

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет**

О. А. Кузнечиков

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЦЕНКИ
СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ НЕДВИЖИМОСТИ**

Учебное пособие

Волгоград. ВолгГАСУ. 2014



**© Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный
архитектурно-строительный университет», 2014**

УДК [332.81+544](075.8)
ББК 65.9(2)223я73+24.5 я73
К891

Р е ц е н з е н т ы:

кандидат технических наук *В. Н. Прокшиц*, доцент кафедры химии и методики преподавания химии Волгоградского государственного социально-педагогического университета; кандидат химических наук *Ж. Н. Малышева*, доцент кафедры аналитической, физической химии и физикохимии полимеров Волгоградского государственного технического университета

*Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Кузнечиков, О. А.

К891 Физико-химические основы оценки состояния объектов недвижимости [Электронный ресурс] : учебное пособие / О. А. Кузнечиков ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Волгогр. гос. архит.-строит. ун-т. — Электронные текстовые и графические данные (0,7 Мбайт). — Волгоград : ВолГАСУ, 2014. — Учебное электронное издание сетевого распространения. — Систем. требования: PC 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0. — Официальный сайт Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Режим доступа: <http://www.vgasu.ru/publishing/on-line/> — Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-98276-691-5

Посвящено рассмотрению основных принципов оценки состояния недвижимости с позиций общих требований к созданию необходимых условий для проживания и производственной деятельности. Рассмотрены физические и химические законы, являющиеся базой для объективной стандартизованной оценки состояния объектов недвижимости. Значительное место уделено теоретическим основам и практическому осуществлению физико-химических методов анализа. Рассмотрены титриметрический, хроматографический, термogravиметрический методы анализа.

Для студентов направления 270800.62 «Строительство» профиля «Экспертиза и управление недвижимостью» всех форм обучения.

Для удобства работы с изданием рекомендуется пользоваться функцией Bookmarks (Закладки) в боковом меню программы Adobe Reader.

**УДК [332.81+544](075.8)
ББК 65.9(2)223я73+24.5 я73**

ISBN 978-5-98276-691-5



© Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет», 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные принципы оценки состояния объектов недвижимости	4
2. Материаловедческая характеристика используемых материалов	5
3. Аналитическая химия и методы химического анализа	6
3.1. Аналитическая химия как научная дисциплина	6
3.2. Последовательность проведения химического анализа	7
3.3. Классификация методов химического анализа	7
4. Качественный анализ катионов и анионов в водных растворах	9
5. Титриметрический метод	10
5.1. Общие сведения	10
5.2. Методы титриметрического анализа	10
5.3. Закон эквивалентности как основа титриметрических расчетов	11
6. Кислотно-основное титрование	13
7. Сведения об окислительно-восстановительном титровании. Потенциометрическое титрование	16
8. Сведения об осадительном и комплексонометрическом методах титрования	20
9. Хроматографический метод анализа	22
9.1. Принцип хроматографического метода	22
9.2. Классификация хроматографических методов	23
9.3. Жидкостно-адсорбционная хроматография на колонке	24
9.4. Газовая и газожидкостная хроматография	25
9.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография	27
9.6. Тонкослойная хроматография	28
9.7. Бумажная хроматография	29
10. Термогравиметрический и термический методы анализа	30
10.1. Термогравиметрический анализ	30
10.2. Дифференциальная термогравиметрия	32
10.3. Дифференциальный термический анализ	33
Список рекомендуемой литературы	35

1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ОЦЕНКИ СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ НЕДВИЖИМОСТИ

Вопросы оценки состояния объектов недвижимости должны рассматриваться с позиций комплексных требований по созданию комфортной среды обитания и жизнедеятельности. В связи с этим преобладают два основных вида экспертизы объектов недвижимости (ОН):

натурные обследования строительных конструкций зданий и сооружений для создания проекта их реконструкции;

обследование состояния зданий с целью определения их цены.

Итогом натурного технического обследования зданий и сооружений является техническое заключение с оценкой остаточного ресурса конструкций и их соответствия техническим нормативам. В выводах о возможности использования обследованных конструкций в подлежащем реконструкции или капитальному ремонту здании приводятся необходимые сведения и перечень мероприятий на стадии технических решений.

Оценка, полученная в результате обследования состояния ОН для определения его стоимости, зависит от технического состояния здания. Дефекты и повреждения конструкций устанавливаются визуально или с помощью инструментальных измерений и расчетов, а также с помощью физико-химических методов исследования состава и стойкости материалов, используемых в строительстве (фотоэлектроколориметрия, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ и др.). На основе полученных данных определяется степень повреждения конструкций ОН, а затем по таблицам ВСН 53—86 «Правил оценки физического износа жилых зданий» устанавливается степень физического износа конструкций. В качестве примера (табл. 1) представлена одна из 71 таблиц, приведенных в ВСН 53—86. Все остальные таблицы построены аналогичным образом. По перечню последовательно усиливающихся дефектов выбирается соответствующая степень износа — от 0...5 % до 70 % или 80 %.

