

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тверской государственный университет»  
Направление «Химия»  
Кафедра неорганической и аналитической химии

### **Количественный анализ: этапы развития**

---

курсовая работа по дисциплине

### **Аналитическая химия**

---

Автор:

Шачнева Кристина Сергеевна,

2 курс, 25 группа

Научный руководитель:

к.х.н., доцент,

Феофанова Мариана Александровна

Тверь 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ПЕРИОДИЗАЦИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.....	4
1.1. Возникновение и развитие пробирного искусства.....	4
1.2. Создание классических химических методов анализа .....	4
1.3. Создание инструментальных методов.....	5
1.4. Современный период .....	6
2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД.....	7
2.1. Метод осаждения.....	7
2.2. Метод отгонки.....	8
3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД .....	10
3.1. Окислительно-восстановительное титрование.....	10
3.2. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации).....	12
3.3. Осадительное титрование .....	15
3.4. Комплексометрическое титрование .....	17
4. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ.....	21
4.1. Физико-химические методы .....	21
4.2. Физические методы .....	26
5. СОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА.....	34
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	41
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	42

## ВВЕДЕНИЕ

В современной химии одними из актуальных проблем являются развитие количественного анализа, применяемый для определения количественного соотношения компонентов, входящих в состав анализируемого вещества и усовершенствование различных методов.

Объектом исследования являются этапы развития количественного анализа, предметом – возникновение пробирного искусства, создание классических и инструментальных методов, современный период.

Целью курсовой работы является ознакомление с периодами развития количественного анализа и его методами.

Задачами исследования являются:

1. Рассмотрение специальной литературы по изучаемой проблеме.
2. Ознакомление с периодизацией количественного анализа.
3. Изучение классических методов: гравиметрия и титриметрия.
4. Рассмотрение инструментальных методов таких, как физические и физико-химические.
5. Рассмотрение современного периода количественного анализа.

Методологической основой исследования в курсовой работе явились научные труды выдающихся отечественных педагогов, ученых, деятелей науки, периодические издания, направленные на расширение химического кругозора.

## 1. ПЕРИОДИЗАЦИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

### 1.1. Возникновение и развитие пробирного искусства

Многие методы количественного анализа были известны в глубокой древности. Это прежде всего пробирное искусство, или пробирный анализ, который выполнялся «сухим» путем, т.е. без растворения пробы и использования растворов. Методами пробирного анализа контролировали чистоту благородных металлов и устанавливали их содержание в рудах, сплавах и т.д. Техника выполнения пробирного анализа воспроизводила в лабораторных условиях производственный процесс получения драгоценных металлов. Эти методы применялись в древнем Египте и Греции, были они известны и в Киевской Руси. Практическое значение реакций в растворе было в то время невелико [1, с.16-18].

### 1.2. Создание классических химических методов анализа

М.В. Ломоносов (1711-1765) впервые стал систематически применять весы при изучении химических реакций. В 1756 г. Он экспериментально установил один из основных законов природы – закон сохранения массы вещества, составивший основу количественного анализа и имеющий огромное значение для всей науки. М.В. Ломоносов разработал многие приемы химического анализа и исследования, не потерявшие значения до наших дней (фильтрование под вакуумом, операции гравиметрического анализа и т.д.).

*Гравиметрия* – классический метод количественного химического анализа, который используется с давних времен. Анализ описан в 1846 г. К.Р. Фрезениусом. До середины XX века его называли *весовым анализом*, поскольку метод основан на взвешивании. Аналитическим сигналом в этом методе является масса вещества, как правило – масса некоторого продукта химической реакции.

Титриметрический анализа (*титриметрия*) – важнейший из химических методов анализа. Он возник в XVIII в., вначале как эмпирический способ проверки качества различных материалов, например уксуса, соды, отбеливающих растворов. На рубеже XVII и XIX вв. были изобретены бюретки и мерные пипетки (Ф. Декрузиль). Особое значение имели труды Ж. Гей-Люссака, который ввел основные термины этого метода: «*титрование*», «*титр*» и другие, происходящие от слова «*титр*».

Эти методы применялись для определения количественного состава веществ. Основными объектами анализа в то время были неорганические вещества природного происхождения (минералы, природные воды и т.п.), а главным достижением аналитиков – открытие множества химических элементов, изучение их характерных свойств, создание методик обнаружения и количественного определения каждого элемента [2, С.8-9].

### **1.3.Создание инструментальных методов**

Физико-химическим процессом, который нашел широкое применение в анализе, был электролиз. Его применение основано на использовании законов электролиза, установленных Майклом Фарадеем (1791–1867). В этот период появились и быстро развивались физико-химические, а также физические методы анализа, например, спектрофотометрия, спектральный анализ, люминесцентный анализ, потенциометрия, полярография. Важнейшим новым объектом исследования в это время стали неорганические материалы техногенного происхождения: сплавы, минеральные удобрения, строительные материалы, а в конце периода – материалы атомной энергетики и полупроводниковые материалы.

#### 1.4. Современный период

Для современного, четвертого периода характерно торжество инструментальных методов (преимущественно чисто физических). Бурно развиваются масс-спектрометрия, хроматография, рентгеноспектральные и резонансные методы. Они позволяют надёжно определять не только состав, но и структуру веществ, проводить локальный анализ. Хотя эти методы возникли ещё в третий период, вся их значимость стала вполне очевидной лишь к концу XX века. Теперь эта группа инструментальных методов понемногу вытесняет со страниц научных журналов не только титриметрию, но и фотометрию. Растёт внимание к биохимическим и биологическим методам. Активно развиваются математические и метрологические аспекты анализа. Возник ряд методов, основанных на применении компьютеров. Важнейшими объектами анализа в конце XX века стали органические вещества и биообъекты, пищевые продукты и особенно объекты окружающей среды [2, С.533].

## 2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

### 2.1. Метод осаждения

Р. Бойль в конце XVII века стал разделять исследуемые вещества до более не разложимых составных частей, а затем взвешивал их. В результате можно было рассчитать относительное содержание элемента в исходной пробе. Но такой вариант весового анализа (*метод выделения*) возможен далеко не всегда. В конце XVII века были разработаны другие варианты – *метод осаждения*.



Рис. 1. Схема проведения гравиметрического анализа

Методы осаждения основаны на осаждении определяемого компонента в виде малорастворимого осадка и точном измерении его массы. Его создал шведский учёный Т. Бергман для анализа минералов.

Следует отметить, что состав осаждаемой и гравиметрической форм осадка может различаться. Например, ионы кальция из раствора можно осадить в виде карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$  – осаждаемая форма), но при прокаливании этот осадок разлагается на оксид кальция и углекислый газ, в результате гравиметрической формой осадка будет являться  $\text{CaO}$  [3, С.96-100].

## 2.2. Метод отгонки

Методы отгонки, в которых определяемый компонент выделяют из пробы в виде газа, в этом случае анализ основан либо на определении массы отогнанного вещества (*прямой метод*), либо на определении массы остатка (*косвенный метод*). Метод отгонки был предложен знаменитым французским химиком А. Лавуазье.

Методы *отгонки* включают термообработку пробы и/или обработку ее кислотами. Определяемый компонент превращается в какое-либо летучее соединение.

