

ББК 24.4я73

А 64

А 64 Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ: Учебник / Под ред. Л. Н. Москвина. — СПб.: Издательство «Лань», 2019. — 584 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-3217-2

Цикл книг содержит важнейшие разделы современной аналитической химии. Специфика учебников по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами: наличие единой концепции, объединяющей все разделы аналитической химии. С позиции этой концепции в основе каждого аналитического метода лежат определенные характеристические свойства веществ, проявляемые ими в условиях определенных внешних воздействий на них. Проявления этих свойств позволяют идентифицировать, определять и разделять вещества.

Данный учебник охватывает методы непосредственного определения и идентификации аналитов независимо от природы объектов анализа: традиционные химические методы гравиметрии и титриметрии, кинетические и термохимические методы. В отдельные разделы выделены электрохимические методы и методы, основанные на взаимодействии веществ с электромагнитным излучением и корпускулярными потоками. В число рассматриваемых электрохимических методов входят их равновесные и неравновесные варианты. Последний раздел охватывает все многообразие спектральных методов анализа: оптическую атомную спектрометрию, рентгеновские спектральные методы, молекулярную спектрометрию в различных областях спектра, колебательную спектрометрию, радиоспектроскопические методы и методы, основанные на рассеянии, преломлении и поляризации света.

Учебник рассчитан на студентов, обучающихся по программам специалитета, магистратуры и аспирантуры направлений подготовки и специальностей, входящих в УГС: «Химия» и «Химические технологии». Книга также будет полезна магистрам и аспирантам, специализирующимся в области аналитической химии.

ББК 24.4я73

Рецензенты:

Ю. А. КАРПОВ — доктор химических наук, академик РАН;

Т. Н. ШЕХОВЦОВА — профессор,

зам. зав. кафедрой аналитической химии, зам. председателя Методической комиссии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, председатель Комиссии по преподаванию аналитической химии НСАХ РАН.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2019

© Коллектив авторов, 2019

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предисловии к первому изданию настоящего учебника утверждалось, что аналитическая химия относится к числу наиболее динамично развивающихся областей естествознания и есть потребность в отслеживании динамики этого развития — включения в учебники сведений о новых аналитических методах. С момента подготовки рукописи первого издания прошло около 10 лет. Для аналитической химии это достаточно большой срок, чтобы пополниться новыми методами и новыми подходами к выполнению химического анализа. Авторы во втором издании попытались учесть эту тенденцию, несколько дополнив отдельные разделы учебника. С этой целью приглашены новые авторы для более полного и профессионального освещения таких разделов, как магнитно-резонансные явления, масс-спектральный элементный и изотопный анализ, новые аналитические возможности, открывающиеся перед аналитической химией за счет внедрения хемометрических подходов к обработке и представлению аналитической информации. При этом речь в первую очередь идет не о дополнительных сведениях в общем курсе аналитической химии, а о сведениях, расширяющих специальные курсы для студентов, магистров и аспирантов, специализирующихся в отдельных областях аналитической химии. Кроме того, специфика преподавания общего курса аналитической химии состоит в том, что по мере расширения объема аналитических знаний происходит переосмысление содержания, назначения и места аналитической химии в кругу других естественнонаучных дисциплин, в изменении акцентов при оценке значимости и взаимосвязи отдельных разделов аналитической химии. Это переосмысление нашло отражение как в общей концепции учебника, так и в распределении материала в предлагаемом учебнике по отдельным томам.

Но в целом авторы остались верны выбранной при подготовке первого издания общей концепции учебника, основанной на представлениях об аналитической химии как о науке, изучающей характеристические свойства веществ, лежащие в основе методов их определения и разделения. Сохранена и общая схема компоновки материала. В первом томе последовательно рассматриваются важнейшие методы определения аналитов непосредственно в объектах анализа или в продуктах их переработки на стадии пробоподготовки. Второй том посвящен методам разделения и гибридным методам, основанным на сочетании методов разделения и определения. Наконец, в третьем томе рассматриваются практические аспекты выполнения

химических анализов: метрология химических измерений, правила пробоотбора анализируемых сред, находящихся в различных агрегатных состояниях, а также разные варианты химического анализа: качественный, количественный, изотопный, элементный, молекулярный; кроме того, обсуждается специфика анализа важнейших объектов. Кроме того, этот том ко второму изданию дополнен рассмотрением важнейших хемометрических подходов к выполнению анализов.