Фундаменты столбчатые каменные с кирпичным цоколем (цит. по ВСН 53—86)

Признаки износа	Количественная оценка	Физический износ, %	Примерный состав работ
Мелкие повреждения цокольной части — трещины, местные выбоины	Повреждения на площади до 5 %	0...20	Расшивка трещин, заделка выбоин
Трещины, сколы, выпадение отдельных камней в надземной части цоколя и фундаментных столбов	То же до 25 %	21...40	Заделка трещин, ремонт кладки цоколя и надземной части фундаментных столбов
Перекосы, вспучивание цоколя, трещины в цоколе; трещины, сколы и выпадение камней в надземной части столбов	Ширина трещин до 5 мм. Выпучивание цоколя до 1/3 его толщины	41...60	Замена цоколя, ремонт верхней части фундаментных столбов
Искривление горизонтальных линий стен, осадка отдельных участков, перекосы оконных и дверных проемов, полное разрушение цоколя, нарушение монолитности кладки столбов	—	61...80	Полная замена фундамента и цоколя с вывешиванием стен

2. МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Любая конструкция воспринимает те или иные нагрузки и подвергается воздействию окружающей среды. Нагрузки вызывают деформации и внутренние напряжения в материале, поэтому проектирование зданий и сооружений требует точных характеристик прочностных и деформационных свойств применяемых материалов, т. е. их механических свойств. Кроме прочности, строительные материалы должны обладать стойкостью, т. е. способностью сопротивляться физическим и химическим воздействиям среды: воздуху и содержащимся в нем паров и газов, колебаниям температуры и влажности, совместному действию воды и мороза при многократном замораживании и оттаивании.

Исходя из условий работы материала в здании или сооружении строительные материалы делят по назначению на две группы.

Первую группу составляют *материалы универсального типа*, пригодные для несущих конструкций: природные каменные материалы, искусственные каменные материалы, получаемые на основе вяжущих веществ без обжига (бетоны, строительные растворы), а также с использованием термического воздействия (кирпич, керамика, стекло, ситаллы); к этой же группе необходимо отнести металлы, конструкционные пластмассы, лесные материалы и др.

Вторая группа объединяет *строительные материалы специального назначения*, необходимые для защиты конструкций от вредных влияний окружающей среды, а также для повышения эксплуатационных свойств зданий и создания комфорта. Это теплоизоляционные, акустические, гидроизоляционные, кровельные и герметизирующие, отделочные, антикоррозионные и другие материалы.

Внутреннее строение веществ, входящих в состав строительного материала, определяет их важные физические свойства — механическую прочность, твердость и др. Так, например, вещества строительных материалов с ковалентными химическими связями, как правило, обладают очень высокой механической прочностью и твердостью; вещества с ионными связями отличает хрупкость и стойкость к термическим воздействиям.

Строительный материал характеризуется также химическим, минералогическим и фазовым составом.

Химический состав строительных материалов позволяет судить о ряде свойств материала: его стойкости в окружающей среде — коррозионной стойкости, водостойкости, огнестойкости; механических и других технических характеристиках.

Минералогический состав показывает, какие минералы и в каком количестве содержатся в вяжущем веществе или каменном материале. Например, в портландцементе содержание трехкальциевого силиката $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ составляет 45...60 %, при этом с увеличением его количества ускоряется гидратационное твердение, повышается прочность цементного камня.

Фазовый состав материала и *фазовые переходы воды*, находящейся в его порах, оказывают влияние на все свойства и поведение материала при эксплуатации.

Таким образом, для объективной и точной характеристики состояния ОН необходимо использовать методы, позволяющие выяснить химический состав материалов, из которых состоят конструкции ОН. Такие возможности предоставляют физико-химические методы контроля, являющиеся приложением к практическим задачам аналитической химии.

3. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

3.1. Аналитическая химия как научная дисциплина

Аналитическая химия — один из разделов химии. Это наука, изучающая свойства и процессы превращения веществ с целью установления их химического состава.

Аналитическая химия тесно связана с различными областями науки и производства. Химический анализ применяют для контроля качества сырья, полуфабрикатов, готовой продукции, состава промышленных выбросов, для оценки состояния природных объектов.

3.2. Последовательность проведения химического анализа

Существует определенная последовательность действий при проведении химического анализа. Химический анализ сложных материалов в большинстве случаев включает следующие этапы:

1. Отбор пробы для анализа. Ее средний состав должен соответствовать среднему составу всей партии анализируемого объекта. Поэтому лабораторную пробу готовят по специальным правилам: производят отбор из различных мест объекта, измельчают и перемешивают материал.

