



**ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Химические методы анализа. Титрование. Хроматография (газовая, жидкостная, тонкослойная, ионообменная).

Ассистент кафедры химии,
к.х.н., Н.А.Танкабеян

Методы познания в химии



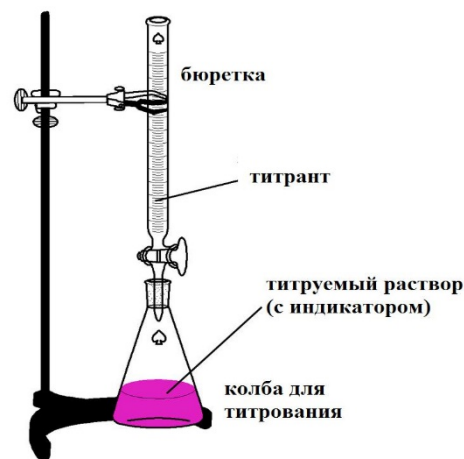
- Химические методы анализа — совокупность методов качественных и количественных анализов веществ, основанных на применении химических реакций.
- Качественные химические методы анализа включают использование реакций обнаружения, характерных для неорганических ионов в растворах и для функциональных групп органических соединений, сопровождающийся изменением окраски раствора, образованием осадков или выделением газообразных продуктов.
- Количественные химические методы анализа - "классические" методы: гравиметрия, титриметрия с визуальной индикацией конечной точки титрования, седиментационный анализ и газовольюмометрия.

Титрование.

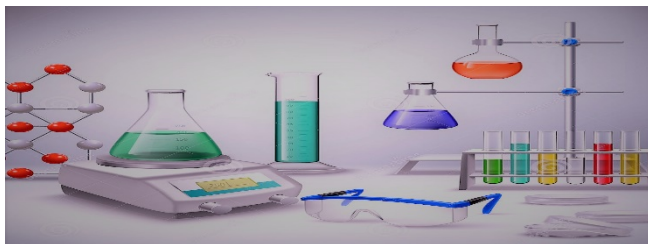


Основные понятия

- Титрование - процесс определения вещества X постепенным прибавлением небольших количеств вещества Т, при котором каким-нибудь способом обеспечивают обнаружение точки (момента), когда все вещество X прореагировало.
- Титрант - раствор, содержащий активный реагент Т, с помощью которого проводят титрование.



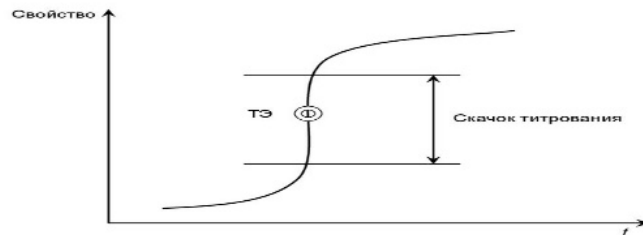
Основные понятия



- Аликвотная доля (аликвота) - точно известная часть анализируемого раствора, взятая для анализа. Часто она отбирается калиброванной пипеткой, и ее объем обычно обозначается символом V_s .
- Точка эквивалентности (ТЭ) - такая точка (момент) титрования, в которой количество прибавленного титранта T эквивалентно количеству титруемого вещества X .
- Конечная точка титрования (КТТ) - точка (момент) титрования, в которой некоторое свойство раствора (например, его окраска) показывает заметное (резкое) изменение.
- Индикатор - вещество, которое проявляет видимое изменение в ТЭ или вблизи нее. Резкое видимое изменение индикатора (например, его окраски) соответствует КТТ.
- Степень оттитрованности (f) - отношение объема $V(T)$ добавленного титранта к объему $V(ТЭ)$ титранта, соответствующему ТЭ. Другими словами, степень оттитрованности раствора - отношение количества оттитрованного вещества к его исходному количеству в анализируемом растворе: $f = V(T)/V(ТЭ)$



Кривая титрования



Кривая титрования - графическое изображение зависимости изменения концентрации $c(X)$ определяемого вещества X или некоторого связанного с ним свойства системы (раствора) от объема $V (T)$ прибавленного титранта T .

Стандартный раствор - раствор, имеющий известную концентрацию активного вещества.

Стандартизация - процесс нахождения концентрации активного реагента в растворе (чаще всего путем титрования его стандартным раствором соответствующего вещества).

Скачок титрования - интервал резкого изменения какоголибо физического или физико-химического свойства раствора вблизи точки эквивалентности, обычно наблюдается тогда, когда добавлено 99,9-100,1% титранта по сравнению с его стехиометрическим количеством.

Холостое титрование - титрование раствора, идентичного анализируемому раствору по объему, кислотности, количеству индикатора и т.д., но не содержащего определяемого вещества.



Виды титриметрического анализа

- кислотно-основное титрование — реакции нейтрализации;
- окислительно-восстановительное титрование (перманганатометрия, иодометрия, хроматометрия, цериметрия, броматометрия, ванадатометрия) — окислительно-восстановительные реакции;
- осадительное титрование (аргентометрия, гексоцианоферратометрия, меркурометрия) — реакции, протекающие с образованием малорастворимого соединения, при этом изменяются концентрации осаждаемых ионов в растворе;
- комплексиметрическое титрование — реакции, основанные на образовании прочных комплексных соединений, например, с комплексоном (обычно ЭДТА), при этом изменяются концентрации ионов металлов в титруемом растворе.