Как и предыдущее издание, философскую концепцию учебника характеризует девиз всех естествоиспытателей, провозглашенный Галилеем: «Измеряйте все, что вы можете измерить, и делайте измеряемым то, что вы не можете сейчас измерить». В соответствии с этим девизом задача учебника — помочь новому поколению химиков овладеть арсеналом аналитических методов и научиться «измерять все», что можно с их помощью измерить. Другой, не менее важной, задачей учебника является желание его авторов привлечь в аналитическую химию молодых людей, способных «сделать измеряемым то, что сейчас нельзя измерить», будущих ученых-аналитиков, призванных создавать новые методы химического анализа.

Первый том учебника написан коллективом авторов, представляющих Санкт-Петербургский государственный университет: профессорами Л. Н. Москвиным (Введение, главы 1*, 2*, 3*, 4, 5, 7*, 9, 12*, 14*), А. А. Ганеевым (гл. 10*), А. И. Дробышевым (гл. 10*, Приложение), С. С. Ермаковым (гл. 6, 7*, 8*), В. М. Немцем (гл. 10*, 13, 16, 17), В. Г. Семеновым (гл. 11, 14), В. И. Чижигом (гл. 15), доцентом Н. М. Якимовой (гл. 1*–5*), и Санкт-Петербургский Технологический институт (Технический университет): проф. И. П. Калининным (гл. 12*), доцентом М. И. Булатовым (гл. 1*, 2*, 3*).

Учебник по содержанию и объему фактического материала полностью соответствует Программе общего курса аналитической химии для классических университетов и, помимо этого, по многим разделам охватывает содержание специальных курсов, входящих в университетские программы подготовки профессиональных химиков-аналитиков — специалистов, магистров и аспирантов. Авторы надеются, что, кроме того, учебник окажется полезным для обучающихся на курсах подготовки и переподготовки профессиональных аналитиков.

Авторы выражают благодарность к. х. н. Н. М. Якимовой за помощь в координации работ по подготовке рукописи.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A — оптическая плотность (Absorbance) атомного пара или раствора
- a_i — активность i -иона
- $c(X)$ — молярная концентрация вещества X , моль·л⁻¹ (ммоль·л⁻¹)
- $c^0(X)$ — исходная (аналитическая) концентрация вещества X , моль·л⁻¹
- $c(f_{\text{эkv}}(X)X)$ — молярная концентрация эквивалента вещества X (нормальная концентрация), моль·л⁻¹
- D — коэффициент диффузии
- E — окислительно-восстановительный потенциал системы, В
- $E_{Ox/Red}^0$ — стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары, В
- $E_{Ox/Red}^{o'}$ — условный (формальный) стандартный окислительно-восстановительный потенциал редокс-пары, В
- F — число Фарадея, в гравиметрии — гравиметрический фактор
- $F(L)$ — функция закомплексованности
- $f_{\text{эkv}}(X)$ — фактор эквивалентности вещества X
- $f_{\text{эkv}}(X)X$ — эквивалент вещества X
- G — свободная энергия, Дж
- h — постоянная Планка
- I — ионная сила раствора, в спектральных методах — интенсивность электромагнитного излучения
- K^0, K, K' — константы равновесий, термодинамические, концентрационные, условные
- $K_1^0, K_2^0, \dots, K_1, K_2, \dots, K'_1, K'_2, \dots$ — ступенчатые константы устойчивости: термодинамические, концентрационные, условные
- K_a, K_b — константы диссоциации (кислотности, основности) слабой кислоты и слабого основания соответственно
- K_D — коэффициент распределения
- K^n — константа протонирования аниона слабой кислоты
- K_c — коэффициент селективности
- K_s^0, K_s, K'_s — произведение растворимости (константа растворимости) термодинамическое, концентрационное, условное соответственно
- K_w — ионное произведение воды

L — лиганд, комплексующий реагент
 m — масса вещества
 $M(X)$ — молярная масса вещества X , г·моль⁻¹
 $M(f_{\text{эkv}}(X)X)$ — молярная масса эквивалента вещества X , г·моль⁻¹
 N_A — число Авогадро
 n — координационное число
 $n(X)$ — количество молей вещества X , моль (ммоль)
 $\bar{n}(f_{\text{эkv}}(X)X)$ — число моль-эквивалентов вещества X , моль (ммоль)
 \bar{n} — функция образования (среднее координационное число лигандов)
 Ox — окисленная форма редокс-пары
 pH, pM, pe — логарифмический показатель активностей (концентраций) ионов водорода, ионов металла и электронной активности
 $[M^{n+}], [A^-], [R^-]$ — равновесные концентрации стехиометрических (реакционных) форм
 Red — восстановленная форма редокс-пары
 R — реагент (титрант), R — газовая постоянная
 S — растворимость, моль·л⁻¹
 T — температура в Кельвинах, в фотометрии — пропускание света
 V — объем раствора
 v^+ — скорость химической реакции
 $|z|$ — заряд иона
 $z_{\text{эkv}}(X) = f_{\text{эkv}}^{-1}(X)$ — число эквивалентности вещества X
 α — мольная (молярная) доля равновесной формы компонента; функция распределения; степень диссоциации
 β^0, β, β' — полные (общие) константы устойчивости, термодинамические, концентрационные и условные соответственно
 β — буферная емкость
 γ_i — коэффициент активности иона
 Δ — систематическая погрешность, ошибка титрования, %
 ε_λ — молярный коэффициент поглощения, л·моль⁻¹·см⁻¹
 η — индекс крутизны кривой титрования, вязкость, перенапряжение
 Λ — длина волны электромагнитного излучения
 μ — химический потенциал
 ν — частота излучения
 ρ — плотность раствора, г·см⁻³
 τ — степень оттитрованности, %
 φ — объемная доля
 $\varphi_{\text{kv}}, \varphi_{\text{эн}}$ — квантовый и энергетический выход люминесценции соответственно
 ω — массовая доля

