществ, основанные на реакциях в растворе, например открытие ионов Ag^+ по образованию осадка с ионами Cl^- . Родоначальником научной аналитической химии считают Роберта Бойля, который ввел понятие «химический анализ». До первой половины XIX в. аналитическая химия была основным разделом химии. В этот период

были открыты многие химические элементы, выделены составные части некоторых природных веществ, установлены законы постоянства состава и кратных отношений, закон сохранения массы. Т. Бергман разработал схему систематического анализа, ввел сероводород H_2S как аналитический реагент, предложил методы анализа в пламени с получением перлов. В XIX в. систематический качественный анализ усовершенствовали Г. Розе и К. Фрезениус. Этот же век ознаменовался огромными успехами в развитии количественного анализа. Был создан титриметрический метод (Ф. Декрузиль, Ж. Гей-Люссак), значительно усовершенствован гравиметрический анализ, разработаны методы анализа газов. Большое значение имело развитие методов элементного анализа органических соединений (Ю. Либих). В конце XIX в. сложилась теория аналитической химии, в основу которой было положено учение о химическом равновесии в растворах с участием ионов (главным образом В. Оствальд). К этому времени преобладающее место в аналитической химии заняли методы анализа ионов в водных растворах. В XX в. разработаны методы микроанализа органических соединений (Ф. Прегль). Был предложен полярографический метод (Я. Гейровский, 1922). Появилось много физико-химических и физических методов, например: масс-спектрометрический, рентгеновский, ядерно-физические.

Большое значение имели открытие хроматографии (М. С. Цвет, 1903) и создание затем разных его вариантов, в частности распределительной хроматографии (А. Мартин и Р. Синг, 1941).

В России и СССР большое значение для развития аналитической химии имели работы Н. А. Меншуткина (его учебник по аналитической химии выдержал 16 изданий). М. А. Ильинский и особенно Л. А. Чугаев ввели в практику органические аналитические реагенты (конец XIX — начало XX в.). Н. А. Тананаев разработал капельный метод качественного анализа (одновременно с Ф. Файглем, 20-е годы XX в.). В 1938 г. Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер впервые описали тонкослойную хроматографию.

В 1940-е годы были предложены плазменные источники для атомно-эмиссионного анализа. Большой вклад советские ученые внесли в изучение комплексообразования и его аналитического использования: И. П. Алимарин и А. К. Бабко в теорию действия органических аналитических реагентов,

в развитие методов фотометрического анализа, атомно-абсорбционной спектроскопии, в аналитическую химию отдельных элементов, особенно редких и платиновых, и ряда объектов — веществ высокой чистоты, минерального сырья, металлов и сплавов.

Достижения аналитической химии в России и СССР. В XIX в. в России фактически не было химиков, которых без колебаний можно было бы назвать аналитиками. С известной натяжкой к достижениям в рассматриваемой области относят открытие рутения К. К. Клаусом. Часто упоминаемое обнаружение химиком-органиком М. А. Ильинским реакции кобальта с нитрозофталами — достижение все-таки довольно скромное. В преподавании существенную роль сыграл переводившийся на многие языки учебник «Аналитическая химия» Н. А. Меншуткина (тоже, кстати, химика-органика), первые издания которого выходили начиная с 1871 г., еще до известной книги В. Оствальда «Теоретические основания аналитической химии». Зато XX столетие оказалось существенно более урожайным. Его начало ознаменовалось созданием М. С. Цветом хроматографического метода. Годом рождения хроматографии признан 1903 год. Безусловно, это крупнейший вклад в мировую науку.

Если рассматривать достижения не в хронологическом порядке, а по направлениям, то следует еще раз напомнить, что в СССР была опубликована первая работа по тонкослойной хроматографии (Н. А. Измайлов и М. С. Шрайбер, 1938). Близким к хроматографии методом является капиллярный изотахофорез, разработанный Б. П. Константиновым и О. В. Ошурковой в 70-х годах прошлого века. Начиная с 80-х годов Л. Н. Москвин и его коллеги развивают оригинальный хроматомембранный метод.