В *прямых методах* массу отогнанного вещества находят по привесу сосуда, содержащего поглотитель, т.е. реагент, взаимодействующий с улавливаемым летучим соединением. Так, для определения карбонатов их переводят в углекислый газ, который отгоняют, а затем его количественно поглощают натронной известью (смесь  $\text{NaOH}$  и  $\text{CaO}$ ) и измеряют массу углекислого газа по увеличению общей массы поглотителя:



*Косвенные методы* основаны на измерении убыли массы пробы после отгонки летучего компонента. Например, взвешивая пробу до и после нагревания при определённой температуре, определяют влажность почвы, кристаллизационную воду в кристаллогидратах, фракционный состав или зольность нефти.

Для оценки сырья, полуфабрикатов и готовых изделий большое значение имеет их влажность. Из многочисленных методов определения массовой доли влаги, в основном, применяют гравиметрические методы, основанные на высушивании исследуемого вещества при высокой температуре (120-130°C) или при температуре 105°C до постоянной массы.

Гравиметрический анализ – один из наиболее универсальных методов. Он применяется для определения почти любого элемента. Наиболее существенным достоинством гравиметрического метода является высокая точность анализа. Обычная погрешность гравиметрического определения составляет 0,1-0,2%. Существенным недостатком гравиметрического метода является длительность определений. Чаще всего гравиметрический метод применяют для определения основных компонентов пробы, когда на выполнение анализа отводится несколько часов или десятков часов. Практическое применение гравиметрического метода остается широким.

### 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

#### 3.1. Окислительно-восстановительное титрование

В середине XIX в. немецкий химик К. Мор обобщил все созданные к тому времени титриметрические методики и показал, что в основе любой методике лежит один и тот же принцип. К раствору пробы, содержащей определяемый компонент X, прибавляют раствор с точно известной концентрацией реагент R (титрант); этот процесс и называют титрованием. По достижении *точки эквивалентности*, когда число молей эквивалентов введённого реагента R точно сравняется с числом молей эквивалентов находившегося в пробе вещества X, титрование прекращают и измеряют объём затраченного титранта. Момент окончания титрования называют *конечной точкой титрования*; ее, как и точку эквивалентности, выражают в единицах объёма, обычно в миллилитрах. Далее находят концентрацию компонента X через закон эквивалентов  $C_1V_1=C_2V_2$ .

*Окислительно-восстановительным титрованием* называют группу титриметрических методов анализа, основанных на использовании окислительно-восстановительных реакций.

Те методы, в которых титранты являются окислителями ( $KMnO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $I_2$  и др.), называют *оксидиметрическими*, а те, в которых в качестве титрантов используют восстановители (аскорбиновую кислоту, гидразин, гидрохинон и др.), – *редуктометрическими*.

Таблица 3.1

## Важнейшие методы окислительно-восстановительного титрования

Метод	Титрант	$f_{\text{экв}}^*$	Реакции	$E^0$ , В
Иодометрия	$[I_3]^-$	1/2	$[I_3]^- + 2 e = 3I^-$	0,54 5
	$Na_2S_2O_3$	1	$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$	
Хлориодометрия	$ICl$	1/2	$ICl + 2e = I^- + Cl^-$	0,79
Иодатометрия	$KIO_3$	1/2	$IO_3^- + 6H^+ = I^- + 3H_2O$	1,08
		1/4	$IO_3^- + 6H^+ + 2Cl^- + 6e = ICl_2^- + 3H_2O$	1,23
Броматометрия	$KBrO_3$	1/6	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	1,45
			$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$	
Нитритометрия	$NaNO_2$	1	$ArNH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow$ $[ArN \equiv N]Cl + NaCl + 2H_2O$	
Перманганато-метрия	$KMnO_4$	1/5	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Дихромато-метрия	$K_2Cr_2O_7$	1/6	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
Цриметрия	$Ce(SO_4)_2$	1	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1,44

*Окислительно-восстановительные индикаторы* представляют собой вещества, способные окисляться или восстанавливаться с изменением окраски в точке эквивалентности либо вблизи неё. Такие индикаторы реагируют на изменение не концентрации, а потенциала системы. *Окислительно-восстановительные индикаторы* бывают обратимыми и необратимыми [4, С.474-484].

## Некоторые окислительно-восстановительные индикаторы

Индикатор	$E^0$ , В	Окраска	
	(рН=0)	Окисленная форма	Восстановленная форма
Нейтральный красный	+0,240	Красная	Нет
Метиловый синий	+0,532	Синяя	Нет
2,6-Дихлорфенолиндофенол	+0,668	Синяя	Нет
Вариаминовый синий	+0,71	Фиолетовая	Нет
Дифениламин	+0,76	Фиолетовая	Нет
Дименилбензидин	+0,76	Фиолетовая	Нет
Дифениламин 4-сульфо кислота	+0,85	Синяя	Нет
N-Фенилантраниловая кислота	+1,00	Фиолетово- красная	Нет
Ферроин	+1,06	Бледно-голубая	Красная
5-Нитроферроин	+1,25	Бледно-голубая	Красная

## 3.2. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации)

Метод нейтрализации основан на проведении кислотно-основных (протолитических) реакций. В ходе такого титрования меняется рН раствора. Реакции с участием сильных кислот и оснований имеют высокие константы равновесия. Для определения конечной точки титрования существует удобный способ – использование кислотно-основных индикаторов.

Метод нейтрализации включает два варианта – *ацидиметрию* (титрант – раствор сильной кислоты) и *алкалиметрию* (титрант – раствор сильного

основания). Возможность точного титрования сильных протолитов определяется их концентрацией: титрование возможно, если  $C_x > 10^{-4}$  моль/л. В ходе такого титрования в водном растворе идет реакция:



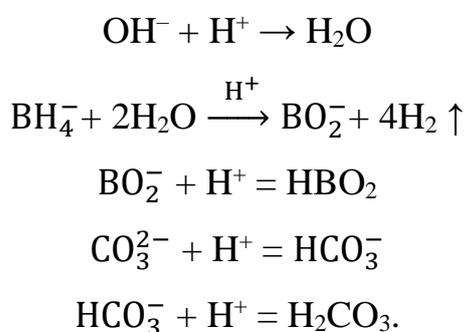
Для обнаружения конечной точки титрования в методе нейтрализации традиционно используют *кислотно-основные индикаторы* – синтетические органические красители, являющиеся слабыми кислотами (или основаниями) и меняющие окраску в зависимости от рН раствора [5, с.175-185]. Примеры некоторых кислотно-основных индикаторов даны в таблице 3.3:

**Таблица 3.3**

**Важнейшие кислотно-основные индикаторы**

Индикатор	Интервал перехода $\Delta\text{pH}_{\text{Ind}}$	pT	$\text{pK}_a(\text{Hind})$	Изменение окраски
Тимоловый синий (1-й переход)	1,2-2,8	2	1,65	Красная – желтая
Метиловый желтый	2,9-4,0	3	3,1	То же
Метиловый оранжевый	3,1-4,4	4	3,5	То же
Бромкрезоловый зеленый	3,8-5,4	4,5	4,9	Желтая – синяя
Метиловый красный	4,2-6,2	5,5	5	Красная – желтая
Бромкрезоловый пурпурный	5,2-6,8	6	6,4	Желтая – фиолетовая
Бромтимоловый синий	6,0-7,6	7	7,3	Желтая – синяя
Феноловый красный	6,8-8,4	7,5	8	Желтая – красная
Тимоловый синий (2-й переход)	8,0-9,6	8,5	9,2	Желтая – синяя
Фенолфталеин	8,2-10,0	9	9,5	Желтая – красная
Тимолфталеин	9,4-10,6	10	9,6	Желтая – синяя
Ализариновый желтый	9,7-10,8	11	10,1	Желтая – фиолетовая

