

Учебник

Ю.Я. Харитонов

Аналитическая  
ХИМИЯ

Аналитика 2

Количественный анализ

Физико-химические (инструментальные) методы анализа



ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА  
«ГЭОТАР-Медиа»

Ю.Я. Харитонов

# Аналитическая ХИМИЯ Аналитика 2

Количественный анализ  
Физико-химические (инструментальные)  
методы анализа

---

Учебник

**6-е издание, исправленное и дополненное**

Министерство образования и науки РФ

Рекомендовано ГБОУ ВПО «Первый Московский государственный  
медицинский университет имени И.М. Сеченова» в качестве учебника  
для студентов учреждений высшего профессионального образования,  
обучающихся по специальности 060301.65 «Фармация»  
по дисциплине «Аналитическая химия»

Регистрационный номер рецензии 455 от 21 ноября 2013 г.  
ФГАУ «Федеральный институт развития образования»



Москва  
ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ГРУППА  
«ГЭОТАР-Медиа»  
2014

УДК 543

ББК 24.4

X20

**Автор:**

д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической, физической и коллоидной химии фармацевтического факультета Первого МГМУ им. И.М. Сеченова **Ю.Я. Харитонов**

**Харитонов Ю. Я.**

X20 Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа : учебник / Ю. Я. Харитонов. — 6-е изд., испр. и доп. — М. : ГЭОТАР-Медиа, 2014. — 656 с. : ил.

ISBN 978-5-9704- 2941-9 (аналитика 2)

ISBN 978-5-9704- 2920-4 (общ.)

Учебник подготовлен в соответствии с федеральным государственным образовательным стандартом третьего поколения. В книге рассмотрены основы гравиметрического, химических титриметрических методов анализа (кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексометрическое, включая комплексометрию, осадительное титрование в неводных средах), физико-химических и физических методов: оптических (колориметрия, фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия, флуориметрия), хроматографических (ионообменная, газо-жидкостная, высокоэффективная жидкостная хроматография), электрохимических (кондуктометрия, потенциометрия, полярография, амперометрия, кулонометрия). Охарактеризованы способы статистической обработки результатов количественного анализа. Приведены примеры и задачи.

Предназначен студентам высших учебных заведений, обучающимся по фармацевтическим, химическим и другим специальностям, предусматривающим освоение курса аналитической химии.

УДК 543

ББК 24.4

*Права на данное издание принадлежат ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа». Воспроизведение и распространение в каком бы то ни было виде части или целого издания не могут быть осуществлены без письменного разрешения ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа».*

© Харитонов Ю.Я., 2014

© ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа», 2014

ISBN 978-5-9704-2941-9 (аналитика 2) © ООО Издательская группа «ГЭОТАР-Медиа»,  
ISBN 978-5-9704-2920-4 (общ.) оформление, 2014

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к первому изданию . . . . .	11
<b>I. Количественный химический анализ . . . . .</b>	<b>13</b>
<b>Глава 1. Введение в количественный анализ . . . . .</b>	<b>13</b>
1.1. Количественный анализ . . . . .	13
1.2. Классификация методов количественного анализа. . . . .	14
1.3. Требования, предъявляемые к реакциям в количественном анализе . . . . .	15
1.4. Статистическая обработка результатов количественного анализа . . . . .	15
1.4.1. Правильность и воспроизводимость результатов количественного анализа . . . . .	16
1.4.2. Классификация ошибок количественного анализа . . . . .	17
1.4.3. Некоторые понятия математической статистики и их использование в количественном анализе . . . . .	20
1.4.4. Статистическая обработка и представление результатов количественного анализа. . . . .	21
1.5. Оценка методов анализа по правильности и воспроизводимости . . . . .	29
1.5.1. Сравнение двух методов анализа по воспроизводимости (сравнение дисперсий) . . . . .	29
1.5.2. Метрологическая характеристика методов анализа по правильности . . . . .	31
1.5.3. Оценка допустимого расхождения результатов параллельных определений . . . . .	34
1.6. Некоторые рекомендации по обработке результатов количественного анализа. . . . .	35
1.7. Примеры и задачи к главе 1 . . . . .	36
1.7.1. Примеры . . . . .	36
1.7.2. Задачи. . . . .	47
<b>Глава 2. Гравиметрический анализ (гравиметрия) . . . . .</b>	<b>51</b>
2.1. Общее понятие о гравиметрическом анализе . . . . .	51
2.2. Классификация методов гравиметрического анализа. . . . .	52