Значителен вклад в спектроскопические методы анализа. Хотя за открытие комбинационного рассеяния света, лежащего в основе соответствующего метода, Нобелевскую премию получил индийский физик Ч. Раман, известно, что независимо это явление обнаружили Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг (об истории открытия см.: Вестник РАН, 2003. — Т. 73. — № 3. — С. 215—227). Теперь спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) имеет большое значение для химического анализа.

В мире общепризнанна основополагающая роль Б. В. Львова в создании электротермической атомно-абсорбционной

спектрометрии. Повсеместно распространенный атомно-абсорбционный метод определения ртути — метод холодного пара — предложен в Одессе Н. С. Полуэктовым, Р. А. Виткун и Ю. В. Зелюковой. Н. С. Полуэктв внес также вклад в развитие пламенной фотометрии. Советские ученые многое сделали в области спектрофотометрии в видимой и УФ-областях спектра, особенно в части исследования химических процессов в растворах (А. К. Бабко, Н. П. Комарь, В. А. Назаренко и многие другие) и определения ионов металлов. Для этой, последней цели предложено большое число органических реагентов, некоторые из которых получили широкое распространение (торон, арсеназо III и т. д.; это работы В. И. Кузнецова, С. Б. Саввина, А. М. Лукина и др.).

Необходимо отметить вклад в развитие масс-спектрометрии. Так, Б. А. Мамырин (Физико-технический институт АН СССР) разработал так называемый масс-рефлектрон, взятый на вооружение многими фирмами, производящими масс-спектрометры. Группа Л. Н. Галль из Специального конструкторского бюро аналитического приборостроения АН СССР создала метод ионизации электрораспылением (электроспрей); подробнее об этом и Нобелевской премии, которую за электроспрей получил американский ученый Дж. Фенн (см.: Аналитическая химия. — Т. 58. — № 5. — С. 453).

В 20—30-х годах прошлого столетия Н. А. Тананаев, по видимому, одновременно с Ф. Файглем (Австрия) разработал капельный метод химического анализа.

Из работ по электрохимическим методам заслуживают упоминания исследования в области ионселективных электродов (уравнение Б. П. Никольского, халькогенидные электроды, «электронный язык» — Ю. Г. Власов и др.) и вольтамперометрии, особенно инверсионной (А. Г. Стромберг, Х. З. Брайнина).

Огромными достижениями в развитии методов разделения и концентрирования являются работы выдающегося ученого России Ю. А. Золотова и его научной школы. Методы разделения, используемые в аналитической химии и лабораторной радиохимии, как правило, одни и те же; технические приемы в основном тоже. Очевидный пример — экстракция; в сообществе специалистов по этому методу много аналитиков и много радиохимиков. Почти то же можно сказать о соосаждении или ионном обмене. Подтверждением

сходства является и то, что многие химики работали и работают одновременно в областях «аналитического» и «радио-химического разделения»; особенно это относится к разработке методов разделения элементов (из отечественных химиков, например, Б. Ф. Мясоедов, Б. Я. Спиваков, Л. Н. Москвин, В. В. Якшин). В. Г. Хлопин, классик-радиохимик, многое сделал и как химик-аналитик. Среди специалистов признаны также достижения отечественных химиков в области жидкость-жидкостной экстракции.

В результате исследований, выполненных в последние два десятилетия XX в. целым рядом групп в разных странах, были поняты общие принципы построения систем искусственного интеллекта, которые в настоящее время называются экспертными системами (ЭС), а также разработаны соответствующие алгоритмы, которые прошли испытания на большом числе задач. Формирование концепции и выработка методологического подхода в этой новой области в целом завершились в 1990-е годы в основном благодаря вкладу российских ученых Л. А. Грибова и его ученика М. Е. Эляшберга и их сотрудников.