Разработана и оптимизирована методика количественного химического анализа сложных смесей “борогидрид-Борат-гидроксид-карбонат-вода”, используемых в качестве топлива в боргидридном топливном элементе. Методология включает совместное использование кислотно-основного и йодометрического методов титрования. Анализируемый объект представлял собой водный раствор, содержащий смесь анионов  $\text{OH}^- + \text{BO}_2^- + \text{BH}_4^- + \text{CO}_3^{2-}$  в случайном соотношении в виде высокорастворимых натриевых и калиевых солей. В процессе титрования водным раствором кислоты протекают следующие реакции:



В присутствии  $\text{BH}_4^-$ , первой стадией является необратимый гидролиз  $\text{BH}_4^-$  катализируемой кислоты, которая не расходуется. Протоны расходуются только на второй стадии ( $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$ ) титруется при кислотно-основном титровании. В результате общий бор ( $\text{BO}_2^- + \text{BH}_4^-$ ) титруется при кислотно-основном титровании.

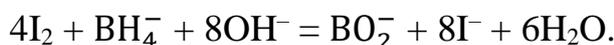
Предположим, что исходный водный раствор имеет объем  $V_0$ , содержащий  $n_{\text{OH}^-}$  щелочь,  $n_{\text{BH}_4^-}$  борогидрид,  $n_{\text{BO}_2^-}$  метаборат и  $n_{\text{CO}_3^{2-}}$  карбонат. Гидрокарбонат не может существовать в исходном (высокощелочном) растворе, т. е.  $n_{\text{HCO}_3^-} = 0$ . Образованием и расходом очень малых количеств воды в процессе реакции нейтрализации пренебрегают, но учитывают степень разбавления титранта исходной смеси. Титрант ( $t$ ) представляет собой водный  $\text{HCl}$  раствор с концентрацией  $N_t$ , которая будет добавлена в смесь в настоящее время в количестве  $V_t$  миллилитр. Затем, с учетом вызванного титрантом разбавления, общие молярные концентрации  $C_t$ :

$$C_t = \frac{NtV_t}{V},$$

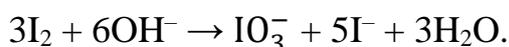
$$C = \frac{n_{\text{OH}^-}}{V}; C = \frac{n_{\text{BH}_4^-} + n_{\text{BO}_2^-}}{V}; C = \frac{n_{\text{CO}_3^{2-}}}{V}.$$

Здесь  $V = V_0 + V_t$  указан общий объем смеси в текущий момент титрования. В отличие от общих концентраций, текущие равновесные значения молярных концентраций  $[\text{H}^+]$ ,  $[\text{OH}^-]$ ,  $[\text{BH}_4^-]$ ,  $[\text{BO}_2^-]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$ ,  $[\text{HBO}_2]$ , и  $[\text{H}_2\text{CO}_3]$  отмечены символами в квадратных скобках и вычисляются из констант равновесия реакций титрования.

Количественное определение  $\text{BH}_4^-$  в растворе методом прямого йодометрического титрования основано на реакции, протекающей количественно в щелочной среде:



Обычно прямое титрование производится в слабощелочной среде ( $\text{pH} < 11$ ), поскольку йод взаимодействует с гидроксидными ионами с образованием неактивного иодат-иона  $\text{IO}_3^-$  в более высоком щелочном растворе:



Совместное применение этих методов титрования позволяет наиболее полно количественно оценить текущее состояние топлива [6, с.1-10].

### 3.3.Осадительное титрование

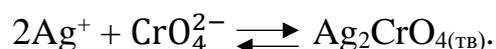
Метод осадительного титрования основан на применении реакций осаждения, в результате которых образуются малорастворимые соединения.

Из всех осадительных методов наибольшее значение имеет аргентометрия, созданная в 1830-х гг. знаменитым французским химиком Ж. Гей-Люссаком для определения серебра. Позднее нитрат серебра стали применять в качестве титранта при определении галогенидов и некоторых других анионов. Используют и другие титранты, например для определения некоторых анионов

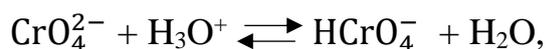
–  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  (меркурометрия), для определения катионов –  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (гексацианоферратометрия).

В аргентометрии, как и в осадительном титровании в целом, используют индикаторы разного типа, в частности осадительные, металлохромные и адсорбционные.

1. Аргентометрическое титрование по *методу Мора* основано на применении осадительного индикатора хромат калия, образующего вблизи точки эквивалентности красный осадок хромата серебра:



По методу Мора определяют прямым титрование только хлорид- и бромид-ионы при pH 6,5-10,3. В кислых средах образованию  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  препятствует протолиз индикатора:



В щелочных средах титрант разлагается с образованием черно-коричневого осадка  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



2. *Метод Фаянса* основан на применении адсорбционных индикаторов (флуоресцеина, эозина и др.). Анионы индикатора в растворе и в адсорбированном состоянии на поверхности осадка имеют различную окраску (так, флуоресцеин в растворе желто-зеленый, а в адсорбционном состоянии придает осадку розовый цвет). Анионы – хлорид, бромид, иодид, цианид, тиоцианат, селенит – по методу Фаянса определяет прямым титрованием стандартным раствором нитрата серебра(I).

3. В аргентометрическом *методе Фольгарда* в качестве титранта для ионов  $\text{Ag}^+$  используют стандартный раствор тиоцианата (роданида) калия, в качестве

индикатора – раствор железосаммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (-0,01 М); ионы  $\text{Fe}^{3+}$  образуют красный тиоцианатный комплекс при добавлении лишней капли титранта:



Прямым титрованием по методу Фольгарда определяют катионы серебра(I), обратным титрованием (титруя тиоцианатом калия непрореагировавший остаток  $\text{AgNO}_3$ ) – многие анионы: хлорид, бромид, иодид, тиоцианат, карбонат, фосфат, сульфид, хромат, цианид, оксалат, арсенат и др. При определении хлорид-ионов возможен переход тиоцианата, связанный с частичным переходом осадка  $\text{AgCl}$  в менее растворимый  $\text{AgSCN}$ :



Поэтому перед титрованием необходимо первоначально образовавшийся осадок  $\text{AgCl}$  отфильтровать или изолировать от раствора добавлением тяжелого несмешивающегося с водой растворителя (нитробензола). Титрование по метода Фольгарда проводят в кислых средах, иначе индикатор неприменим (осаждается в виде  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) [7, с.213-216].

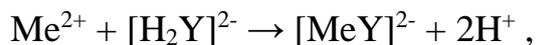
### 3.4. Комплексометрическое титрование

*Комплексометрия* – титриметрический метод анализа, основанный на реакциях образования растворимых комплексов.