Примечание: для отнесения параметров, приведенных в данном перечне, к определенным видам веществ используются соответствующие подстрочные индексы, смысл которых уточняется в тексте.

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМИНЫ И АББРЕВИАТУРЫ

Абсорбция — поглощение материальных частиц или электромагнитных излучений в объеме жидкости, газа (пара) или твердого тела.

Адсорбция — поглощение материальных частиц поверхностью твердого тела или жидкости.

Активность — эффективная концентрация ионов в водных растворах с учетом электростатического и других видов взаимодействия между ними и с растворителем.

Акцептор — атом (ион или молекула), принимающая электрон или протон.

Аналит — вещество, определяемое в объекте анализа.

Аналитический процесс — процесс, в котором проявляются характеристические свойства аналита.

Аналитическая реакция — химическая реакция, в процессе или в результате протекания которой определяется аналит.

Аналитический сигнал — измеряемый параметр процесса, в котором проявляется характеристическое свойство аналита, величина которого функционально связана с концентрацией или количеством последнего.

Аналитическая форма — химическая форма аналита, проявляющая присущее ему характеристическое свойство по регистрируемому аналитическому сигналу, в процессе проявления которого он обнаруживается и определяется.

Гидратация — взаимодействие молекул воды с частицами (ионами или молекулами) растворенных в ней веществ.

Градуировочный график (градуировочные кривые) — графическое изображение функциональной зависимости аналитического сигнала от концентрации или количества аналита.

Диссоциация электролитическая — распад молекул электролитов на ионы при взаимодействии с растворителем.

Идентификация — установление тождественности распознаваемого аналита известному веществу.

Индикаторы — регистрируемые визуально или инструментальными методами органические и неорганические вещества, изменяющие свои индивидуальные характеристики (окраску, люминесценцию) в зависимости от химического состава среды, в которой они находятся: ее кислотности, концентрации определенных ионов и т. п.

Ионизация — процесс распада нейтральных атомов или молекул на ионы или его результат.

Качественный анализ — установление компонентного состава объектов анализа.

Количественный анализ — определение концентрации или абсолютного количества компонентов в объекте анализа.

Концентрация — количество вещества в единице объема среды, подвергаемой анализу или используемой при его проведении.

Матрица — вещество, в среде которого находятся выделяемые или определяемые компоненты.

Метод анализа — совокупность химических, физико-химических и (или) физических принципов получения информации о химическом составе объектов материального мира.

Методика анализа — перечень аналитических процедур с указанием правил и средств их выполнения при проведении химических анализов конкретных объектов на принципах какого-либо метода анализа.

Погрешность — отклонение результатов измерения физической величины от ее истинного значения.

Протолиты — вещества, проявляющие кислотно-основные свойства (кислота, основание).

Реагент — вещество, использующееся в аналитической реакции с аналитом или для создания условий, необходимых для протекания этой реакции.

Результат количественного анализа — среднее значение результатов параллельных определений.

Селективность в методах идентификации — относительная характеристика предпочтительности протекания целевой аналитической реакции аналита с реагентом по отношению к другим веществам.

Селективность в методах разделения — относительная характеристика предпочтительности выделения аналита в определенной фракции компонентов разделяемой смеси.

Сенсор химический — миниатюрный преобразователь информации об изменении химического состава (концентрации отдельных компонентов) жидких и газообразных сред в электрический или оптический сигнал.

Сольватация — взаимодействие молекул растворителя с частицами (ионами, молекулами) растворенного вещества.

Спектр поглощения (излучения) — графическое изображение зависимости интенсивности электромагнитного излучения от длины волны или частоты колебаний.