2. Разложение пробы и переводение ее в раствор. Неорганические материалы растворяют в воде, при необходимости действуют разбавленными или концентрированными кислотами, щелочами. Если вещество нерастворимо, его сплавляют с твердой щелочью или смесью карбонатов калия и натрия, а продукт взаимодействия затем растворяют в воде.

3. Проведение химической реакции (если необходимо).

4. Измерение какого-либо физического параметра продукта реакции, реагента или самого определяемого вещества. На основе измерения судят о количестве или о содержании определяемого компонента в анализируемом материале.

3.3. Классификация методов химического анализа

Все методы анализа можно классифицировать по различным признакам.

По задачам различают методы качественного и количественного анализа.

Задача качественного анализа — обнаружить, какие именно элементы или их соединения входят в состав анализируемого материала. Качественный анализ обычно предшествует количественному.

Задача количественного анализа — определить количество одного или нескольких компонентов пробы (содержание в процентах или абсолютное количество, т. е. массу компонента, содержащегося в пробе). Результаты анализа дают возможность установить химические формулы исследуемых соединений.

Такое деление условно и сохраняется по традиции. Всякий качественный анализ имеет предел обнаружения, если вещество не обнаружено, это не означает, что оно отсутствует: возможно, что его количество меньше величины, определяемой использованным методом. Наоборот, значение величины, полученное в результате количественного анализа, сообщает о присутствии определенного компонента.

По определяемому компоненту различают элементный молекулярный и функциональный анализы.

Элементный анализ направлен на установление наличия и содержания отдельных химических элементов в данном веществе.

Молекулярный (вещественный) анализ предполагает установление наличия и содержания молекул различных веществ (соединений) в материале.

Например, в атмосфере определяют количество CO , CO_2 , N_2 , O_2 и др.; определяют содержание гидроокиси натрия и карбоната натрия в смеси этих веществ.

Функциональный анализ направлен на установление наличия и содержания функциональных групп в молекулах органических соединений, например амино- ($-\text{NH}_2$), нитро- ($-\text{NO}_2$), гидрокси- ($-\text{OH}$), карбоксильных ($-\text{COOH}$) и других групп.

По осуществляемым процессам и способу фиксирования их результатов различают химические, физико-химические и физические методы.

В *химических методах* пробу подвергают сначала действию какого-либо реагента, т. е. проводят определенную химическую реакцию, и только после этого наблюдают и измеряют физическое свойство, как правило, визуально, без использования приборов (например, наблюдая изменение цвета или выпадение осадка), или измеряют массу осадка, причем в качестве средств измерения используются только весы и приспособления (стеклянные сосуды) для измерения жидкости. Именно методы этой группы заложили основы аналитической химии, поэтому их называют также *классическими*.

К группе химических относятся два метода. *Титриметрический метод* будет подробно описываться далее (п. 5—9, также см. [4]).

Гравиметрический метод основан на переводе определяемого компонента в осадок и точном измерении массы этого осадка. Навеску анализируемого вещества каким-либо способом переводят в растворенное состояние, затем определяемый элемент осаждают в виде малорастворимого соединения, выпавший осадок отфильтровывают, промывают, высушивают, иногда прокаливают и точно взвешивают. По массе осадка и его формуле рассчитывают количество определяемого элемента в анализируемой пробе и, если стоит такая задача, рассчитывают массовую долю. Гравиметрический метод дает очень точные результаты, но весьма трудоемок.

Физико-химические методы направлены на измерение с помощью приборов какого-либо физического свойства системы (например, электропроводности, плотности, интенсивности окраски, интенсивности радиоактивного излучения, массы, объема, электрического потенциала), на основании чего делается вывод о количестве данного элемента или его соединений. Довольно часто в физико-химических методах химические реакции играют только вспомогательную роль, а иногда совсем не проводятся. Методы этой группы предполагают использование сложных приборов, поэтому их называют также *инструментальными*.

При обращении к *физическим методам* анализа не прибегают к химическим реакциям, а изучают физические свойства вещества с помощью приборов. К физическим методам относят спектральный анализ, люминесцентный, рентгеноструктурный и др.

4. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ КАТИОНОВ И АНИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

В настоящее время классический качественный анализ катионов и анионов практически не применяется в серийных определениях, так как за последние полвека разработаны быстрые и чувствительные инструментальные методы обнаружения различных элементов. Однако сведения об этом методе позволяют понять правила подхода к анализу объектов, которые исследуются впервые.

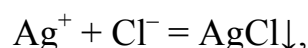
Качественный химический анализ вещества проводят в основном двумя способами — «сухим» и «мокрым».

При «сухом» методе вещество анализируют, не растворяя его. Самый известный метод — испытание образца на окрашивание пламени. Некоторые элементы, образующие летучие соединения, окрашивают пламя в характерный для них цвет (например, барий — в желто-зеленый, натрий — в желтый). Излучение, соответствующее характерной окраске, может быть зарегистрировано приборами, при этом определяется его длина волны и интенсивность (с помощью спектроскопических методов анализа).

