

ВЫСШЕЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией профессора А.А. Ищенко

В трёх томах

Том 1

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рекомендовано

*Федеральным государственным автономным учреждением
«Федеральный институт развития образования»
в качестве учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по химико-технологическим
направлениям и специальностям*



МОСКВА
ФИЗМАТЛИТ®
2019

УДК 543(075.8)

ББК 24.4я73

А 64

Авторский коллектив:

Гармаш А.В. (гл. 2, 3), Глубоков Ю.М. (гл. 6), Головачёва В.А. (гл. 4),
Дедков Ю.М. (гл. 10), Ефимова Ю.А. (гл. 5), Ищенко А.А. (гл. 6, 7),
Маслов Л.П. (гл. 9), Моросанова Е.И. (гл. 8), Соломонов В.А. (гл. 1, 5),
Туркельтауб Г.Н. (гл. 7), Федорина Л.И. (гл. 4).

Аналитическая химия. В 3 т. Т.1. Химические методы анализа /
Под ред. проф. А.А. Ищенко. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019. — 456 с. —
ISBN 978-5-9221-1863-7 (Т. 1).

Учебник создан в соответствии с Федеральным государственным стандартом по направлению подготовки «Химическая и биотехнология» (квалификации «бакалавр» и «магистр»).

В трех томах учебника представлены важнейшие разделы современной аналитической химии. В первом томе изложены теоретические основы аналитической химии, рассмотрены химические методы анализа, включая гравиметрические и титриметрические, методы разделения и концентрирования, хроматография, тест-методы химического анализа. Рассмотрены основы качественного химического анализа и производственный аналитический контроль. Особое внимание уделено вопросам статистической обработки результатов анализа, метрологии аналитических измерений.

Для студентов учреждений высшего образования, обучающихся по химико-технологическим направлениям. Может быть полезен аспирантам, преподавателям и научным работникам.

Рисунок на переплете: 2019 год провозглашен Генеральной Ассамблеей ООН Международным годом Периодической таблицы химических элементов. Это масштабное событие посвящено 150-летию открытия Периодического закона химических элементов великим русским ученым Д.И. Менделеевым.

Рецензенты:

академик РАН *Б. Ф. Мясоедов*, ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского;
профессор, доктор химических наук *О. В. Михайлов*,
Казанский национальный исследовательский технологический университет

ISBN 978-5-9221-1863-7 (Т. 1)

ISBN 978-5-9221-1848-4

© ФИЗМАТЛИТ, 2019

© Коллектив авторов, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Введение	10
Глава 1. Общие вопросы химического анализа	37
1.1. Стадии химического анализа	37
1.2. Физические величины для выражения химического состава вещества . . .	45
1.2.1. Международная система единиц (СИ)	45
1.2.2. Закон химических эквивалентов	49
1.2.3. Оценочные и точные расчеты	52
Контрольные задания	56
Список литературы	58
Глава 2. Элементы математической статистики	59
2.1. Варианта, выборочная и генеральная совокупности	60
2.2. Частота, распределение и вероятность случайной величины	60
2.3. Генеральные характеристики случайной величины	63
2.4. Выборочные характеристики случайной величины	64
2.5. Нормальное распределение и некоторые другие часто используемые рас- пределения	67
2.6. Статистические критерии значимости	72
2.7. Критерии выявления резко выпадающих значений (грубых промахов). . . .	75
2.8. Критерий значимости различия среднего и константы (тест Стьюдента) . .	76
2.9. Критерии значимости различия двух средних	77
2.10. Критерий значимости различия двух дисперсий (тест Фишера)	80
2.11. Закон сложения дисперсий. Правило пренебрежения малыми погреш- ностями	80
2.12. Регрессионный анализ	82
2.13. Метод наименьших квадратов	82
Контрольные задания	85
Список литературы	86
Глава 3. Метрология аналитических измерений	87
3.1. Химические величины и единицы их измерения	87
3.2. Прямые и косвенные измерения. Аналитический сигнал и градуировочная зависимость	88
3.3. Образцы сравнения и стандартные образцы	89
3.4. Опорное и действительное значение	91
3.5. Погрешность и неопределенность результатов химического анализа	93
3.6. Систематическая и случайная погрешности. Правильность и прецизион- ность	94
3.7. Условия анализа и прецизионность результатов	95