Особенностью комплексонометрии является то, что в качестве основных титрантов в ней используются специфические соединения – комплексоны. Комплексоны относятся к группе аминополикарбоновых кислот. Примером таких соединений являются:



ЭДТА используется для определения таких катионов металлов, как  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др. При их титровании протекает следующая реакция:



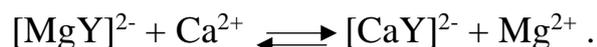
Где  $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$  – условное обозначение аниона ЭДТА в растворе. Его молекула условно записывается как  $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$ .

В комплексометрии используют *прямое, обратное и косвенное титрование*.

**Прямое титрование** используют, когда известен индикатор с четким переходом окраски в конечной точки. Катионы магния, бария, стронция, кальция и цинка и другие могут быть определены с помощью ЭДТА в присутствии индикатора мурексида. Титрование проводят в слабощелочной среде.

**Обратное титрование**, основанное на добавлении избыточного количества ЭДТА и последующего титрования этого избытка, применяется в тех случаях, когда образование комплекса катиона металла ЭДТА происходит медленно или нет подходящего индикатора для определения конечной точки титрования.

**Метод заместительного (косвенного) титрования** применяют для определения ионов, образующих более устойчивые комплексы с ЭДТА, чем катионы других металлов, например магния. Поэтому, если в раствор комплекса магния с ЭДТА добавить катион определяемого металла (например, кальция), произойдет распад первого и образование второго комплекса, т.е. в следующей реакции будет наблюдаться смещение равновесия вправо:



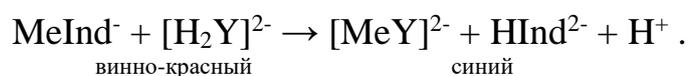
Выделившиеся ионы  $\text{Mg}^{2+}$  титруют раствором ЭДТА в присутствии хромогена черного.

Основная регистрация точки эквивалентности осуществляется с помощью так называемых металл-индикаторов. Это органические красители, образующие

с катионами металлов окрашенные комплексные соединения, приводящее к изменению окраски растворов, например:



Образующиеся комплексы менее устойчивы, чем комплексы тех же катионов с ЭДТА. Поэтому в конце титрования раствором ЭДТА происходит их разрушение (связывание ионов металла комплексоном) с выделением свободного индикатора, имеющего иную окраску, чем комплекс металла с индикатором:



В приведенной реакции в качестве индикатора использован Хромоген черный (Эриохром черный Т). Для нейтрализации выделяющихся  $\text{H}^+$  используется слабощелочная среда, которая создается аммонийной буферной системой [7, с.61-70].

## 4. ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

### 4.1. Физико-химические методы

Физико-химические методы анализа включают: электрохимические, молекулярно-спектроскопические, кинетические, термометрические, хроматографические и др. Часто для получения сигнала определяемый компонент переводят из одной химической формы в другую, используя различные типы химических реакций, протекающих, в основном, в растворах.

Электрохимические методы анализа основаны на регистрации электрохимических параметров определяемого вещества:

- **Потенциометрические:** основаны на регистрации электродного потенциала или напряжения в цепи. Создан в конце 90-х гг. XIX века.

Теоретической основой стало уравнение Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

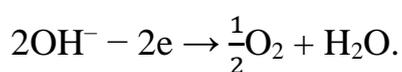
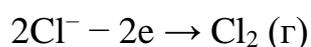
- **Кондуктометрические:** основаны на регистрации удельной электрической проводимости ( $\sigma$ ,  $S_m$ ), или сопротивления ( $R$ , Ом). Метод возник в 1885 г., когда Кольрауш выяснил зависимость электропроводности от концентрации.
- **Полярографические (полярография):** основана на измерении силы тока, изменяющейся в зависимости от величины напряжения в процессе электролиза, условиях, когда один из электродов (катод) имеет очень малую поверхность (поляризующийся электрод), а другой (анод) – большую (неполяризующийся электрод). Предложена Я. Гейровским в 1922 году, когда он изучал влияние напряжения, приложенного к ртутной капле, погружённой в водный раствор, на величину поверхностного натяжения.

- **Кулонометрические:** основаны на регистрации количества электричества, израсходованного при выделении вещества в процессе электролиза. Основан в 1938 г. венгерскими химиками Л. Себелледи и З. Шомоди.
- **Вольтамперометрия** – это совокупность электрохимических методов анализа, основанных на изучении зависимости силы тока в электролитической ячейке от потенциала, погруженного в анализируемый раствор индикаторного микроэлектрода. Применение вольтамперометрии в аналитических целях началось с разработки в 1922 г чешским ученым Я. Гейровским полярографического метода анализа.
- **Электрогравиметрия** – определяемое вещество количественно выделяют из раствора электролизом и по массе выделившегося металла или его оксида на электроде рассчитывают содержание определяемого элемента в пробе.

Электролизом называют химическое разложение вещества под действием электрического тока. На катоде происходит восстановление:



а на аноде – окисление:



Основные законы электролиза установлены Фарадеем:

*Масса вещества, выделившегося при электролизе, пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.*

При прохождении через раствор одного и того же количества электричества, на электродах выделяется одно и то же количество эквивалента вещества:

$$m = \frac{QM_{\text{Э}}}{F} = \frac{I_t M_{\text{Э}}}{96500},$$

где  $m$  – масса вещества, выделившегося при электролизе, г;  $Q$  – количество электричества, Кл;  $M_{\text{Э}}$  – молярная масса эквивалента, г / моль;  $F$  – число Фарадея,  $F = 96500$  Кл/моль;  $I$  – сила тока, А;  $t$  – время электролиза, с.

Под действием приложенного напряжения заряженные частицы (ионы) перемещаются к электродам. Однако их разряд, т. е. электролиз, начинается при достижении определенной величины напряжения, называемой напряжением разложения:

$$E_{\text{разл}} = (E_{\text{а}} - E_{\text{к}}) + iR + \eta,$$

где  $(E_{\text{а}} - E_{\text{к}})$  – ЭДС гальванического элемента;  $iR$  – омическое падение напряжения;  $\eta$  – перенапряжение анода и катода при выделении продуктов электролиза.

**Кинетические методы** основаны на использовании зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, а в случае каталитических реакций и от концентрации катализатора:

$$v = K \cdot C_{\text{А}}^m \cdot C_{\text{В}}^n \cdot C_{\text{кт}}^p,$$

где  $v$  — скорость;  $K$  — константа скорости каталитической реакции;  $C_{\text{А}}$ ,  $C_{\text{В}}$  и  $C_{\text{кт}}$  — концентрации реагирующих веществ и катализатора;  $m$ ,  $n$  и  $p$  — показатели степени при концентрациях реагентов и катализатора (обычно  $p = 1$ ).

Аналитическим сигналом в кинетических методах является скорость процесса или пропорциональная ей величина.

**Хроматография** была открыта российским биохимиком М.С. Цветом. Открытие Цвета получило широкое применение и признание с начала 1930-х годов. Хроматографические методы основаны на различной способности веществ к сорбции и распределению их между двумя несмешивающимися фазами: неподвижная фаза – сорбент, подвижная – элюент [8, с.14-15].

