

Лекция 1.

2 часа

Методы аналитических исследований при экологических оценках гидросферы. Введение в изучаемую дисциплину.

1. Предмет и цели аналитических исследований при экологических оценках гидросферы.

Аналитическая химия – наука о принципах и методах определения химического состава веществ или их смесей.

Другими словами, аналитическая химия занимается разработкой теоретических основ методов анализа химического состава веществ и практическим воплощением этих методов.

Следует различать понятия метод анализа и методика анализа.

Методом анализа называют теоретически обоснованный способ определения состава веществ.

Методика анализа – это подробная схема анализа с использованием выбранного метода.

Аналитическая химия является дисциплиной на стыке наук, так как широко использует достижения физики, математики, биологии и прикладных технических дисциплин.

Теоретическую основу аналитической химии составляют различные физические и химические законы, в частности:

- ♦ закон сохранения массы;
- ♦ закон постоянства состава;
- ♦ периодический закон;
- ♦ закон действующих масс.

А также теоретические концепции общей химии, описывающие важнейшие химические явления, такие как:

- ⇒ электролитическая диссоциация;
- ⇒ химическое равновесие;
- ⇒ комплексообразование;
- ⇒ окислительно-восстановительные реакции и др.

Основная задача химического анализа – определить, какие компоненты содержит исследуемый образец, и каково их количественное соотношение.

В соответствии с этой задачей в аналитической химии выделяют качественный и количественный анализ.

Цель качественного анализа – обнаружение компонентов анализируемого образца, а также идентификация тех или иных соединений.

Цель количественного анализа – определение количественного содержания компонентов в образце.

Исследуя неизвестный объект, прежде всего устанавливают, из каких компонентов он состоит, а затем находят их количественные соотношения. Поэтому качественный анализ вещества предшествует количественному. Если

объект исследования не является новым, то есть его качественный состав уже известен, то сразу приступают к количественному анализу.

В течение нескольких последних десятилетий аналитическая химия природных вод претерпела весьма существенные изменения, обусловленные как общим развитием естественных наук, так и быстрым расширением и усложнением задач, выдвигаемых практикой. Эти задачи в свою очередь определялись новыми знаниями о свойствах и возможных областях использования водных ресурсов. В самых общих чертах историю развития аналитической химии природных вод можно охарактеризовать тремя периодами.

До конца 1940-х – начала 1950-х годов в гидрохимии преобладали неинструментальные (весовые, объёмные, колориметрические, органолептические) методы. В их основу были положены классические методы полумикроанализа. Они были предназначены для определения довольно ограниченного круга компонентов: рН, растворенных кислорода и диоксида углерода, главных ионов, разных форм азота, фосфора, кремния, железа и некоторых других металлов, разных видов окисляемости, биохимического потребления кислорода.

В период с 1950-х до середины 1960-х годов в результате развития новых отраслей хозяйства страны и повышения требований к качеству вод, а также под влиянием достижений смежных наук стали развиваться инструментальные методы: потенциометрические, кондуктометрические, фото- и спектрофотометрические, полярографические, спектрографические. Всё шире использовались различные виды хроматографии: колоночная, бумажная, тонкослойная, позднее – газожидкостная. Значительно возросли чувствительность и отчасти – точность методов, во много раз расширился перечень определяемых компонентов, особенно загрязняющих органических веществ ряда классов и индивидуальных соединений.

С середины 1960-х годов началось интенсивное развитие более сложных и эффективных методов, в частности газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматографии, обладающие благодаря разработке новых типов детекторов высокой чувствительностью. При анализе вод применялись сочетания хроматографии с масс-спектрометрией, ИК-спектрофотометрией (инфракрасной-) и другими чувствительными и информативными методами. Быстро развивались и совершенствовались атомно-абсорбционные, рентгеновские, ядерно-физические и другие методы определения элементов, использовалась в анализе лазерная техника. Весьма важным направлением стала автоматизация методов анализа и обработки результатов измерений. Создавались высокоэффективные аналитические системы, которые включают кроме аналитических блоков электронно-вычислительную технику, позволяющую быстро производить операции по идентификации и определению малых количеств органических и неорганических веществ. В результате современная аналитическая химия природных вод располагает широким арсеналом методов, позволяющих определять макро- и микрокомпоненты органического и неорганического происхождения. Как правило, количественному определению того или иного компонента предшествуют операции предварительного выделения этого компонента и его отделения от других соединений.