2.3. Метод осаждения . . . . .	60
2.3.1. Основные этапы гравиметрического определения . . . . .	60
2.3.2. Расчет массы навески анализируемой пробы и объема (массы) осадителя. . . . .	61
2.3.3. Взвешивание (взятие) навески. . . . .	68
2.3.4. Растворение навески . . . . .	68
2.3.5. Осаждение (получение осаждаемой формы). . . . .	68
2.3.6. Фильтрование и промывание осадка . . . . .	73
2.3.7. Получение гравиметрической формы. . . . .	74
2.3.8. Расчет результатов анализа. . . . .	75
2.4. Применение гравиметрического анализа. . . . .	75
2.5. Примеры и задачи к главе 2 . . . . .	76
2.5.1. Примеры . . . . .	76
2.5.2. Задачи . . . . .	81
<b>Глава 3. Химические титриметрические методы анализа.</b>	
<b>Кислотно-основное титрование . . . . .</b>	<b>85</b>
3.1. Титриметрический (объемный) анализ. Основные понятия. . . . .	85
3.2. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе . . . . .	88
3.3. Реактивы, применяемые в титриметрическом анализе. . . . .	89
3.4. Типовые расчеты в титриметрическом анализе . . . . .	91
3.4.1. Способы выражения концентраций в титриметрическом анализе. . . . .	91
3.4.2. Расчет массы навески стандартного вещества для приготовления титранта и определение концентрации титранта при его стандартизации. . . . .	93
3.4.3. Методы отдельных навесок и пипетирования . . . . .	94
3.5. Классификация методов титриметрического анализа . . . . .	95
3.6. Виды титрования, применяемые в титриметрическом анализе. . . . .	96
3.7. Методы установления конечной точки титрования . . . . .	99
3.8. Кислотно-основное титрование (метод нейтрализации) . . . . .	100
3.8.1. Сущность метода. . . . .	100
3.8.2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования . . . . .	103
3.8.3. Кривые кислотно-основного титрования . . . . .	120
3.8.4. Влияние различных факторов на скачок титрования . . . . .	143
3.8.5. Ошибки кислотно-основного титрования . . . . .	145

3.8.6. Применение методов кислотно-основного титрования . . . . .	152
3.9. Примеры и задачи к главе 3 . . . . .	155
3.9.1. Примеры . . . . .	155
3.9.2. Задачи . . . . .	163
<b>Глава 4. Окислительно-восстановительное титрование . . . . .</b>	<b>166</b>
4.1. Сущность метода . . . . .	166
4.2. Классификация редокс-методов. . . . .	167
4.3. Условия проведения окислительно-восстановительного титрования . . . . .	168
4.4. Виды окислительно-восстановительного титрования . . . . .	169
4.5. Индикаторы окислительно-восстановительного титрования . . . . .	172
4.6. Кривые окислительно-восстановительного титрования . . . . .	177
4.7. Индикаторные ошибки окислительно-восстановительного титрования . . . . .	187
4.8. Перманганатометрическое титрование . . . . .	191
4.9. Дихроматометрическое титрование. . . . .	199
4.10. Йодиметрия, йодометрия . . . . .	202
4.10.1. Йодиметрия . . . . .	202
4.10.2. Йодометрия . . . . .	209
4.11. Хлорйодиметрия . . . . .	213
4.12. Йодатометрия . . . . .	219
4.13. Броматометрия . . . . .	222
4.14. Бромометрия . . . . .	226
4.15. Нитритометрия. . . . .	230
4.16. Цериметрия . . . . .	236
4.17. Примеры и задачи к главе 4. . . . .	240
4.17.1. Примеры. . . . .	240
4.17.2. Задачи. . . . .	245
<b>Глава 5. Комплексиметрическое титрование . . . . .</b>	<b>249</b>
5.1. Сущность метода . . . . .	249
5.2. Требования, предъявляемые к реакциям в комплексиметрии . . . . .	250
5.3. Классификация методов комплексиметрии . . . . .	251
5.4. Комплексонометрия . . . . .	252
5.4.1. Комплексоны . . . . .	252

