

“Утверждаю”
директор ГЕОХИ РАН
академик

Э.М.Галимов
"___" _____ 2003г.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составитель:
д.х.н.Петрухин О.М.

Введение

Предмет аналитической химии, понятие “аналитическая химия”, самостоятельность ее как области знания, связь с другими областями знания, значение в развитии различных областей науки и техники, отраслей народного хозяйства.

Цели и проблемы аналитической химии.

Методы аналитической химии и их классификация: методы обнаружения и идентификации, разделения и концентрирования, методы определения, комбинированные и гибридные методы. Химические и биохимические, физико-химические и физические методы анализа, условность деления. Периодические и автоматические методы анализа.

Виды анализа : качественный и количественный анализ, элементный, изотопный, функциональный (структурно-групповой), молекулярный, фазовый анализ. Макро-, микро- и ультрамикрoанализ. Специальные методы химического анализа: локальный, неразрушающий, дистанционный.

Часть 1. Теоретические основы химических методов анализа

1.1. Химические методы анализа

Периодический закон Д.И. Менделеева и его значение для аналитической химии. Использование аналогии и различия свойств элементов в периодической системе в аналитической химии элементов. Закономерности изменения физических и химических свойств элементов и соединений от их электронного строения; использование свойств ядер, ионов, элементов и молекул в анализе.

Химические равновесия в гомогенных и гетерогенных системах. Закон действия масс. Ионная сила, активность. Теория Дебая-Хюккеля. Термодинамические, концентрационные и условные константы равновесий.

Реакции осаждения и соосаждения, произведение растворимости плохо растворимых осадков. Кислотно-основные реакции. Окислительно-восстановительные реакции. ЭДС гальванического элемента. Уравнение Нернста, стандартные и реальные окислительно-восстановительные потенциалы, константы равновесия, смешанные потенциалы. Реакции комплексообразования: типы комплексных соединений, имеющих аналитическое значение. Положение элементов в периодической системе и склонность их к комплексообразованию; роль степени окисления элемента. Структура комплексных соединений. Основы теории поля лигандов и теории молекулярных орбиталей. Комплексные соединения в растворе: ступенчатое комплексообразование и константы устойчивости. Методы определения состава

комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Реакции маскирования и демаскирования.

Органические реагенты и их взаимодействие с ионами. Особенности строения органических соединений; специфика их структурно-группового и молекулярного анализа. Функционально-аналитические группы, электроноактивные и стерически активные заместители. Влияние структуры на свойства органических реагентов. Избирательность и селективность взаимодействия органических реагентов. Важнейшие органические реагенты.

1.2.. Метрология химического анализа

Основные метрологические понятия, определения и термины. Источники погрешностей в химическом анализе. Систематические и случайные погрешности.

Случайные погрешности химического анализа: функции и параметры распределения; генеральная и выборочная совокупность. Закон нормального распределения; проверка нормальности распределения результатов анализа. Статистическая обработка результатов химического анализа. Элементы общей теории ошибок применительно к обработке результатов химического анализа. Метод наименьших квадратов и его применение в химико-аналитических исследованиях.

1.3. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки

Представительность пробы. Объект анализа, метод анализа и проба. Отбор проб гомогенных и гетерогенных объектов анализа. Способы получения средней пробы твердых, жидких и газообразных веществ; устройства и приемы, используемые при этом. Первичная обработка и хранение проб.

Основные способы перевода пробы в форму удобную для анализа: растворение в различных средах; спекание, сплавление, разложение под давлением в автоклавах, при помощи высокочастотного разряда и в плазме в присутствии окислителей.

1.4. Использование результатов анализа в народном хозяйстве

Химический состав как показатель качество продукции; результаты химического анализа и экономика производства. Контроль технологических процессов, анализ минерального сырья, значение химического анализа сельскохозяйственной продукции. Контроль за состоянием окружающей среды, биологических и медицинских объектов, продуктов питания. Интерпретация результатов анализа.

Часть 2. Методы аналитической химии

2.1. Методы разделения и концентрирования

Общая характеристика. Значение методов разделения и концентрирования

в анализе. Классификация методов. Абсолютное и относительное, индивидуальное и групповое концентрирование. Количественные характеристики. Методы сброса матрицы и выделения микрокомпонентов.

Жидкость-жидкостная экстракция. Закон распределения. Основные количественные характеристики метода: константы экстракции и распределения, коэффициент распределения и фактор разделения. Классификация экстракционных процессов по типу экстрагируемых соединений и техники осуществления.