При «мокрым» методе вещество предварительно переводят в раствор (см. п. 3.2). Затем проводят аналитические реакции, вводя в пробирку с исследуемым раствором определенные реагенты, которые дают с открываемым ионом характерный продукт взаимодействия, например осадок определенного цвета и вида, окрашенное растворимое соединение, выделяющийся газ.

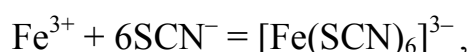
Вот некоторые из наиболее известных и типичных реакций:

обнаружение ионов серебра (или, наоборот, примеси хлорид-ионов):



выпадает белый творожистый осадок;

взаимодействие ионов трехвалентного железа с роданид-ионом:



полученный комплекс окрашивает раствор в кроваво-красный цвет;

обнаружение карбонатов:



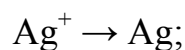
выделяется газ без цвета и запаха, не поддерживающий горения.

Важной характеристикой используемых реакций является их **чувствительность** — минимальная концентрация определяемого иона, при которой он еще может быть открыт. Чем она меньше, тем чувствительность выше.

Существуют качественные реакции в органической химии. Самые известные среди них следующие:

обесцвечивание раствора перманганата калия свидетельствует о наличии в органическом соединении реакционноспособных двойных и тройных связей;

альдегиды восстанавливают ионы серебра до металлического состояния (реакция «серебряного зеркала»):



если в молекуле вещества есть бензольное кольцо, то при попадании на него азотной кислоты происходит реакция нитрования, и появляется характерная ярко-желтая окраска.

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

5.1. Общие сведения

Титриметрический метод количественного анализа основан на точном измерении объемов растворов реагирующих веществ, концентрация одного из которых точно известна. Процесс постепенного прибавления одного раствора к определенному объему другого раствора называется **титрованием**. Титрование прекращают, когда вещество в титруемом растворе расходуется полностью в результате происходящей реакции. Этот момент называется **точкой эквивалентности** и соответствует тому, что количество вещества (число моль) в добавленном растворе (титранте) становится эквивалентным количеству вещества, содержавшемуся в титруемом растворе (согласно уравнению реакции). По соотношению объемов растворов судят о концентрации раствора, взятого на анализ.

Растворы с точно установленной концентрацией называются **стандартными растворами**. Часто используют термин «титрованные растворы», так как для всех растворов, используемых в титриметрии, значение концентрации всегда можно установить путем титрования другим подходящим стандартным раствором. Их также называют **рабочими растворами**.

Реакции, используемые в титриметрическом анализе, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) протекать строго в соответствии с уравнением реакции;
- 2) идти с достаточно высокой скоростью без проявления обратной реакции и побочных реакций;
- 3) должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности (по изменению окраски раствора, выпадению осадка, изменению какого-либо физического свойства).

5.2. Методы титриметрического анализа

В зависимости от типа химической реакции, протекающей при титровании, методы титриметрического анализа делятся на четыре группы:

- 1) *метод кислотно-основного титрования* или *нейтрализации*, основанный на реакции между кислотными и основными реагентами;
- 2) *метод осаждения*, основанный на реакциях образования малорастворимых соединений;

3) *метод комплексообразования*, основанный на реакциях образования малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул;

4) *метод окисления-восстановления*, основанный на взаимодействии между окислителем и восстановителем.

В зависимости от способа фиксирования точки эквивалентности выделяют: *титрование с визуальным фиксированием конца титрования* (по окраске или осадку), в том числе *индикаторное титрование*, когда в раствор добавляются **индикаторы** — вещества, меняющие окраску в момент достижения точки эквивалентности;

потенциометрическое титрование, когда используется электрод, потенциал которого зависит от концентрации одного из веществ, реагирующих или образующихся в ходе реакции;

амперометрическое титрование, при проведении которого титруемый раствор помещают в электролизер и наблюдают изменение силы тока, которая, в свою очередь, зависит от концентрации определяемого вещества или титрующего реагента в растворе;

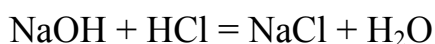
кондуктометрическое титрование, основанное на изменении электрической проводимости раствора в процессе титрования;

оптические методы, основанные на изменении величины светопоглощения раствора в процессе титрования.

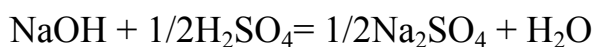
5.3. Закон эквивалентности как основа титриметрических расчетов

Расчеты в титриметрии основаны на законе эквивалентов, который может быть сформулирован следующим образом: массы веществ, вступающих в реакцию, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

Например, в реакции нейтрализации



реагируют без остатка 1 моль щелочи и 1 моль кислоты. Но при взаимодействии гидроксида натрия с серной кислотой



на нейтрализацию 1 моля щелочи достаточно 1/2 моля серной кислоты. Принято считать, что 1 моль HCl (как и 1 моль NaOH) представляет собой один химический эквивалент. В то же время 1/2 моля серной кислоты также представляет один химический эквивалент. Отсюда следует, что соотношение, при котором вещества прореагируют друг с другом без остатка, надо вычислять не по числу молей этих веществ, а по числу их молей эквивалентов.