- Хроматографическое разделение в газовой фазе для анализа летучих и полунлетучих компонентов используется в клинической сфере уже много лет. Газовая хроматография является ключевым методом для количественного анализа алкоголя в крови.
- ВЭЖХ и УВЭЖХ системы способны разделять и количественно определять целевые компоненты в таких сложных биологических объектах как кровь, сыворотка и плазма крови, моча.
- Газовая хроматомасс-спектрометрия — метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов, образующихся при ионизации представляющих интерес компонентов пробы. Хорошо зарекомендовал себя при определении наличия наркотических препаратов в организме.
- Жидкостная хроматомасс-спектрометрия (LC-MS) — аналитический метод, сочетающий очень высокую чувствительность и высокую селективность. Его применение ориентировано на разделение, обнаружение и идентификацию соединений в присутствии других химических веществ (например, при анализе сложных объектов, таких как кровь, сыворотка, плазма или моча).

**Термометрические методы анализа** основаны на измерении температур фазовых переходов и теплот химических реакций. Развитие получили следующие виды термического анализа:

- термометрия (термоанализ) – измерение температуры фазовых переходов

- термогравиметрия – измерение массы веществ, подвергаемых нагреванию;
- калориметрия (энтальпометрия) – измерение теплоты химических реакций;
- термометрическое титрование – титрование, в котором точка эквивалентности определяется по изменению температуры титруемой смеси.

По способу отсчета различают следующие виды термометрического анализа – прямые, в которых определяют значение температуры или количество теплоты, и дифференциальные, основанные на измерении разности температур.

Термометрические методы основаны на положениях и законах термодинамики. При протекании любой химической реакции изменяется свободная энергия системы  $E^\circ$ ; ее изменения  $E^\circ$  связаны с константой равновесия  $K$  химической реакции, а также с изменениями энтальпии  $H^\circ$ , энтропии и температурой  $T$  соотношениями:

$$E^\circ = -RT \ln K,$$

$$E^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ.$$

Изменения энтальпии регистрируют либо по тепловому эффекту реакции  $Q$ , либо по изменениям температуры системы  $T$ , поскольку обе эти величины зависят от энтальпии:

$$Q = -n \Delta H,$$

$$Q = c \Delta T$$

$$T = \frac{\Delta H^\circ n}{c},$$

где  $n$  - число молей продукта реакций,

$c$  - теплоемкость системы.

Термометрические методы универсальны, поскольку любая химическая реакция сопровождается изменениями энергии в системе, обладает высокой чувствительностью, позволяет надежно устанавливать присутствие примесей, определять чистоту веществ, проводить идентификацию веществ по температурным константам и их изменениям, исследовать процессы нагревания, сушки, плавления, кристаллизации.

## 4.2. Физические методы

К физическим методам относят: спектральные (атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, рентгеновский), радиохимические, ядерно-физические. В этих методах в большинстве случаев химическая форма и агрегатное состояние не имеют значения, так как возникновение аналитического сигнала связано с участием внутренних электронов или ядер атомов.

В 1859 году Г. Кирхгоф и Р. Бунзен после серии экспериментов заключили: каждый химический элемент имеет свой неповторимый линейчатый спектр, и по спектру небесных светил можно сделать выводы о составе их вещества. С этого момента в науке появился спектральный анализ, мощный метод дистанционного определения химического состава.

**Спектральные (оптические) методы анализа** основаны на идентификации эмиссионных или абсорбционных спектров исследуемого вещества в различных его областях.

Спектральные методы классифицируют в зависимости от длины волны спектра излучения или поглощения: гамма-спектроскопия; рентгеноспектроскопия; оптическая спектроскопия (УФ, видимая); инфракрасная спектроскопия (ИК); радиоспектроскопия.

Для определения элементного состава анализируемых объектов применяют атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный и рентгеновский спектральный анализ. В целях вещественного и молекулярного анализа широко используется молекулярно-абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра [8, с.12-15].

К группе спектральных методов анализа относятся следующие методы.

*Эмиссионный спектральный анализ* – физический метод, основанный на изучении эмиссионных спектров паров анализируемого вещества, возникающих под влиянием сильных источников возбуждений; этот метод дает возможность определять элементарный состав вещества, т.е. судить о том, какие химические элементы входят в состав данного вещества.

Интенсивность излучения в АЭС определяется концентрацией возбужденных атомов в плазме. При термическом равновесии плазмы соотношение числа частиц в основном и возбужденном состояниях описывается уравнением Больцмана:

$$N = N_0 \frac{g}{g_0} e^{-\frac{E}{kT}},$$

где  $N_0$ ,  $N$  – общее число атомов в плазме и число возбужденных атомов соответственно;  $g_0$ ,  $g$  – статистические веса невозбужденного и возбужденного состояний;  $E$  – энергия возбуждения;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Как видно, интенсивность спектральной линии сильно зависит от температуры возбуждения. Однако не все кванты, испускаемые возбужденными частицами, достигают приемника света. Квант света может поглощаться невозбужденным атомом, это так называемое самопоглощение. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает.

Самопоглощение учитывается в уравнении Ломакина–Шайбе:

$$I = aCb,$$

где  $I$  – интенсивность спектральной линии;  $a$  – эмпирический коэффициент, который зависит от режима работы источника возбуждения, его стабильности;  $b$  – коэффициент самопоглощения.

После логарифмирования уравнения Ломакина – Шайбе получается линейная зависимость, удобная для построения градуировочного графика:

$$\lg I = \lg a + b \lg C.$$

Это уравнение является основой количественного спектрального анализа.

Для количественного определения элементов в методе АЭС используют метод градуировочного графика (особый вариант его – метод трех эталонов, когда для построения графика используют три стандартных образца), метод добавок и метод сравнения со стандартом.

*Абсорбционная спектроскопия* основана на изучении спектров поглощения вещества, являющихся его индивидуальной характеристикой. Различают *спектрофотометрический метод*, основанный на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует максимуму кривой поглощения данного исследуемого вещества, а также *фотоколориметрический метод*, основанный на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения в видимом участке спектра.

Концентрационная зависимость поглощенной световой энергии выражается уравнением:

$$A = \lg \frac{I}{I_0} = \varepsilon l C,$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего потока света;  $I$  – интенсивность потока света, прошедшего через пламя; величину  $A$  можно назвать оптической плотностью;  $\varepsilon$  – коэффициент поглощения;  $l$  – толщина слоя (пламени) или длина кюветы, см.

В практике анализа обычно используют метод градуировочного графика и метод добавок.

Методы ААС используются в анализе практически любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определить небольшие содержания элементов и где не требуется устанавливать полный состав пробы.

*Турбидиметрия*, основана на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества.

*Нефелометрия* основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества (взвешенного в данной среде осадка).

*Люминесцентный (флуоресцентный) анализ* основан на наблюдении люминесценции (излучения света) анализируемых веществ, вызываемой действием ультрафиолетовых лучей. В 1932 г. аспирант П.А. Черенков под руководством С.И. Вавилова (директора ФИАН) приступил к исследованию люминесценции растворов ураниловых солей под действием  $\gamma$ -излучения от радиевого источника.

*Флуоресцентная спектроскопия (RF)* обеспечивает низкие пределы обнаружения при измерении спектров не только флуоресценции, но и биолюминесценции и хемилюминесценции. Кроме того, этот аналитический метод позволяет идентифицировать последовательности ДНК, меченные маркерами или коктейлем из них.