Практическое значение аналитической химии. Химический анализ обеспечивает контроль многих технологических процессов и качества продукции во многих отраслях промышленности, играет огромную роль при поиске и разведке полезных ископаемых в горнодобывающей промышленности. С помощью химического анализа контролируется чистота окружающей среды (воды и воздуха). Достижения аналитической химии используют в различных отраслях науки и техники: атомной энергетике, электронике, океанологии, биологии, медицине, криминалистике, археологии, космических исследованиях. Велико народнохозяйственное значение химического анализа. Так, точное определение легирующих добавок в металлургии позволяет экономить ценные металлы. Переход на непрерывный автоматический анализ в медицинских и агрохимических лабораториях дает возможность резко увеличить скорость анализов (крови, мочи, вытяжек из почв и т. д.) и уменьшить численность сотрудников лабораторий.

В современной аналитической химии можно выделить несколько прикладных направлений, которые могут оказать определяющее влияние на здоровье и качество жизни человека. Это прежде всего экоаналитический контроль, пробле-

ма химической безопасности, химический анализ пищевых продуктов, медицинская диагностика с использованием новейших аналитических методов, экспрессное обнаружение взрывчатых веществ, криминалистика, анализ атомных материалов, анализ нефти и нефтепродуктов, анализ наноматериалов. Конечно, это далеко не полный список проблем, решение которых ставит современное общество перед аналитической наукой.

Предисловие.....	4
Глава 1. Общие положения и принципы аналитической химии	16
1.1. Структура современной аналитической химии. Методы анализа	18
1.2. Аналитические свойства и реакции веществ.....	20
1.3. Общая схема и стадии аналитического процесса.....	22
Глава 2. Теоретические основы аналитической химии	24
2.1. Способы выражения состава раствора	24
2.1.1. Способы выражения концентрации растворов.....	27
2.1.2. Доля вещества в растворе, способы ее представления.....	30
2.1.3. Электролитическая диссоциация	33
2.2. Закон действующих масс. Химическое равновесие	35
2.3. Гомогенные равновесия	39
2.4. Гетерогенные равновесия в системе «раствор — осадок»	44
2.4.1. Произведение растворимости.....	45
2.4.2. Вычисления растворимости по величине произведения растворимости и произведения растворимости по известной растворимости	47
2.4.3. Влияние одноименного иона на растворимость малорастворимого электролита.....	50
2.4.4. Солевой эффект.....	52
2.4.5. Влияние концентрации ионов водорода на растворимость (растворение осадка в кислотах).....	52
2.4.6. Влияние окислительно-восстановительных реакций на растворимость.....	53
2.4.7. Влияние реакций комплексообразования на растворимость.....	53
2.4.8. Влияние растворителя на растворимость	54

2.4.9. Влияние температуры.....	55
2.4.10. Превращение одних малорастворимых соединений в другие.....	55
2.5. Дробное осаждение	57

Глава 3. Основные типы используемых химических реакций..... 61

3.1. Константы кислотности и основности	64
3.1.1. Вычисление рН в водных растворах кислот и оснований	67
3.2. Реакции комплексообразования.....	75
3.2.1. Типы комплексных соединений.....	76
3.2.2. Устойчивость комплексных соединений и их применение в анализе.....	78
3.3. Реакции окисления-восстановления.....	80
3.3.1. Основные понятия	80
3.3.2. Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций	82
3.3.3. Окислительно-восстановительные потенциалы.....	86

Глава 4. Качественный химический анализ 93

4.1. Аналитические операции и реакции. Требования к ним.....	94
4.2. Аналитические реактивы. Техника выполнения анализа.....	97
4.3. Методы качественного анализа.....	99
4.4. Качественный анализ катионов.....	101
4.4.1. Аналитическая классификация катионов.....	101
4.4.2. Кислотно-основная схема проведения анализа смеси катионов	104
4.5. Качественный анализ анионов	133
4.5.1. Аналитическая классификация анионов	133
4.5.2. Аналитические реакции анионов I аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-).....	133
4.5.3. Аналитические реакции анионов II аналитической группы (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-}) ...	138
4.6. Качественный анализ неизвестного вещества	141
4.6.1. Применение экстракции в качественном анализе.....	141
4.6.2. Анализ смеси ионов с применением хроматографии	142
4.6.3. Предварительные испытания и подготовка вещества к анализу. Перевод вещества в раствор.....	144
4.7. Основы качественного анализа органических соединений	146