Понятие химического эквивалента позволяет учесть, что одна молекула вещества в реакции может быть равноценна двум, трем и даже большему числу молекул другого вещества. **Химическим эквивалентом вещества** называется такое количество (число моль) или масса этого вещества, которая в химических реакциях эквивалентна (т. е. присоединяет, замещает, выделяет) 1 моль (или 1 г) ионов водорода H^+ или атомарного водорода H. Для кислот

и оснований величина молярной массы химического эквивалента $M_{\text{ЭКВ}}$, г/моль экв, рассчитывается из молярной массы M с учетом числа ионов водорода, отщепляемых молекулой кислоты, или числа гидроксид-ионов, отщепляемых молекулой основания при диссоциации:

$$M_{\text{ЭКВ. КИСЛ}} = \frac{M_{\text{КИСЛ}}}{n_{\text{H}^+}}; \quad M_{\text{ЭКВ. ОСН}} = \frac{M_{\text{ОСН}}}{n_{\text{OH}^-}}.$$

Таким образом показывают, какая масса из общей массы моля вещества эквивалентна в реакции одному молю однозарядных ионов. Аналогично при нахождении молярной массы химического эквивалента отдельного иона молярную (или атомную) массу иона делят на его заряд z , вычисляя, какая масса приходится на единичный заряд:

$$M_{\text{ЭКВ. ИОНА}} = \frac{M_{\text{ИОНА}}}{z}.$$

Для выражения содержания веществ в растворах, используемых в титриметрии, удобно использовать концентрацию (см. [2], раздел «Способы выражения концентраций растворов»), показывающую, сколько молей эквивалента вещества находится в единице объема (одном литре) раствора. Это так называемая **молярная концентрация эквивалента** $C_{\text{Н}}$, моль экв/л. Ранее для обозначения этой концентрации использовался термин «нормальная концентрация», мг-экв/л, который в настоящее время исключен из нормативных документов (ГОСТ, методик и т. п.). Однако он продолжает широко употребляться в практической работе. Так, характеризуя значение $C_{\text{Н}}$, по-прежнему говорят, что раствор имеет определенную нормальность. Например, раствор с концентрацией 2 моль экв/л называют двунормальным, 1 моль экв/л — нормальным, 0,1 моль экв/л — децинормальным и обозначают 2 н., 1 н., 0,1 н. соответственно.

Аналогично тому, как для некоторой массы m вещества по его молярной массе вычисляют количество вещества n :

$$n = \frac{m}{M},$$

число молей эквивалента вещества $n_{\text{ЭКВ}}$, содержащееся в определенной массе m вещества, рассчитывают по значению молярной массы химического эквивалента этого вещества:

$$n_{\text{ЭКВ}} = \frac{m}{M_{\text{ЭКВ}}}. \quad (1)$$

Молярная концентрация эквивалента, моль экв/л, показывает число молей эквивалента вещества $n_{\text{ЭКВ}}$ в единице объема (как правило, 1 л) раствора:

$$C_{\text{Н}} = \frac{n_{\text{ЭКВ}}}{V}, \quad (2)$$

где V — объем раствора, л.

С учетом формулы (1) формула (2) преобразуется следующим образом:

$$C_{\text{H}} = \frac{m}{M_{\text{экв}} V}, \quad (3)$$

где m и $M_{\text{экв}}$ — масса растворенного вещества, г, и молярная масса его химического эквивалента соответственно.

В момент достижения точки эквивалентности при титровании взаимодействующие вещества реагируют между собой без остатка, т. е. число молей эквивалента одного вещества равно числу молей эквивалента другого вещества:

$$n_{\text{экв } 1} = n_{\text{экв } 2}.$$

Выразив из формулы (2) значение количества эквивалента (поскольку при расчетах в титриметрии используется только нормальная концентрация, то индекс в ее обозначении обычно опускается), получают основное расчетное уравнение титриметрического анализа:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2,$$

из которого следует формула для расчета концентрации анализируемого раствора:

$$C_x = \frac{C_{\text{станд}} V_{\text{станд}}}{V_x}, \quad (4)$$

где $C_{\text{станд}}$ и $V_{\text{станд}}$ — концентрация, моль/л, и объем стандартного раствора, мл, соответственно; V_x — объем анализируемого раствора, мл.