Используемые в настоящее время в практических целях методы химиче-

ского анализа природных вод можно подразделить на:

- 1) химические;
- 2) электрохимические;
- 3) оптические;
- 4) фотохимические;
- 5) хроматографические.

Такие сложные физико-химические методы анализа, как хромато-масс-спектрометрический, нейтронно-активационный, радиохимический, а также методы низкотемпературной люминесценции, несмотря на их высокую информативность, не нашли пока широкого применения при проведении массовых определений из-за их сложности и дорогостоящей аппаратуры.

1. Химические методы.

К химическим относятся методы, предусматривающие проведение химической реакции и последующее количественное определение образующихся продуктов реакции. В настоящее время это в основном методы объёмного анализа. Распространённые ранее весовые методы из-за их трудоёмкости и длительности используются изредка в качестве арбитражных, когда возникают разногласия, например, при определении сульфатов, высоких концентраций нефтепродуктов, жиров.

Методы объёмного анализа предусматривают взаимодействие исследуемого компонента с реактивом, который добавляется в виде раствора определённой концентрации (титрующий раствор) до того момента, когда количество прибавленного реактива не станет эквивалентно количеству определяемого компонента в растворе. Этот процесс называется титрованием, а момент окончания титрования – точкой эквивалентности. Конец титрования обычно устанавливают по изменению цвета индикатора, то есть вещества, которое изменяет свою окраску при концентрациях реагирующих веществ, близких к точке эквивалентности. Индикатор и условия титрования выбирают так, чтобы точка титрования индикатора совпадала с точкой эквивалентности или была возможно ближе к ней.

Чувствительность методов объёмного анализа $10^{-3} - 10^{-4} \%$ (массовая доля), погрешность определения 0,5 – 1,5 %. Основным преимуществом объёмного анализа являются простота, быстрота определения, а также широкие возможности использования разнообразных химических свойств веществ. Благодаря этим достоинствам методы объёмного анализа в настоящее время являются основными при определении макрокомпонентов природных вод.

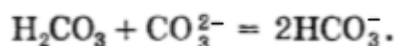
В зависимости от типа реакций методы объёмного анализа делятся на четыре большие группы:

- 1) кислотно-основное титрование;
- 2) титрование окислителями и восстановителями;
- 3) осаждение;
- 4) титрование с образованием комплексов.

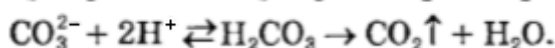
При *кислотно-основном титровании* в качестве титрованных растворов обычно применяют кислоты и щёлочи. В гидрохимии этим методом опреде-

ляют диоксид углерода и гидрокарбонаты.

Метод определения диоксида углерода основан на количественном переводе угольной кислоты в ионы HCO_3^- при титровании пробы щёлочью (рН 8,2 – 8,4) в присутствии индикатора фенолфталеина:

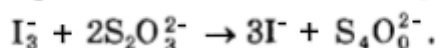
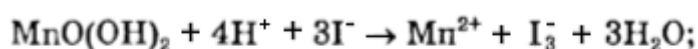
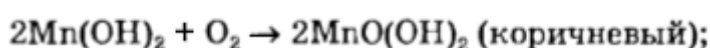
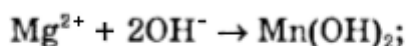


Для определения гидрокарбонатных и карбонатных ионов используется их взаимодействие с сильной кислотой в результате чего образуется H_2CO_3 , которая распадается на CO_2 и H_2O :

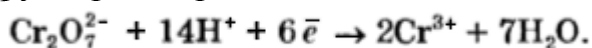


Метод предусматривает добавление избытка соляной кислоты (до рН ~ 3), удаление образующегося диоксида углерода и последующее оттитровывание избытка кислоты раствором буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в присутствии смешанного индикатора метилового красного – метиленового голубого.

Титрование окислителями и восстановителями применяется в основном при определении растворённого кислорода и окисляемости. Определение растворённого кислорода основано на взаимодействии гидроксида марганца с растворённым в воде кислородом, в результате чего образуется нерастворимое соединение четырехвалентного марганца коричневого цвета. При подкислении раствора в присутствии избытка йодистого калия образуется йод, количество которого эквивалентно содержанию растворённого кислорода и учитывается титрованием раствора тиосульфата:



Определение бихроматной окисляемости основано на окислении органических веществ бихроматом калия в кислой среде (в присутствии катализатора), избыток которого титруют раствором железоаммонийных квасцов.