**Электронный парамагнитный резонанс** Явление электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения в диапазоне радиочастот веществами, помещенными в постоянное магнитное поле, и обусловленное квантовыми переходами между энергетическими подуровнями, связанными с наличием магнитного момента у электронных систем.

Поведение магнитных моментов в магнитном поле зависит от различных взаимодействий неспаренных электронов, как между собой, так и с ближайшим окружением. Важнейшими из них считаются спин-спиновые и спин-орбитальные взаимодействия, взаимодействия между неспаренными электронами и ядрами, на которых они локализируются (сверхтонкие взаимодействия), взаимодействия с электростатическим потенциалом, создаваемым ионами ближайшего окружения в месте локализации неспаренных электронов и другие. Большинство перечисленных взаимодействий приводит к закономерному расщеплению линий. В общем случае спектр ЭПР парамагнитного центра является многокомпонентным. Согласно выражению

$$\hbar\nu = g\beta B,$$

определяющему условия резонансного поглощения для ПЦ со спином  $S = 1/2$ , положение линии электронного парамагнитного резонанса можно охарактеризовать значением  $g$ -фактора (аналог фактора спектроскопического расщепления Ланде). Величина  $g$ -фактора определяется как отношение частоты  $\nu$ , на которой проводилось измерение спектра к величине магнитной индукции  $B_0$ , при которой наблюдался максимум эффекта. Следует отметить, что для парамагнитных центров  $g$ -фактор характеризует ПЦ как целое, т. е. не отдельную линию в спектре ЭПР, а всю совокупность линий, обусловленных исследуемым парамагнитным центром.

На рисунке 1 представлен спектр эмали зуба бизона. Зубная эмаль состоит почти из чистого гидроксиапатита  $\text{Ca(1)}_4\text{Ca(2)}_6(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . В структуре гидроксиапатита также содержится 3-4% карбонатов.

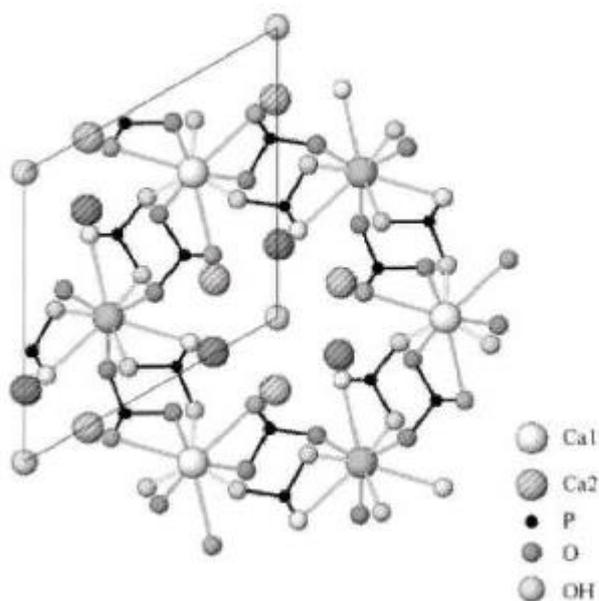


Рис.1. Спектр эмали зуба бизона

Облучение измельченной зубной эмали гамма-излучением приводит к возникновению сложного асимметричного сигнала (АС) ЭПР вблизи значения  $g=2$ . Этот сигнал исследуется как источник информации о структуре апатита.

**Радиометрические методы анализа** основаны на измерении излучений, испускаемых радиоактивными элементами. Для регистрации излучений применяют специальные установки с использованием счетчиков Гейгера-Мюллера. При действии на приемник радиоактивных излучений в нем возникает электрический ток в виде кратковременных импульсов, которые специальной радиотехнической аппаратурой усиливаются, выравниваются по величине и поступают на регистрирующее счетное устройство.

Выделяют 2 метода в радиометрии: *прямой* и *активационный*.

**Прямой метод.** Если природный образец содержит в своем составе примесь радиоактивного вещества, то концентрацию этой примеси определяют, непосредственно измеряя интенсивность радиоактивного излучения. Среди обычных природных веществ такие объекты крайне редки, потому что большинство элементов периодической системы представляют собой смеси стабильных изотопов.

**Активационный метод** заключается в облучении вещества, при обычных условиях не имеющего радиоактивного излучения, путем воздействия на образец мощным источником радиоактивного излучения. Для этого исследуемый образец помещают в реактор, представляющий собой свинцовый контейнер с ампулой, заполненной радиоактивным веществом, Например  $\text{Sr}^{90}$  (источник  $\gamma$ -излучения). В некоторых случаях в качестве источника с небольшой энергией  $\beta$ -излучения используют изотоп Гидрогена – тритий. Вызванная в результате облучения в исследуемом образце, радиохимическая реакция исследуется, т.е. измеряется характер излучения и его интенсивность.

**Рентгеноспектральные методы анализа** основаны на изучении спектра рентгеновских лучей, прошедших сквозь образец или испущенных им.

При облучении у атома удаляются электроны из внутренних оболочек. Электроны из внешних оболочек перескакивают на вакантные места, высвобождая избыточную энергию в виде кванта рентгеновского диапазона или передавая её другому электрону из внешних оболочек. По энергиям и количеству испущенных квантов судят о количественном и качественном составе анализируемого вещества.

В качестве источников возбуждения применяют рентгеновское излучение (первичное излучение) или электронный пучок.

Для анализа спектра вторичного излучения применяют либо дифракцию рентгеновских лучей на кристалле (волновая дисперсия), либо используют детекторы, чувствительные к энергии поглощенного кванта (энергетическая дисперсия).

**Рефрактометрический метод анализа** основан на измерении показателя преломления жидкого анализируемого вещества (или его раствора). Луч света, проходя из одной прозрачной среды (воздух) в другую (жидкость), падая наклонно к поверхности раздела фаз, меняет свое первоначальное направление, т.е. преломляется. Отношение синуса угла падения  $\alpha$  к синусу угла преломления

$\beta$  является постоянной величиной для данных двух сред и называется показателем преломления среды II по отношению к среде I (средой I обычно является воздух):

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

Зная этот угол, можно определить показатель преломления данного вещества. Явление полного внутреннего отражения лежит в основе одного из методов определения показателя преломления с помощью специальных приборов - рефрактометров.

Основной частью любого рефрактометра являются две призмы, между которыми помещают слой анализируемой жидкости. Пучок света проходит через первую призму, затем, преломившись в слое исследуемой жидкости, претерпевает полное внутреннее отражение от поверхности второй призмы.

Линия, ограничивающая область полного внутреннего отражения, представляет собой границу света и тени и наблюдается через окуляр прибора.

Рефрактометрический метод широко применяется для идентификации и определения чистоты многих органических веществ, а также для количественного анализа растворов. Для проведения количественных определений по показателю преломления предварительно строят градуировочный график.

**Масс-спектрометрический анализ** основан на определении отдельных ионизированных частиц, отклоняемых электромагнитным полем в большей или меньшей степени в зависимости от отношения их массы к заряду. Идеи и принципы метода впервые обоснованы английским физиком Д.Д. Томпсоном в 1907 году, а в 1913 году он экспериментально реализовал идею метода в приборе, позволившем зарегистрировать изотопы неона [9, с. 273].