Спектрометрия — разделы аналитической химии, изучающие возможности получения аналитической информации на основании регистрации спектров излучения или поглощения электромагнитных излучений в определенном диапазоне длин волн.

Спектроскопия — разделы физики, изучающие спектры электромагнитных излучений в определенном диапазоне длин волн, условия их проявления и способы регистрации.

Титрант — раствор реагента, используемый в титриметрии.

Характеристическое свойство — свойство, проявляемое только каким-либо одним веществом или группой веществ в условиях определенных внешних воз-

действий на них, позволяющее по величине аналитического сигнала, являющегося параметром его проявления, идентифицировать это вещество, определить его количество или отделить его от других веществ.

Электрод — система, состоящая из двух или более ионо- и электронопроводящих фаз, иногда только электронопроводящая часть этой системы.

Электролиты — вещества, молекулы которых способны к электролитической диссоциации в растворах полярных растворителей с образованием ионов при взаимодействии с молекулами этих растворителей.

ААСА — атомно-абсорбционный спектральный анализ

АФСА — атомно-флуоресцентный спектральный анализ

АЭСА — атомно-эмиссионный спектральный анализ

ВДЭ — вращающийся дисковый электрод

ВРКЭ — вращающийся ртутный капающий электрод

ВЧ — высокочастотный

ДИП — дифференциальная импульсная полярография

ДЭС — двойной электрический слой

ИВА — инверсионная вольтамперометрия

ИСП — индуктивно-связанная плазма

ИЮПАК — международный союз по чистой и прикладной химии

ЛПК — лампа с полым катодом

МИР — метод изотопного разбавления

НАА — нейтронно-активационный анализ

НИП — нормальная импульсная полярография

ОЭС — оже-электронная спектроскопия

ПАВ — поверхностно-активное вещество

РГЭ — ртутно-графитовый электрод

РКЭ — ртутно-капающий электрод

РФА — рентгенофлуоресцентный анализ

РЭА — рентгеноэмиссионный анализ

РАА — рентгеноабсорбционный анализ

РФЭС — рентгенофотоэлектронная спектроскопия

СРКЭ — статический ртутный капающий электрод

УМЭ — ультрамикродатчик

УПЭ — угольный пастовый электрод

УПЭЭ — угольный пастовый электроактивный электрод

ФЭУ — фотоэлектронный умножитель

ФЭ — фотоэффект

ЭМИ — электромагнитное излучение.

ВВЕДЕНИЕ

*Всякий научный прогресс
есть прогресс метода.*

М. С. Цвет

Аналитическая химия. Основные вехи истории. Аналитическая химия в своих практических приложениях начиналась с органолептических методов, к которым, в видоизмененной форме, в виде методов биотестирования и биодетектирования она вернулась на последнем этапе развития. Если же говорить об аналитической химии как о научной дисциплине, в качестве ее основоположника необходимо признать Роберта Бойля (1627–1691), мысли которого, высказанные в XVII веке, сохраняют актуальность и для современной аналитической химии, остающейся преимущественно экспериментальной наукой: «Если бы интересы истинной науки люди принимали к сердцу ближе, чем свои личные интересы, то они оказали бы величайшую услугу миру, посвятив все свои силы производству опытов и собиранию наблюдений, а не высказыванию теорий, не проверенных опытным путем». О правоте Р. Бойля можно судить по тому факту, что предложенная им «лакмусовая бумажка» пережила века и ныне трансформировалась в разнообразные тест-методы, а теории того времени, такие как теория флогистона, не пережили и одного века. Наконец, сохранилась предложенная им методология научного познания в аналитической химии, основанная на обобщении экспериментальных наблюдений. Приведенное высказывание Р. Бойля и комментарии к нему никак не умаляют роль теории в современной химии и, в частности, в аналитической. Речь идет о приоритетах. Для аналитической химии приоритетным по-прежнему остается эксперимент, а для обобщения накопленных экспериментальных данных и выбора направлений экспериментальных исследований необходима теория.

Существенное влияние на развитие аналитической химии оказали М. В. Ломоносов (1711–1765) и А. Л. Лавуазье (1743–1794), которые сделали важный шаг, перейдя в химии от качественных наблюдений к количественным измерениям. Так, в своем «Курсе истинной физической химии» М. В. Ломоносов доказывал необходимость изучения количественного состава исследуемых объектов: «Для объяснения частных качеств тел и их изменений обязательно требуется познание их состава. Отсюда задача химии — исследовать как состав доступных чувствам тел, так и то, из чего впервые образуются составные тела, — именно начала». При этом под «началами» М. В. Ломоносов понимал «первоначальные частицы», то есть атомы, из которых сложены все тела. Он говорил об общей задаче химии, но необхо-