5.4.2. Равновесия в водных растворах ЭДТУК . . . . .	253
5.4.3. Состав и устойчивость комплексонов металлов. . . . .	257
5.4.4. Титранты метода . . . . .	258
5.4.5. Индикаторы комплексонометрии. . . . .	260
5.4.6. Виды комплексонометрического титрования . . . . .	271
5.4.7. Кривые комплексонометрического титрования. . . . .	278
5.4.8. Индикаторные ошибки комплексонометрического титрования. . . . .	282
5.4.9. Применение комплексонометрии . . . . .	283
5.5. Меркуриметрия . . . . .	284
5.6. Примеры и задачи к главе 5 . . . . .	286
5.6.1. Примеры . . . . .	286
5.6.2. Задачи . . . . .	289
<b>Глава 6. Осадительное титрование . . . . .</b>	<b>291</b>
6.1. Сущность метода . . . . .	291
6.2. Требования, предъявляемые к реакциям в методе осадительного титрования. . . . .	292
6.3. Классификация методов осадительного титрования . . . . .	293
6.4. Способы (виды) проведения осадительного титрования . . . . .	293
6.5. Кривые осадительного титрования . . . . .	294
6.6. Индикаторы метода осадительного титрования. . . . .	299
6.7. Аргентометрия . . . . .	305
6.8. Тиоцианатометрия. . . . .	309
6.9. Меркурометрия. . . . .	310
6.10. Гексацианоферратометрия. . . . .	312
6.11. Сульфатометрия . . . . .	314
6.12. Индикаторные ошибки осадительного титрования . . . . .	315
6.13. Примеры и задачи к главе 6 . . . . .	317
6.13.1. Примеры . . . . .	317
6.13.2. Задачи . . . . .	319
<b>Глава 7. Титрование (кислотно-основное) в неводных средах. . . . .</b>	<b>322</b>
7.1. Ограничение возможностей методов титрования в водных растворах . . . . .	322
7.2. Сущность метода кислотно-основного титрования в неводных средах. . . . .	323
7.3. Растворители, применяемые в неводном кислотно-основном титровании. . . . .	324

7.4. Полнота протекания кислотно-основных реакций в неводных растворителях . . . . .	332
7.5. Титранты метода. . . . .	336
7.6. Определение конца титрования . . . . .	341
7.7. Применение кислотно-основного титрования в неводных средах. . . . .	344
7.8. Примеры и задачи к главе 7 . . . . .	348
7.8.1. Примеры . . . . .	348
7.8.2. Задачи . . . . .	352
<b>II. Инструментальные (физические и физико-химические) методы анализа . . . . .</b>	<b>357</b>
<b>Общая характеристика инструментальных (физических и физико-химических) методов анализа . . . . .</b>	<b>357</b>
<b>Глава 8. Оптические методы анализа. . . . .</b>	<b>359</b>
8.1. Классификация оптических методов анализа. . . . .	359
8.2. Молекулярный спектральный анализ в УВИ области спектра (применение в количественном анализе) . . . . .	361
8.2.1. Цвет и спектр . . . . .	361
8.2.2. Основной закон светопоглощения (основной закон фотометрии) . . . . .	364
8.2.3. Понятие о происхождении электронных спектров поглощения . . . . .	375
8.2.4. Методы абсорбционного анализа . . . . .	390
8.2.5. Количественный фотометрический анализ . . . . .	399
8.2.6. Дифференциальный фотометрический анализ. Понятие о производной спектрофотометрии . . . . .	404
8.2.7. Чувствительность и погрешности фотометрического анализа. . . . .	411
8.2.8. Экстракционно-фотометрический анализ . . . . .	415
8.2.9. Понятие о фотометрическом титровании . . . . .	419
8.3. Люминесцентный анализ. . . . .	421
8.3.1. Классификация различных видов люминесценции . . . . .	421
8.3.2. Флуоресцентный анализ (флуориметрия). . . . .	422
8.4. Применение других оптических методов в количественном анализе . . . . .	436
8.5. Примеры и задачи к главе 8 . . . . .	450
8.5.1. Примеры . . . . .	450
8.5.2. Задачи . . . . .	466