3.8. Количественная оценка прецизионности.	96
3.9. Основные способы проверки правильности.	97
3.10. Чувствительность, предел обнаружения, предел определения и селективность методик анализа	101
3.11. Оценка отдельных составляющих неопределенности результата химического анализа.	105
3.12. Оценка суммарной неопределенности результата химического анализа. . .	107
3.13. Аттестация методик анализа	111
3.14. Контроль качества результатов анализа	112
3.15. Аккредитация аналитических лабораторий.	114
Контрольные задания	115
Список литературы	116
Глава 4. Гравиметрия	117
4.1. Основные понятия.	117
4.2. Равновесия в растворах малорастворимых соединений	119
4.3. Основные операции гравиметрии	124
4.4. Примеры использования гравиметрии	126
Контрольные задания	129
Список литературы	130
Глава 5. Титриметрия	131
5.1. Основные понятия.	131
5.2. Классификация титриметрических реакций	133
5.3. Уравнение связи в титриметрии.	134
5.4. Кривая титрования	141
5.4.1. Элементы теории кривых титрования	141
5.4.1. Критерии осуществимости титрования	147
5.5. Кисотно-основное титрование	150
5.5.1. Кисотно-основное равновесие	150
5.5.2. Титрование сильных кислот и оснований	153
5.5.3. Титрование слабых кислот и оснований	156
5.5.4. Выбор индикатора	161
5.6. Дифференцированное (ступенчатое) титрование.	165
5.6.1. Построение кривой ступенчатого титрования	165
5.6.2. Ступенчатое титрование с двумя индикаторами	175
5.7. Конкурирующие равновесия.	177
5.7.1. Распределительные диаграммы в кислотно-основных равновесиях	178
5.7.2. Распределительные диаграммы в равновесиях комплексообразования	181
5.7.3. Влияние конкурирующих равновесий	182
5.7.4. Буферные растворы	184
5.8. Комплексометрическое титрование	188
5.8.1. Комплексоны и их свойства	189
5.8.2. Осуществимость комплексометрического титрования	191
5.8.3. Выбор условий проведения комплексометрического титрования	194
5.8.4. Металлохромные индикаторы	197
5.8.5. Кривые комплексометрического титрования	198
5.8.6. Способы комплексометрического титрования	201

5.9. Окислительно-восстановительное титрование	202
5.9.1. Общие сведения	202
5.9.2. Стандартный водородный электрод	203
5.9.3. Уравнение Нернста	204
5.9.4. Влияние различных факторов на потенциал	205
5.9.5. Кривые титрования в редоксиметрии	209
5.9.6. Способы обнаружения конечной точки титрования в редоксиметрии	212
5.9.7. Перманганатометрия	213
5.9.8. Иодометрия	214
5.9.9. Другие виды редоксиметрии	215
5.10. Осадительное титрование	217
5.10.1. Общие сведения	217
5.10.2. Аргентометрия	217
5.10.3. Меркуриметрия	220
5.10.4. Сульфатометрия	220
Контрольные задания	221
Список литературы	222
Глава 6. Методы разделения и концентрирования	223
6.1. Основные понятия	223
6.2. Общие количественные характеристики разделения и концентрирования	227
6.3. Классификация методов разделения и концентрирования	228
6.4. Методы разделения, основанные на образовании новой фазы	232
6.4.1. Осаждение	232
6.4.2. Методы испарения	233
6.5. Методы разделения, основанные на различиях в распределении веществ	
между фазами	235
6.5.1. Соосаждение	235
6.5.2. Сорбционные методы	236
6.5.3. Экстракционные методы	241
6.6. Выбор метода концентрирования и разделения	246
Контрольные задания	249
Список литературы	249
Глава 7. Хроматография	251
7.1. Основные понятия	251
7.2. Количественные характеристики хроматографии	254
7.3. Теоретические основы хроматографии	259
7.4. Общая схема хроматографического анализа	264
7.5. Газовая хроматография	267
7.5.1. Газожидкостная хроматография	267
7.5.2. Газоадсорбционная хроматография	278
7.5.3. Детекторы для газовой хроматографии	280
7.6. Жидкостная хроматография	283
7.6.1. Общие сведения	283
7.6.2. Жидкостно-адсорбционная хроматография	286
7.6.3. Жидкостно-жидкостная хроматография	287
7.6.4. Ионообменная, ионная и ион-парная хроматография	292