## 5. СОВРЕМЕННЫЙ ПЕРИОД КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

На новом этапе потребовалось определить содержание молекул каждого вида по отдельности, нередко – при очень низком их содержании и в присутствии множества структурных аналогов (изомеров и гомологов). Именно поэтому в современных условиях на первый план вышли такие высокочувствительные и высокоселективные методы молекулярного анализа, как хроматография, масс-спектрометрия (как правило, в сочетании с хроматографией), новые виды оптической молекулярной спектроскопии, а также ферментативные методы.

В большинстве случаев для количественного анализа *масс-спектрометрия* используется в сочетании с *хроматографическими методами*. По площади хроматографического пика, получаемого при регистрации полного ионного тока, можно оценить количество соединения в пробе, а по масс-спектру – идентифицировать соединение.

Газовая хроматография наилучшее сочетание с ионным источником масс-спектрометра с ионизацией электронным ударом или химической ионизацией, поскольку в колонке хроматографа соединения уже находятся в газовой фазе. В этом случае масс-спектрометр работает в режиме *полного сканирования* или в режиме *селективного сканирования ионов*. Хорошим компромиссом является определение нескольких специфичных ионов для каждого компонента при использовании селективного сканирования ионов.

При использовании *метода внешнего стандарта* требуется калибровка масс-спектрометра, т.е. определение коэффициентов относительной чувствительности (КОЧ) прибора к различным компонентам смеси. Это проводится с использованием вещества, взятого в качестве стандарта. КОЧ – это отношение чувствительности масс-спектрометра по исследуемому веществу,  $S_x$  к чувствительности по веществу – стандарту,  $S_o$ :

$$KOC = \frac{S_x}{S_o}; S_x = \frac{I_{xmax}}{CX}; S_o = \frac{I_{o max}}{C_o}; CX = \frac{I_{xmax} C_o}{KOC I_{o max}}$$

Где  $I_{xmax}$ ,  $I_{o max}$  – интенсивности максимальных пиков в масс-спектрах исследуемого вещества и стандарта при одинаковых условиях получения масс-спектра;  $C_x$  и  $C_o$  – концентрации вещества и стандарта в пробах, соответственно.

Необходимо отметить, что пик  $I_{xmax}$  должен быть свободен от наложения других компонентов смеси. Если такое наложение происходит, то для расчета можно брать менее интенсивную линию в масс-спектре вещества, на которую нет наложения. В этом случае в выражение для концентрации вещества необходимо ввести коэффициент  $b$ , учитывающий долю интенсивности выбранной линии от линии  $I_{xmax}$ :

$$C_x = \frac{I_{xmax} C_o}{KOC b I_{o max}}$$

Как и в других методах количественного анализа, крайне желательно использовать *внутренние стандарты*, чтобы учесть не только погрешности на стадии пробоподготовки, но и погрешности за счет выхода ионизации. В масс-спектрометрии можно выбрать почти идеальный внутренний стандарт сравнения. Так как такой образец должен отсутствовать в исследуемом веществе и иметь физико-химические свойства, чаще всего выбирают вещества с изотопной меткой, как наиболее удовлетворяющие данным требованиям.

**Спектроскопия ядерного магнитного резонанса** – вид спектроскопии, которая регистрирует переходы между магнитными энергетическими уровнями атомных ядер, вызываемые радиочастотным излучением. Только ядра со спиновым квантовым числом  $I$ , отличным от «0», могут вызывать сигнал ЯМР, или быть активными в ЯМР. Спиновое квантовое число ядра определяется числом протонов и нейтронов в ядре. Существует эмпирическое правило:

- 1)  $I$  равно «0» для ядер с четным числом протонов и нейтронов;

- 2)  $I$  равно целым числам (1, 2, 3...) для ядер с нечетными числами протонов, и нейтронов;
- 3)  $I$  равно полуцелым числам (1/2, 3/2, 5/2 и т.д.) для ядер с четными числами протонов и нечетными числами нейтронов и наоборот.

В приложенном магнитном поле с напряженностью  $H_0$  ядро со спиновым числом  $I$  может принимать  $2I + 1$  ориентаций (или занимать  $2I + 1$  энергетических уровней). Количество энергии, на которое отличаются эти уровни (разность энергий уровней), возрастает с возрастанием  $H_0$ , однако при данном значении  $H_0$  разность энергий между двумя соседними уровнями есть величина постоянная. Разность энергий двух соседних уровней  $\Delta E$  определяется выражением:

$$\Delta E = H_0 \gamma \hbar / 2\pi$$

где  $\gamma$  – гиромагнитное (магнитогирическое) отношение, постоянное для данного изотопа;  $H_0$  – напряженность внешнего магнитного поля;  $\hbar$  – постоянная Планка.

В сущности, эксперимент ЯМР состоит в том, чтобы сообщить энергию ядру и перевести его с одного энергетического уровня на другой, более высокий уровень. Поскольку точное значение  $\Delta E$  зависит от молекулярного окружения возбуждаемого ядра, имеется возможность связать величину  $\Delta E$  со строением молекулы и в конечном итоге определить структуру всей молекулы.

ЯМР спектроскопия - один из основных физико-химических методов анализа, ее данные используют для однозначной идентификации, как промежуточных продуктов химических реакций, так и целевых веществ.

В медицине более широко используется МРТ (магнитно-резонансная томография). Метод ядерно-магнитного резонанса основан на том, что в момент, когда тело находится в особо настроенном очень сильном магнитном поле (в 10000 раз сильнее, чем магнитное поле нашей планеты), молекулы воды,

присутствующие во всех клетках организма, формируют цепочки, расположенные параллельно направлению магнитного поля. Если же внезапно изменить направление поля, молекула воды выделяет частичку электричества. Именно эти заряды фиксируются датчиками прибора и анализируются компьютером. По интенсивности концентрации воды в клетках, компьютер создает модель того органа или части тела, которая изучается. На выходе врач имеет монохромное изображение, на котором можно увидеть тонкие срезы органа в мельчайших подробностях.

**Метод ИК спектроскопии** основан на способности веществ взаимодействовать с полем электромагнитного излучения в инфракрасной области энергетического спектра, т.е. в области длин волн  $\lambda=2,5-25$  мкм ( $4000-400$  см<sup>-1</sup>). Эта область носит название средней ИК области. При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Количественный анализ по ИК спектрам основывается на законах светопоглощения. Объединенный закон Бугера – Ламберта - Бера имеет вид:

$$I_{\lambda} = I_{0\lambda} \cdot e^{-\varepsilon \cdot C \cdot l},$$

где  $I_{\lambda}$  – интенсивность излучения с длиной волны  $\lambda$ , прошедшего через вещество;  $I_{0\lambda}$  – интенсивность излучения с той же длиной волны  $\lambda$ , входящего в исследуемое вещество;  $\varepsilon$  – коэффициент поглощения для данной длины волны,

$л \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ ;  $C$  – концентрация вещества,  $\text{моль} \times \text{л}^{-1}$ ;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см. В логарифмической форме, переходя к десятичным логарифмам, получаем:

$$A = \lg I_0 = \lg I/T = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

где  $A$  – оптическая плотность;  $T=I/I_0$  – пропускание;  $\varepsilon$  – коэффициент погашения или экстинкции (или молярный коэффициент поглощения).