Методы осаждения используются при определении сульфатов и хлоридов. Метод определения сульфатов основан на их взаимодействии с солями свинца, в результате чего образуется слабо растворимый осадок PbSO_4 в присутствии индикатора дитизона. В эквивалентной точке окраска индикатора изменяется из сине-зеленой в красно-фиолетовую.

Метод определения хлоридов основан на малой растворимости хлорида серебра AgCl , который выпадает из раствора при добавлении нитрата серебра AgNO_3 к воде, содержащей хлоридные ионы:



После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра вступает в реакцию с ионами хромовой кислоты, которую добавляют как индикатор. При

этом образуется осадок хромата серебра красного цвета.

Примерами *титрования с образованием комплексов* могут служить реакции взаимодействия ионов кальция и магния с трилоном Б (ионкоагулянт), с которым эти ионы образуют малодиссоциированные комплексы.

2. Электрохимические методы.

Группа электрохимических методов основана на измерении электрохимических свойств компонентов – окислительного потенциала, электрической проводимости, силы полярографического тока и т.д. Основные достоинства этих методов – простота выполнения определений, лёгкость автоматизации, низший предел обнаружения (массовая доля) $10^{-15} - 10^{-7} \%$, невысокая погрешность (0,5 – 5 %).

Потенциометрический метод анализа основан на измерении потенциала электрода, изменяющегося в результате химических реакций и зависящего от температуры и концентрации анализируемого раствора. Использование ион-селективных электродов, выпускаемых отечественной промышленностью, позволило значительно расширить возможности практического применения метода в аналитическом контроле вод (рН, ионы натрия, кальция, магния, аммония, фториды, хлориды, нитраты и т.д.).

Метод титрования, при котором точку эквивалентности устанавливают по резкому скачку потенциала электрода, погруженного в анализируемый раствор, называют *потенциометрическим титрованием*. Этот метод преследует чисто прикладную цель количественного определения данного вещества в растворе путём его титрования стандартным раствором соответствующего реагента. При титровании в исследуемый раствор опускают индикаторный электрод, возникновение потенциала на котором обуславливается определяемым веществом непосредственно (если оно электроактивно) или косвенно (если оно неэлектроактивно) в результате химической реакции. В процессе данного взаимодействия за изменением концентрации определяемого вещества следят по изменению потенциала индикаторного электрода.

Для обнаружения скачка потенциала в конечной точке титрования применяются расчётные и графические способы. Первый способ основан на проведении ориентировочного титрования равномерными большими порциями стандартного раствора. Второй способ заключается в построении кривой титрования и нахождении точки перегиба.

Метод потенциометрического титрования используется при определении широкого круга ионов, входящих в состав природных вод в относительно высоких концентрациях: гидрокарбонатов, сульфатов, органических кислот и др. Анализ можно проводить в окрашенных и мутных водах.

Кондуктометрический метод основан на измерении электропроводимости анализируемых растворов электролитов, обусловленной движением ионов под действием электрического тока. Значение электрической проводимости зависит от природы электролита, его температуры и концентрации раствора. В гидрохимии кондуктометрический метод используется при определении общей минерализации.

Полярографический метод основан на измерении тока, изменяющегося в зависимости от напряжения в процессе электролиза, в условиях, когда один из электродов (катод) имеет очень малую поверхность (поляризующийся электрод), а другой (анод) – большую (неполяризующийся электрод). Поляризующимся катодом в классическом варианте являются капли ртути, вытекающие из тонкого отверстия капиллярной трубки. В настоящее время широкое распространение получили катоды: платиновый (вращающийся), графитовый, серебряный, стеклоуглеродный и др. Неполяризующимся анодом является «донная» ртуть или стандартные электроды сравнения с большой поверхностью. Ток, при котором достигается полный разряд всех ионов анализируемого вещества, поступающих в приэлектродное пространство вследствие диффузии, называется предельным диффузионным током.

Различные варианты полярографического метода нашли широкое распространение, главным образом в определении содержания ряда металлов (Cu, Zn, Pb, Cd, Ni и др.) в природных водах.

Литература

1. Никаноров А.М. Гидрохимия: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.