7.6.5. Лигандообменная хроматография	297
7.6.6. Ситовая (эксклюзионная) хроматография	298
7.7. Планарная хроматография	300
Контрольные задания	306
Список литературы	307
Глава 8. Тест-методы химического анализа	309
8.1. Тест-методы химического анализа: классификации.	310
8.1.1. Природа реакции или взаимодействия	310
8.1.2. Форма использования тест-реагентов	313
8.1.3. Природа и способ измерения аналитического сигнала	318
8.1.4. Назначение тест-метода	323
8.2. Тест-средства для анализа газообразных сред	324
8.2.1. Индикаторные бумаги, диски и другие формы	326
8.2.2. Индикаторные трубки	326
8.3. Тест-средства для анализа жидких сред	329
8.3.1. Готовые растворы реагентов и их сухие композиции	331
8.3.2. Индикаторные бумаги	331
8.3.3. Таблетки из пенополиуретана	333
8.3.4. Индикаторные порошки	334
8.3.5. Индикаторные трубки	335
Контрольные задания	336
Список литературы	336
Глава 9. Качественный химический анализ	337
9.1. Аналитические операции и реакции. Требования к ним	337
9.2. Аналитические реактивы. Техника выполнения анализа.	340
9.3. Методы качественного анализа	341
9.4. Качественный анализ катионов	343
9.4.1. Аналитическая классификация катионов	343
9.4.2. Кислотно-основная схема проведения анализа смеси катионов	345
9.5. Качественный анализ анионов	373
9.5.1. Аналитическая классификация анионов	373
9.5.2. Аналитические реакции анионов I аналитической группы (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , NO_2^- , NO_3^-)	374
9.5.3. 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-})	378
9.6. Качественный анализ неизвестного вещества	381
9.6.1. Применение экстракции в качественном анализе	381
9.6.2. Анализ смеси ионов с применением хроматографии	382
9.6.3. Предварительные испытания и подготовка вещества к анализу. Перевод вещества в раствор	383
9.7. Основы качественного анализа органических соединений	385
9.7.1. Принципы идентификации органического соединения	385
9.7.2. Качественный элементный анализ	386
9.7.3. Качественный функциональный анализ	389
Контрольные задания	392

Глава 10. Производственный аналитический контроль	394
10.1. Особенности производственного технического контроля	394
10.2. Пробоотбор	405
10.2.1. Общие сведения	405
10.2.2. Пробоотбор твердых материалов	407
10.2.3. Пробоотбор газов	411
10.2.4. Пробоотбор жидкостей	412
10.2.5. Пробоотбор реактивов и особо чистых веществ	415
10.3. Пробоподготовка	416
10.3.1. Методы вскрытия проб	416
10.3.2. Методы разложения проб	417
10.3.3. Разрушение органических веществ (минерализация пробы)	423
10.4. Методы разделения и концентрирования в техническом анализе	425
10.4.1. Общие положения	425
10.4.2. Индивидуальное и групповое концентрирование	427
10.4.3. Выбор методов разделения и концентрирования	429
10.5. Методы технического контроля	432
Контрольные задания	433
Список литературы	434
Приложения	435
Предметный указатель	453