Возможность получения информации о присутствии в образце тех или иных функциональных групп позволила использовать инфракрасную спектроскопию в медицинских целях как инструмент изучения биохимии тканей. ИК-спектроскопия, в частности, чувствительна к структуре и концентрации макромолекул (белков, ДНК) и гораздо менее применима для обнаружения небольших молекул, которые находятся в клетках в низкой концентрации. Изменения в ИК-спектрах биологических материалов свидетельствуют о патологиях, связанных с нарушением биохимического состава образца. Например, раковые изменения часто связаны с присутствием нескольких ядер в клетке. Соответственно, инфракрасная спектроскопия показывает диагностические изменения, связанные с усилением поглощения нуклеиновых кислот.

Анализ пищевых продуктов постоянно требует разработки более надежных, эффективных, чувствительных и экономически эффективных аналитических методологий для обеспечения безопасности, качества и отслеживания пищевых продуктов в соответствии с законодательством и требованиями потребителей.

**Спектроскопические методы** основаны на принципе, что молекулы и атомы могут взаимодействовать с электромагнитным излучением. Таким образом, можно получить структурную, физико-химическую и/или качественно-количественную информацию об исследуемых соединениях. Эта информация обеспечена длиной волны или частотой обнаруженной в испущенном или

поглощенном спектре энергии. Спектроскопические методы нашли в анализе пищевых продуктов большое применение благодаря тому, что они быстры, дают прямое измерение пищевых компонентов, не используют токсичные реагенты и растворители, могут использоваться в технологической линии, не разрушительны и неинвазивны, а некоторые из них могут обнаруживать несколько соединений одновременно. В настоящее время спектроскопические методы, основанные на инфракрасной области, являются одними из самых многочисленных в анализе пищевых продуктов. Таким образом, инфракрасная спектроскопия часто используется для контроля качества пищевых продуктов, включая анализ меда или мышечной пищи.

Биологические методы используют живые организмы или некоторые их продукты, такие как ферменты, антитела и ДНК, для идентификации и анализа пищевых продуктов. Основанные на ДНК методы и молекулярные методы позволили быстро и чувствительно обнаружить сальмонеллы в продуктах питания, выявление подмены видов морепродуктов или микробный состав различных продуктов питания [10, с.1-10].

**Биохимические методы анализа** – методы количественного определения неорганических и органических веществ, основанные на использовании процессов с участием биологических компонентов (ферментов, антител и др.). Аналитический сигнал – конечную концентрацию одного из продуктов реакции либо начальную скорость процесса, положенного в основу методики определения, регистрируют главным образом спектрофотометрическими, люминесцентными, электрохимическими методами. Наиболее распространены ферментативные биохимические методы анализа.

В ферментативных методах используют зависимость скорости химической реакции, катализируемой ферментом, от концентраций реагирующих веществ и фермента. Предел обнаружения, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний компонентов зависят от кинетических характеристик индикаторной ферментативной реакции, каталитической активности фермента, от способа

детектирования аналитического сигнала. Высокая селективность ферментативных Б. м. а. обусловлена образованием фермент-субстратного комплекса, требующим структурного соответствия субстрата активному центру фермента. С помощью ферментативных Б. м. а. определяют ферменты, субстраты, кофакторы и коферменты, активаторы и ингибиторы ферментов. Ферментативные Б. м. а. применяют в анализе объектов медицины (биологических жидкостей, тканей живых организмов), окружающей среды (природных и сточных вод, почв, воздуха, тканей растений), пищевых продуктов, фармацевтических препаратов, для непрерывного контроля микробиологических и биохимических процессов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшей задачей современной химии является углубленное изучение этапов развития количественного анализа для обнаружения новых методов, применимых в промышленности и в медицине. В исследуемый количественный анализ элементов попадают классические химические, физико-химические и физические методы.

В процессе написания курсовой работы были выполнены все задачи, поставленные в начале изучения объекта и предмета исследования. Было обнаружено в современных условиях огромное количество усовершенствованных методов молекулярного анализа, как хроматография (газожидкостная и высокоэффективная жидкостная), масс-спектрометрия, а также ферментные методы.

Можно сделать вывод, что изучение этапов развития количественного анализа, его методов должно войти в перспективные изучаемые области современной химии. Количественный анализ находит свое применение при исследовании органических и неорганических соединений, для определения состава руд (для оценки степени их очистки), состава почв, растительных объектов. В экологии методами количественного анализа устанавливают содержание токсинов в воде, воздухе, почве. Количественный анализ важен для эффективного контроля технологических процессов, мониторинга окружающей среды. В медицине с его помощью выявляют подделки лекарств. Дальнейшее расширение области применения методов количественного анализа позволит совершить современной науке прорыв и, возможно, решить проблемы трудности получения точного химического состава веществ.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А. Очерки истории аналитической химии. / Ю.А. Золотов – М.: Техносфера, 2018. – 262 с.
2. Вершинин В.И. Основы аналитической химии. / В.И. Вершинин, И.В. Власова, И.А. Никифорова – Омск: Омский университет, 2007. – 592 с.
3. Мовчан Н. И. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебник для бакалавриата / Н.И. Мовчан. – М.: znanium.com, 2016– . – Режим доступа к учебнику: <http://znanium.com/bookread2.php?book=431581> – 01.04.2019.
4. Жебентяев А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа [Электронный ресурс]: Учебное пособие / А.И. Жебентяев. – М.: znanium.com, 2014– . – Режим доступа к учебнику: <http://znanium.com/bookread2.php?book=419626> – 05.04.2019.
5. Вершинин В.И. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебник. – 2-е изд., перераб и доп. – СПб / В.И. Вершинин [и др.]. – СПб.: ЛАНЬ, 2017– . – Режим доступа к учебнику: <https://e.lanbook.com/reader/book/97670/#1> – 07.04.2019.
6. Чуриков А.В. Раздельное определение Боргидрида, Бората, гидроксида и карбоната в Боргидридном топливном элементе методом кислотно-основного и йодометрического титрования / А.В. Чуриков // Журнал топлив. – 2014 г. – ID – 670209. – С. 3-8.
7. Егоров В.В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия [Электронный ресурс]: учебник / В.В. Егоров [и др.]. –СПб.: ЛАНЬ, 2014– . – Режим доступа к учебнику: <https://e.lanbook.com/reader/book/45926> – 09.04.2019.
8. Гайдукова Н.Г. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 2. Физико-химические методы анализа [Электронный ресурс]: учебник и практикум для

прикладного бакалавриата. – 3-е изд., испр и доп. – М. / Н.Г. Гайдукова. – М.: ЮРАЙТ, 2019– . – Режим доступа к учебнику: <https://www.biblio-online.ru/viewer/analiticheskaya-himiya-v-2-knigah-kniga-2-fiziko-himicheskie-metody-analiza-428032#page/2> – 09.04.2019.

9. Ганеев А.А. Аналитическая химия. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа [Электронный ресурс]: учебник. – 1-е изд. – СПб. / А.А. Ганеев [и др.]. – СПб.: ЛАНЬ, 2019– . – Режим доступа к учебнику: <https://e.lanbook.com/reader/book/113899/#1> – 10.04.2019.

10. Food Analysis: Present, Future, and Foodomics [Электронный ресурс]: международные научные исследования журнал / CSIC, Nicolas Cabrera 9, Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain – М: Institute of Food Science Research – CIAL, 2012 – . – Режим доступа к журналу: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/801607/> – 13.04.2019.