4.7.1. Принципы идентификации органического соединения	146
4.7.2. Качественный элементный анализ	147
4.7.3. Качественный функциональный анализ.....	151
Глава 5. Элементы метрологии химического анализа.....	156
5.1. Способы выражения количественного химического состава.....	157
5.2. Этапы количественного химического анализа	163
5.3. Представление результата анализа.....	167
5.4. Значащие цифры	172
Глава 6. Количественный химический анализ	175
6.1. Гравиметрический анализ (гравиметрия).....	175
6.1.1. Механизм образования осадка и условия осаждения.....	177
6.1.2. Загрязнение осадков	177
6.1.3. Основные операции гравиметрического анализа.....	178
6.1.4. Расчеты в гравиметрическом анализе	180
6.2. Титриметрический анализ (титриметрия)	181
6.2.1. Общие понятия и положения.....	181
6.2.2. Реакции, используемые в титриметрии, требования к ним.....	182
6.2.3. Методы титрования.....	184
6.2.4. Основные составляющие титриметрической системы	186
6.3. Кислотно-основное титрование (протолитометрия)	206
6.3.1. Характеристика метода. Рабочие растворы, стандартные вещества. Возможности метода.....	206
6.3.2. Вычисление концентрации ионов гидроксония и гидроксида, рН и рОН в разные моменты титрования.....	207
6.3.3. Кривые титрования. Их практическое назначение и использование	212
6.3.4. Способы фиксирования конечной точки титрования.....	214
6.4. Комплексонометрическое титрование.....	216
6.4.1. Способы титрования.....	218
6.4.2. Индикаторы для комплексонометрии.....	218
6.4.3. Применение комплексонометрического титрования.....	219

6.5. Окислительно-восстановительное титрование (оксидиметрия)	219
6.5.1. Перманганатометрия	220
6.5.2. Иодометрия	223
6.6. Осадительное титрование	225
6.6.1. Аргентометрия	226
6.6.2. Меркурометрия	229
6.6.3. Сульфатометрическое титрование	230
6.7. Биологические методы анализа	230
Глава 7. Электрохимические методы анализа	240
7.1. Общая характеристика методов анализа и их классификация	241
7.2. Потенциометрические методы анализа	242
7.2.1. Индикаторные электроды и электроды сравнения	243
7.2.2. Ионометрия, рН-метрия	246
7.2.3. Потенциометрическое титрование	247
7.3. Кулонометрические методы анализа	249
7.3.1. Прямая кулонометрия	251
7.3.2. Кулонометрическое титрование	254
7.4. Вольтамперометрические методы анализа	256
7.4.1. Постоянно-токовая полярография	257
7.4.2. Некоторые варианты полярографии (вольтамперометрии)	268
7.4.3. Инверсионная вольтамперометрия	271
7.4.4. Амперометрическое титрование	273
7.5. Кондуктометрические методы анализа	277
Глава 8. Спектроскопические методы анализа	284
8.1. Общая характеристика спектроскопических методов и их классификация	284
8.2. Электромагнитное излучение и его взаимодействие с веществом	286
8.3. Компоненты приборов для спектрального анализа	293
8.4. Атомные спектральные методы	296
8.4.1. Основные принципы	296
8.4.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	302
8.4.3. Атомно-абсорбционный спектральный анализ	309
8.5. Молекулярные спектральные методы	314
8.5.1. Молекулярно-абсорбционный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Основные принципы	315