Сорбционные методы. Классификации по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса и геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбция на активных углях, оксидах металлов, синтетических ионитах, комплексообразующих и др. типах сорбентов.

Осаждение и соосаждение. Использование неорганических и органических соосаждителей. Виды соосаждения. Основные типы коллекторов.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение (электроосаждение и электрорастворение), цементация, электрофорез.

Дистилляция, сублимация и родственные методы. Количественные характеристики. Классификация методов.

Другие методы разделения и концентрирования.

2.2. Методы обнаружения и идентификации (качественный анализ)

Общая характеристика методов: избирательность и предел обнаружения, факторы их определяющие.

Качественный химический анализ. Реакции осаждения, образования окрашенных соединений, выделения газов и другие признаки. Микрорентгенофлуоресцентный анализ. Систематический и дробный методы качественного анализа катионов и анионов. Капельный анализ.

Обнаружение углерода, водорода, азота, серы, галогенов, кислорода, фосфора, мышьяка, металлов и воды в органических соединениях. Определение неопределенности при анализе органических и металлоорганических соединений. Автоматический анализ органических соединений на углерод, водород и серу.

Идентификация соединений по физико-химическим константам.

Хроматографические, масс-спектрометрические, хромато-масс-спектрометрические, рентгеновские, молекулярные и атомные спектрометрические, радиоспектрометрические и другие методы обнаружения и идентификации соединений.

Часть 3. Методы определения

Гравиметрические методы. Прямые и косвенные методы. Условия количественного осаждения. Требования, предъявляемые к осадкам. Фильтрование, промывание и взвешивание. Важнейшие неорганические и

органические осадители. Аналитические весы: чувствительность и факторы, влияющие на точность взвешивания.

Титриметрические методы. Классификация методов. Методы титрования (прямое, обратное, косвенное). Точка эквивалентности, конечная точка титрования и методы ее идентификации.

Кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексометрическое и осадительное титрование. Кривые титрования. Методы идентификации конечной точки титрования. Индикаторы. Примеры.

Электрохимические методы титрования. Электропроводность растворов. Основные процессы, происходящие на электродах и в электролитических ячейках. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационные кривые. Классификация электрохимических методов.

Кондуктометрия. Потенциометрия. Ионселективные электроды и потенциометрия с ионселективными электродами. Потенциометрическое титрование.. Прямая и инверсионная вольтамперометрия. Амперометрия. Кулонометрия и электрогравиметрия.

Кинетические методы. Основные понятия и принципы.

Хроматографические методы. Классификация и количественные характеристики: параметры удерживания, селективность, эффективность, разделительная способность. Теория теоретических тарелок и кинетическая теория. Сорбенты и носители, подвижные и неподвижные фазы. Разделительные системы. Детекторы. Методы идентификации и количественного анализа в хроматографии. Бумажная и тонкослойная, газовая (в том числе капиллярная), высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная), ситовая (гель-проникающая и эксклюзивная) хроматография. Хромато-масс-спектрометрия.

Масс-спектрометрические методы. Основные способы образования ионов. Способы разделения ионов по массам. Типы масс-спектрометров. Качественный и количественный анализ, в том числе с применением ЭВМ. Области применения масс-спектрометрии.

Ядерно-физические и радиометрические методы. Законы радиоактивного распада, типы ядерных излучений, взаимодействие ядерных излучений, важнейшие ядерные реакции. Особенности химии радиоактивных элементов, методы активации. Методы регистрации радиоактивных излучений. Метод меченых атомов. Метод изотопного разбавления. Активационный анализ и его виды. Радиография, нейтронография. Рентгенорадиометрия. Радиоизотопная и мессбауэровская спектроскопия.

Рентгеновские методы. Основные свойства и характеристики рентгеновского излучения. Спектры излучения, поглощения и флуоресценции и их связь со строением атома. Закон Мозли. Рентгеноспектральный анализ: способы анализа, качественный и количественный элементный анализ. Рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ.

Методы атомного спектрального анализа. Атомные спектры испускания, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Аналитические линии.

Атомно-эмиссионный анализ: источники возбуждения и их основные характеристики. Аналитический сигнал. Фотографическая и фотоэлектрическая регистрация спектра: количественное определение элементов. Атомно-эмиссионная пламенная фотометрия.

Атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный анализ. Принципы методов и их возможности, атомизаторы, аналитические сигналы. Взаимные влияния элементов и устранение этих влияний.