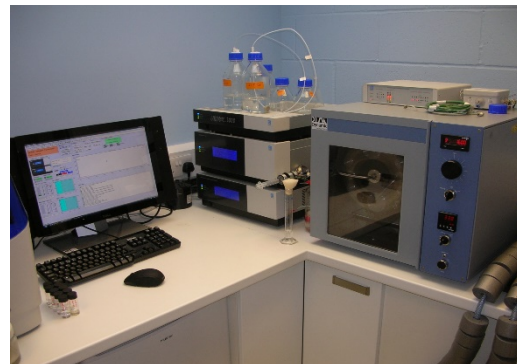


Типы титрования

- Прямое титрование: к раствору определяемого вещества добавляют небольшими порциями раствор титранта (рабочий раствор).
- Обратное титрование: к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента, затем титруют его остаток, не вступивший в реакцию.
- Заместительное титрование: к раствору определяемого вещества добавляют сначала заведомый избыток специального реагента и затем титруют один из продуктов реакции между анализируемым веществом и добавленным реагентом.



Хроматография



Основные понятия хроматографии

Хроматография – это процесс, который базируется на многократном повторении актов сорбции и десорбции вещества при перемещении ее в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента.

Сорбция – процесс поглощения твердым веществом или жидкостью (сорбентом) газообразного или растворенного вещества (сорбата), обратный процесс называется десорбцией.

Сорбцию разделяют на:

- адсорбция – поглощение вещества (адсорбата) поверхностью твердого или жидкого адсорбента;
- абсорбция – поглощение вещества (абсорбата) всем веществом абсорбента;
- хемосорбция (химическая сорбция) – поглощение вещества сорбентом с образованием химических соединений.



Теоретические основы хроматографии.

Хроматограмма – это зарегистрированная во времени последовательность показов регистратора.

Основные характеристики хроматографического пика

- Высота пика h или h' (от точки пересечения касательных с нулевой линией).
- Ширина пика $\mu_{0,5}$ – расстояние между точками пика на половине высоты (или на любой другой отметке по высоте).
- Время удерживания – качественная характеристика каждого компонента (измеряется от момента введения пробы до момента выхода максимума пика).

Время удерживания зависит от:

- природы хроматографируемого соединения;
- природы подвижной фазы;
- природы и массы неподвижной фазы;
- скорости движения подвижной фазы;
- температуры колонки (в газовой хроматографии);
- длины колонки;
- коэффициента распределения (чем большее для определенного компонента, тем больше его время удерживания).

Классификация хроматографических методов.



1. По физической природе неподвижной и подвижной фаз:

Жидкостная хроматография ЖХ (если подвижная фаза жидкая) и газовая хроматография ГХ (если подвижная фаза газообразная).

Жидкостную хроматографию в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы:

- натвердо-жидкофазную (ТЖХ) — неподвижная фаза твердая;
 - жидко-жидкофазную хроматографию (ЖЖХ) — неподвижная фаза жидкая.
- Газовую хроматографию в зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы: газоадсорбционная (ГТХ, ГАХ) и газожидкостная (ГЖХ) или газораспределительную.

2. В зависимости от способа перемещения сорбатов вдоль слоя сорбента: проявительная (элюентная), фронтальная, вытеснительный методы и электрохроматография.



3. В зависимости от природы процесса, обуславливающего распределение сорбатов между подвижной и неподвижной фазами, различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, осадочную, аффинную и эксклюзионную хроматографию.

Адсорбционной хроматография: разделение за счет адсорбции основано на различии адсорбируемости компонентов смеси на данном адсорбенте.

Распределительной хроматография: разделение основано на различии в растворимости сорбатов в подвижной и неподвижной фазах или на различии в стабильности образующихся комплексов.

Ионообменная хроматография: разделение основано на различии констант ионообменного равновесия.

Осадочная хроматография: разделение основано на различной растворимости осадков в подвижной фазе.

Аффинная хроматография: основана на биоспецифическом взаимодействии компонентов с аффинным лигандом.

Эксклюзионной хроматографии: разделение основано на различии и проницаемости молекул разделяемых веществ в неподвижную фазу.





4. В зависимости от механизма сорбции хроматография подразделяется на молекулярную, ситовую, хемосорбционную и ионообменную.

Молекулярная хроматография: природой сил взаимодействия между неподвижной фазой (сорбентом) и компонентами разделяемой смеси являются межмолекулярные силы типа сил Ван-дер-Ваальса.

Хемосорбционная хроматография: осадочная, комплексообразовательная (или лигандообменная), окислительно-восстановительная.