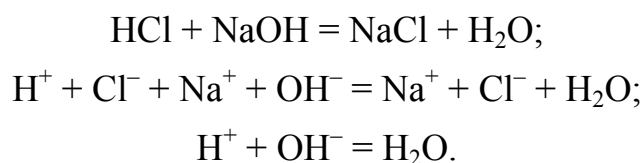
6. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Метод кислотно-основного титрования основан на реакции образования чрезвычайно слабого электролита — воды. Эта реакция происходит в результате взаимодействия оснований с кислотами или кислыми солями. Также используются реакции гидролизующихся солей, когда с участием гидроксид-ионов или ионов водорода образуется не вода, а другие слабые электролиты (подобные реакции будут рассмотрены далее).

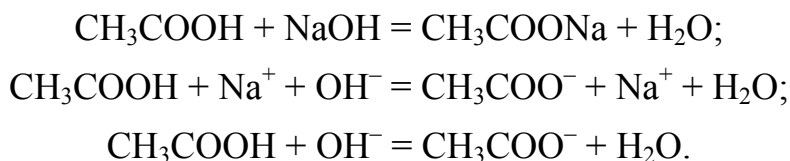
Метод нейтрализации применяется для определения содержания в растворах кислот, оснований, кислых солей и гидролизующихся солей (основные соли этим методом не определяются, так как они плохо растворимы в воде и склонны давать коллоидные растворы). В качестве стандартных могут использоваться растворы как сильных, так и слабых электролитов, но в качестве титранта следует брать только растворы сильных электролитов: щелочей (сильных водорастворимых оснований — NaOH, KOH) и сильных кислот (H_2SO_4 , HCl). Каждый из этих случаев можно проиллюстрировать следующими реакциями.

1. С помощью рабочих растворов щелочей можно определить содержание в растворах сильных кислот, слабых кислот, кислых солей, солей, образованных слабым основанием и сильной кислотой.

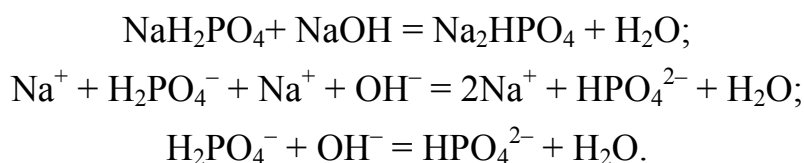
1.1. Титрование сильной кислоты:



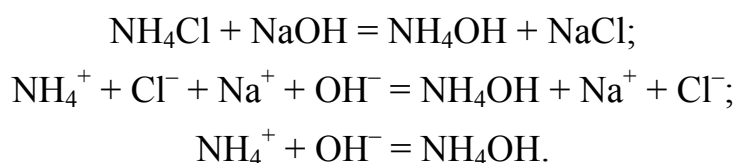
1.2. Титрование слабой кислоты:



1.3. Титрование кислой соли:



1.4. Титрование гидролизующейся соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой:

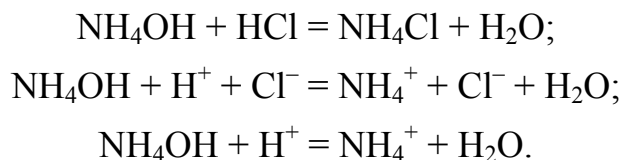


2. С помощью рабочих растворов кислот можно определить содержание в растворах сильных оснований, слабых оснований, солей, образованных слабой кислотой и сильным основанием.

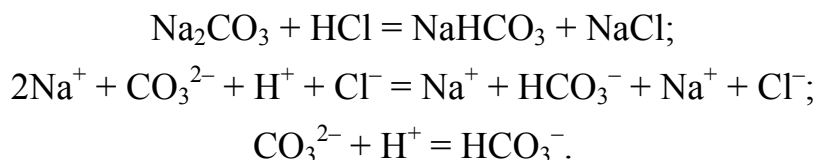
2.1. Титрование сильного основания (уравнение реакции такое же, как для случая 1.1):



2.2. Титрование слабого основания:

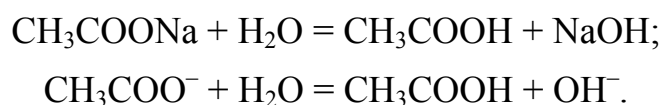


2.3. Титрование гидролизующейся соли, образованной слабой кислотой и сильным основанием:

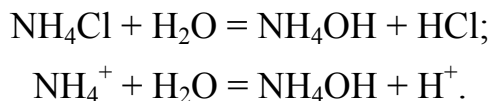


При взаимодействии кислот и оснований продуктами реакции являются только соль и вода, а исходные вещества в полученном растворе в момент достижения точки эквивалентности отсутствуют. Однако среда в растворе является нейтральной только в случаях, когда взаимодействуют сильная кислота и сильное основание, так как образующаяся при этом соль (например, NaCl) не подвергается гидролизу. Таким образом, в точке эквивалентности $pH = 7$ только при титровании сильной кислоты сильным основанием (случай 1.1) и титровании сильного основания сильной кислотой (случай 2.1).