Применение лазеров и вычислительной техники в атомном спектральном анализе.

Спектрофотометрические методы. Электронные спектры и энергетические переходы в молекулах. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Спектры поглощения и реакции образования окрашенных соединений. Пути повышения избирательности определения. Способы определения концентрации веществ.. Дифференциальная спектрофотометрия. Фотометрическое титрование. Спектрофотометрия производных.

Нефелометрия и турбидиметрия.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Закон Стокса-Ломмеля. Правило В.Л. Левшина. Закон вавилова. тушение люминесценции. Эффект Шпольского. Качественный и количественный анализ. Люминесценция кристаллофоров.

ИК-спектрометрические методы. Колебательные и вращательные спектры. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Идентификация соединений. Структурно-групповой и молекулярный анализ, определение строения индивидуальных химических соединений. Применение лазеров.

Спектроскопия магнитного резонанса. Условия возникновения и вид спектров ЭПР, ПМР, ЯМР и ЯКР. Сфера применения.

Методы локального анализа. Классификация, основы, достоинства и области применения.

Часть 4. Основные объекты анализа

Геологические объекты и их особенности как объектов анализа. Анализ силикатов, карбонатов, железных, никелькобальтовых, полиметаллических руд. Аналитический контроль при разведке полезных ископаемых.

Металлы, сплавы и другие продукты металлургической промышленности, их особенности как объектов анализа. Определение и анализ.

Атомные материалы. Определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов и некоторых продуктов. Неорганические соединения. Удобрения. Вещества особой чистоты (в том числе полупроводниковые материалы); определение в них примесных и легирующих микрокомпонентов.

Природные и синтетические органические вещества и элементоорганические соединения, полимеры и их особенности как объектов анализа. Виды анализа таких объектов, соответствующие методы. Примеры решения задач контроля органических производств.

Биологические и медицинские объекты. Аналитические задачи в этой области. Санитарно-гигиенический контроль.

Объекты окружающей среды: воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения. Характерные черты и задачи их анализа.

Рекомендуемая литература

1. Алимарин И.П. Современное представление о науке "Аналитическая химия". Ж. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 3. С. 540-556.
2. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. М.: Наука. 1992.
3. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова.- 2-е изд., перераб. и доп.- М.: Высш. шк. 1999.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. М.: Высш. шк.
5. Аналитическая химия. Химические методы анализа / Под ред. О.М. Петрухина.. М.: Химия. 1993.
5. Лайтинен Г.А. , Харрис Р.Е. Химический анализ. М.: Химия. 1979.
6. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. Л. : Химия, 1978.
6. Руководство по аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1975.
7. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия. 1987.
8. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. Пер. с англ. М.: Химия. 1977.
9. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделения и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 кн. Пер. с англ. М.: Химия. 1978.
10. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. М.: Мир. 1978.
11. Скуг Д. , Уэст Д. Основы аналитической химии В 2 кн., Пер. с англ. М.: Мир. 1979.
12. Полюдек-Фабини Р. , Бейрих Т. Органический анализ, Руководство по анализу органических соединений в том числе лекартсвенных веществ. Пер. с англ. Л.: Химия. 1981.
13. Методы количественного органического элементного микроанализа. Под ред. Н.Э. Гельман. М. : Химия. 1987.
14. Шаевич А.Б. Аналитическая служба как система. М.: Химия. 1981.
15. Дерфель К. Статистика в аналитической химии. М. : Мир. 1994.
16. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия. 1984.
17. Катеман Г., Пийперс Ф.В. Контроль качества химического анализа. Челябинск. Металлургия. 1989.
18. Буйташ П., Кузьмин Н.М., Лейстер Л. Обеспечение качества результатов анализа. М., Наука. 1993.
19. Баркер Ф. Компьютеры в аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир. 1987.
20. Русинов Л.А. Автоматизация аналитических систем определения состава и качества вещества. Л.: Химия. 1984.
21. Формен Дж. Стокуэл П. Автоматический химический анализ. Пер. с англ. М.: Мир. 1978.
22. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука. 1982.
23. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. Пер.. с англ. М.: Мир. 1987.
24. Хартли Ф. , Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. Пер. с англ. М.: Мир. 1983.
25. Аналитическая лазерная спектроскопия. Под ред. Н. Сменетто. Пер. с англ. М.: Мир. 1982.

26. Черепин В.Т. Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник. Киев: Наукова думка. 1982
27. Р. Каттралл. Химические сенсоры. М.: Химия. 2000.