5. По технике выполнения (характеру процесса) различают:

колоночную хроматографию (неподвижная фаза находится в колонке);

плоскостную (планарную) — бумажную и тонкослойную (неподвижная фаза;

капиллярную хроматографию (разделение происходит в пленке жидкости или слое сорбента, размещенном на внутренней стенке трубки); хроматографию в полях (электрических, магнитных, центробежных и других сил).



6. В зависимости от цели проведения хроматографического процесса различают аналитическую, неаналитическую, препаративную и промышленную хроматографию.

Аналитическая хроматография: для определения качественного и количественного состава исследуемой смеси.

Неаналитическая хроматография: метод исследования физико-химических характеристик веществ при использовании хроматографической аппаратуры и на основании параметров хроматографических зон.

Препаративная хроматография: для выделения небольших количеств чистых компонентов (или смесей) в лабораторных условиях.

Промышленная хроматография: для получения чистых веществ в значительных количествах.



Газовая хроматография.

Газовая хроматография – метод разделения летучих, термостабильных соединений. Подвижная фаза: водород, гелий, азот, аргон и углекислый газ.

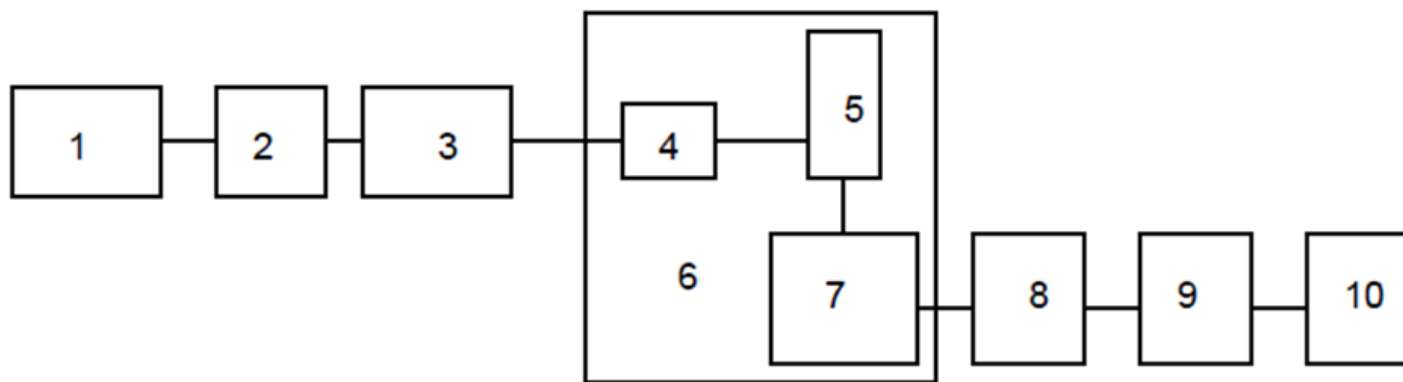


Рис.1



Рис.1 Принципиальная схема газового хроматографа.

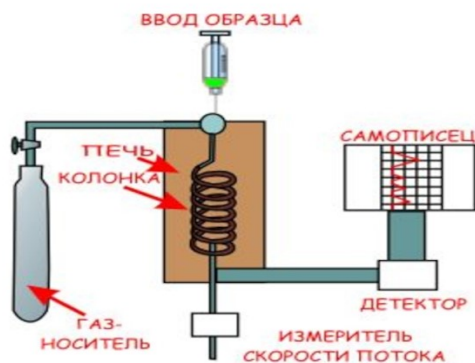
газ-носитель(1)
блока подготовки газов (2)
дозировущей петли (3)
испаритель (4)
колонка(5)
термостат (6)
детектора (7)
блок питания (8)
усилитель сигнала детектора (9)
регистрирующее устройство (10)



Методы газовой хроматографии:

- ✓ газо-адсорбционную: неподвижной фазой служит твердый носитель;

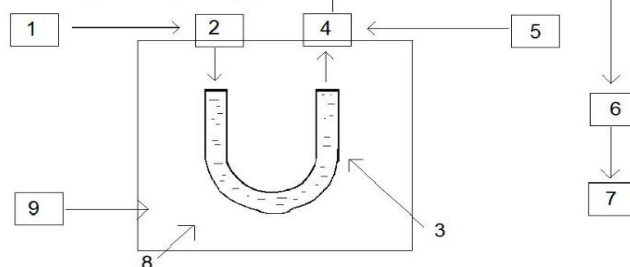
Газо-адсорбционная хроматография



- ✓ газо-жидкостную хроматографию: неподвижной фазой является вязкая, нелетучая жидкость, нанесенная на инертный носитель.

Газо-жидкостная хроматография

Схема Газо-жидкостного Хроматографа



- | | | |
|------------------------------|----------------------------|--------------------|
| 1. Система подготовки газов. | 4. Детектор. | 7. Регистратор. |
| 2. Дозирующее устройство. | 5. Блок питания детектора. | 8. Термостат. |
| 3. Колонка. | 6. Усилитель. | 9. Терморегулятор. |





**ВОЛГОГРАДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
МЕДИЦИНСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

**БЛАГОДАРЮ
ЗА УДЕЛЁННОЕ ВРЕМЯ!**