8.6. Молекулярно-абсорбционный анализ в инфракрасной области.....	324
8.6.1. Основные принципы	334
8.6.2. Качественный анализ по ИК-спектрам. Корреляция спектров со структурой молекулы. Характеристические частоты.....	331
8.7. Рефрактометрический анализ	334
8.8. Люминесцентный анализ	338
8.8.1. Основные принципы метода	340
8.8.2. Механизм и свойства люминесценции	341
8.8.3. Энергетический и квантовый выход люминесценции.....	344
8.8.4. Тушение люминесценции	346
8.8.5. Спектр возбуждения и люминесценции	347
8.8.6. Электронная структура молекул и спектры люминесценции.....	349
8.8.7. Количественный люминесцентный анализ	351
8.8.8. Области применения люминесцентного анализа	353
8.9. Рентгеновский спектральный анализ.....	355
8.9.1. Разложение рентгеновского излучения в спектр и его регистрация	358
8.9.2. Применение РСА.....	360
Глава 9. Хроматография.....	365
9.1. Сорбция — основа хроматографии	365
9.2. Хроматографический процесс. Основные положения	366
9.3. Виды и варианты хроматографии	367
9.4. Характеристика отдельных видов хроматографических методов	373
9.4.1. Газовая хроматография	373
9.4.2. Жидкостная хроматография	386
9.4.3. Ионообменная и ионная хроматография.....	394
Глава 10. Рентгеновский фазовый анализ	398
10.1. Механизм возникновения рентгеновских дифракционных спектров.....	401
10.2. Измерительная аппаратура для РФА	403
10.3. Образцы для РФА	404
10.4. Дифракционные данные для РФА.....	405
10.5. Принципы РФА материалов.....	405
10.6. Базы данных для рентгеновского фазового анализа	407

10.7. Качественный РФА — идентификация неизвестных фаз.....	409
10.8. Количественный РФА — определение долей фаз в многофазной смеси.....	412
10.9. Чувствительность и точность анализа.....	419

Глава 11. Анализ некоторых объектов окружающей среды и производства	421
11.1. Нефть и нефтепродукты	422
11.1.1. Анализ азота в органических и неорганических веществах методом Кьельдаля	424
11.1.2. Обобщенные показатели качества нефти	427
11.2. Объекты окружающей среды.....	428
11.2.1. Воздух.....	432
11.2.2. Анализ природных и сточных вод	436
11.2.3. Почвы и донные отложения.....	440
11.3. Радиоактивность окружающей среды и ее контроль.....	443
Приложения	453
Список литературы.....	463

Учебное издание

**Глубоков Юрий Михайлович, Головачева Вера Анатольевна,
Ефимова Юлия Александровна, Зайцев Николай Конкордиевич,
Ищенко Анатолий Александрович, Каменев Анатолий Иванович,
Колотов Владимир Пантелеймонович, Ловчиновский Игорь Юрьевич,
Маслов Леонид Павлович, Романовская Лидия Евгеньевна,
Рысев Александр Петрович, Соломонов Валерий Александрович,
Федорина Людмила Ильинична, Фетисов Геннадий Владимирович**

Аналитическая химия

Под редакцией А. А. Ищенко

Учебник

Технический редактор *Н. Л. Ананьева*
Компьютерная верстка: *Л. М. Беяева*
Корректор *Л. В. Гаврилина*

Изд. № 102119226. Подписано в печать 17.07.2019. Формат 60 × 90/16.
Гарнитура «Балтика». Печать офсетная. Бумага офсетная. Усл. печ. л. 30,0.
Тираж 1000 экз. Заказ №

ООО «Издательский центр «Академия». www.academia-moscow.ru
129085, г. Москва, пр-т Мира, д. 101В, стр. 1.
Тел./факс: 8 (495) 648-05-07, 616-00-29.
Сертификат соответствия № РОСС RU.AM05.H01493 от 30.05.2019.

Акционерное общество «Рыбинский Дом печати» (АО «РДП»)
152901, Россия, г. Рыбинск Ярославской обл., ул. Чкалова, 8.