При титровании слабой кислоты сильным основанием (случай 1.2) в момент достижения точки эквивалентности в титруемом растворе присутствует соль, образованная слабой кислотой и сильным основанием, а значит, происходит гидролиз, в результате которого образуются свободные гидроксид-ионы, и раствор приобретает щелочную реакцию, $pH > 7$:



При титровании слабого основания сильной кислотой (случай 2.2) в точке эквивалентности присутствует соль, образованная слабым основанием и сильной кислотой, при этом происходит гидролиз, в результате которого образуются свободные ионы водорода, и раствор приобретает кислую реакцию, $pH < 7$:



Примечание. Используя такую характеристику электролита, как константа диссоциации, можно рассчитать точные значения pH в точке эквивалентности для вышеприведенных случаев титрования слабых электролитов: при титровании уксусной кислоты $pH = 8,89$ и при титровании гидроксида натрия $pH = 5,13$.

То обстоятельство, что среда в растворе в момент окончания процесса нейтрализации на самом деле не всегда является нейтральной, приходится учитывать при выборе индикатора. Применяют такой индикатор, у которого изменение окраски происходит при значении pH , равном или как можно более близком к pH в точке эквивалентности в каждом случае.

Реакция нейтрализации не сопровождается видимыми изменениями, например изменением окраски раствора, поэтому для фиксирования точки эквивалентности к титруемому раствору прибавляют **индикатор** — вещество, окраска которого меняется в зависимости от значения pH , т. е. от концентрации ионов водорода в растворе. Согласно ионной теории индикаторов, индикаторы, применяемые в методе нейтрализации, — это такие слабые органические кислоты или основания, у которых окраска недиссоциированных молекул отличается от окраски образующихся при диссоциации ионов.

Главными характеристиками индикатора являются интервал перехода окраски и показатель титрования. **Интервалом перехода окраски индикатора** называется интервал значений pH , в пределах которого индикатор ме-

няет свою окраску. **Показатель титрования** pT — такое значение pH , при котором происходит наиболее резкое изменение окраски индикатора. Величина pT находится приблизительно в середине интервала перехода окраски. Большинство индикаторов меняют свою окраску совсем не при переходе через нейтральную среду, и с этим обстоятельством связан выбор индикатора. Характеристики некоторых часто используемых индикаторов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика индикаторов кислотно-основного титрования

Индикатор	Цвет раствора		Интервал перехода, единицы pH	Значение pT
	в кислой среде	в щелочной среде		
Метилоранжевый	Розовый	Желтый	3,1...4,4	4
Лакмус	Красный	Синий	5,0...8,0	7
Фенолфталеин	Бесцветный	Красно-фиолетовый	8,2...10,0	9

Таким образом, смена окраски метилоранжа происходит в кислой среде, тогда как и в нейтральной, и в щелочной средах этот индикатор сохраняет желтую окраску. Для лакмуса pT совпадает с нейтральной средой, но в аналитических измерениях он не используется, поскольку имеет слишком широкий интервал перехода. Фенолфталеин меняет свою окраску в щелочной среде, оставаясь бесцветным в кислой и нейтральной средах. Фенолфталеин является одноцветным индикатором (у него окрашена только одна форма, а другая бесцветна), метилоранж и лакмус — двуцветными (обе формы окрашены). Смешение окрасок обеих форм обуславливает оранжевую окраску метилоранжа и фиолетовую окраску лакмуса в пределах, указанных для каждого индикатора интервалов перехода.

7. СВЕДЕНИЯ ОБ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОМ ТИТРОВАНИИ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Как следует из названия, метод окислительно-восстановительного титрования основан на взаимодействии между веществом-окислителем и веществом-восстановителем. В большинстве случаев такие реакции не сопровождаются видимыми изменениями. Существуют окислительно-восстановительные реакции, в которых можно визуальным образом определить точку эквивалентности по изменению собственной окраски раствора (например, растворы иода, перманганата калия) или используя какой-либо специфический (т. е. подходящий только для данной реакции) индикатор. Но независимо от такой возможности точку эквивалентности можно зафиксировать, осуществляя *потенциометрическое титрование*, которое является одним из электрохимических методов анализа (более подробно будет рассмотрено далее).

Химические элементы, имеющие переменную степень окисления, могут быть количественно определены титриметрически с применением окислительно-восстановительной реакции. Следовательно, в качестве вещества рабочего раствора используют окислители или восстановители.

Потенциометрическое титрование является разновидностью *потенциометрического метода анализа*, который относится к группе *электрохимических методов анализа*. Потенциометрический анализ может быть реализован двумя способами — как прямая потенциометрия и как потенциометрическое титрование.