<b>Глава 9. Применение некоторых методов хроматографии в количественном анализе</b> . . . . .	475
9.1. Ионообменная хроматография . . . . .	475
9.1.1. Сущность метода . . . . .	475
9.1.2. Иониты . . . . .	477
9.1.3. Ионообменное равновесие . . . . .	479
9.1.4. Методы ионообменной хроматографии . . . . .	482
9.1.5. Применение ионообменной хроматографии . . . . .	485
9.1.6. Понятие об ионной, ион-парной и лигандообменной хроматографии . . . . .	488
9.2. Газовая хроматография . . . . .	489
9.2.1. Сущность метода . . . . .	489
9.2.2. Понятие о теории метода . . . . .	491
9.2.3. Практика метода . . . . .	497
9.2.4. Методы обработки хроматограмм . . . . .	502
9.2.5. Комбинированные методы анализа. Понятие о хромато-масс-спектрометрии . . . . .	506
9.2.6. Применение газожидкостной хроматографии . . . . .	508
9.3. Высокоэффективная жидкостная хроматография . . . . .	510
9.4. Примеры и задачи к главе 9 . . . . .	514
9.4.1. Примеры . . . . .	514
9.4.2. Задачи . . . . .	522
<b>Глава 10. Электрохимические методы анализа</b> . . . . .	527
10.1. Общие понятия. Классификация электрохимических методов анализа . . . . .	527
10.2. Потенциометрический анализ (потенциометрия) . . . . .	528
10.2.1. Принцип метода . . . . .	528
10.2.2. Прямая потенциометрия . . . . .	534
10.2.3. Потенциометрическое титрование . . . . .	536
10.3. Кондуктометрический анализ (кондуктометрия) . . . . .	540
10.3.1. Принцип метода. Основные понятия . . . . .	540
10.3.2. Прямая кондуктометрия . . . . .	545
10.3.3. Кондуктометрическое титрование . . . . .	547
10.4. Полярографический анализ (полярография, прямая вольтамперометрия) . . . . .	550
10.4.1. Сущность метода . . . . .	550
10.4.2. Количественный полярографический анализ . . . . .	557
10.4.3. Применение полярографии . . . . .	559

10.5. Амперометрическое титрование . . . . .	561
10.6. Кулонометрический анализ (кулонометрия) . . . . .	567
10.6.1. Принципы метода . . . . .	567
10.6.2. Прямая кулонометрия . . . . .	568
10.6.3. Кулонометрическое титрование . . . . .	573
10.7. Примеры и задачи к гл. 10 . . . . .	581
10.7.1. Примеры . . . . .	581
10.7.2. Задачи. . . . .	600
<b>Заключение</b> . . . . .	606
<b>Список литературы</b> . . . . .	609
Основная. . . . .	609
Дополнительная . . . . .	609
Общая . . . . .	609
Специализированная. . . . .	610
<b>Приложение</b> . . . . .	611
Примерная программа по аналитической химии с курсом инструментальных методов анализа для студентов фармацевтических вузов (факультетов) . . . . .	611
Введение . . . . .	611
Общие теоретические основы аналитической химии (аналитики) . . . . .	612
Качественный анализ . . . . .	615
Количественный анализ . . . . .	616
Инструментальные (физико-химические) методы анализа .	622
Элективы (курсы по выбору) . . . . .	625
Электив 1. Применение комплексных соединений в аналитической химии . . . . .	625
Электив 2. Методы ИК спектроскопии в аналитической химии . . . . .	626
Электив 3. Радиометрическое титрование . . . . .	626
Электив 4. Кинетические методы анализа . . . . .	626
Примерный перечень рекомендуемых лабораторных работ, тест-контроля, контрольных работ . . . . .	627
3 Семестр (осенний), 19 учебных недель . . . . .	627
4 Семестр (весенний), 18 учебных недель . . . . .	628
Элементы сквозной программы. . . . .	629
Рекомендуемая литература . . . . .	633
Основная. . . . .	633
Дополнительная . . . . .	633

---

Справочное приложение . . . . .	635
1. Международная система единиц — система интернациональная (СИ) . . . . .	635
2. Некоторые важнейшие физические постоянные . . . . .	642
3. Относительные атомные массы . . . . .	643
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>647</b>
<b>Именной указатель . . . . .</b>	<b>654</b>