Потенциометрия в целом основана на измерении потенциала электрода, опущенного в исследуемый раствор, и нахождении зависимости между величиной потенциала и концентрацией определяемого иона. Поскольку непосредственно измерить потенциал электрода (разность потенциалов между электродом и раствором) нельзя, то экспериментально определяют электродвижущую силу гальванического элемента, составленного из двух электродов, которые погружены в один и тот же раствор (или в два различных по составу раствора, имеющих жидкостный контакт — так называемый элемент с переносом). ЭДС является разностью потенциалов этих электродов:

$$E = \varphi_1 - \varphi_2.$$

Электрод, потенциал которого зависит от концентрации определяемого иона в растворе, называется **индикаторным**. Для нахождения его потенциала составляют гальванический элемент, используя второй электрод, потенциал которого не зависит от концентрации определяемых ионов, — **электрод сравнения** ($\varphi_{\text{сравн}}$ является постоянной величиной и не зависит от состава раствора).

Потенциал электрода связан с концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, известным уравнением Нернста:

$$\varphi_{\text{Ox/Red}} = \varphi_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где φ^0 — стандартный потенциал системы; R — молярная газовая постоянная (ранее употребляемое название — универсальная газовая постоянная), 8,314 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К; z — число электронов, принимающих участие в электродной реакции; F — постоянная Фарадея, 96 485 Кл/моль; $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ — концентрации окисленной и восстановленной форм окислительно-восстановительной системы соответственно.

Если электрод металлический, то величина $[\text{Red}]$ является постоянной и учитывается в значении φ^0 , а уравнение после подстановки значений и перевода натурального логарифма в десятичный принимает вид

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{z+}].$$

Таким образом, потенциал электрода является функцией концентрации ионов металла в растворе (говорят, что это потенциалоопределяющие ионы). Аналогичная формула получается для водородного электрода, которую можно преобразовать, используя значение водородного показателя раствора:

$$\varphi_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2} = \varphi_{\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2}^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+] = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH}.$$

Прямая потенциометрия (ионометрия) основана на использовании зависимости потенциала электрода от концентрации потенциалоопределяющего иона. Точно эта зависимость выражается уравнением Нернста, но для экспериментального определения достаточно иметь эмпирическую зависимость $E = k \lg C$. Самый быстрый и простой способ установить зависимость между потенциалом электрода и концентрацией определяемого иона — *метод градуировки электрода*: достаточно измерить потенциал электрода в растворе с известной концентрацией ионов, принимая в дальнейшем зависимость в координатах $E - \lg C$ линейной во всем диапазоне измеряемых концентраций (т. е. принимая k постоянной величиной). Другой способ — *построение градуировочного графика*, для чего заранее измеряют значение потенциала электрода в нескольких растворах с точно известной концентрацией (стандартных растворах) определяемых ионов.

Прямая потенциометрия — удобный, простой, достаточно точный (точность определений при прямых потенциометрических измерениях составляет 2...10 %) и экспрессный метод; продолжительность анализа определяется временем подготовки пробы, так как на само измерение тратится не более 1...2 мин. Наиболее часто этот метод применяют для определения рН.

Потенциометрическое титрование основано на регистрации изменения потенциала индикаторного электрода в процессе химической реакции между определяемым компонентом и титрантом. Дело в том, что в процессе титрования потенциал каждой из двух окислительно-восстановительных систем изменяется в соответствии с формулой Нернста при изменении соотношения окисленной и восстановленной формы. В ходе титрования потенциал окислителя уменьшается, так как уменьшается концентрация его окисленной формы и увеличивается концентрация восстановленной. Наоборот, потенциал системы восстановителя увеличивается. Когда потенциалы систем становятся равными друг другу, наступает равновесие, прекращается переход электронов, и реакция прекращается.

Точку эквивалентности находят по скачку потенциала на кривой титрования (рис. 1, а), который соответствует моменту завершения реакции (прибавляемое в дальнейшем количество титранта является избытком).

При построении кривых в координатах $E - V$ часто оказывается, что скачок выражен недостаточно четко, особенно при титровании разбавленных растворов. Для более точного нахождения точки перегиба проводят касательные к пологим верхней и нижней частям кривой и касательную к наклонной части (см. рис. 1, а). Середину отрезка, образованного точками пе-

ресекаемых проведенных прямых, принимают за точку эквивалентности. В еще более сложных случаях строят зависимость величин первой производной от объема титранта (так называемую дифференциальную кривую) в координатах $\Delta E / \Delta V - V$ (рис. 1, б). Исходную интегральную кривую численно дифференцируют, находя для каждого прибавления очередной порции титранта ΔV изменение потенциала ΔE и рассчитывая отношение $\Delta E / \Delta V$, являющееся тангенсом угла наклона исходной кривой. Максимум на дифференциальной кривой соответствует точке эквивалентности — перегибу на интегральной кривой.

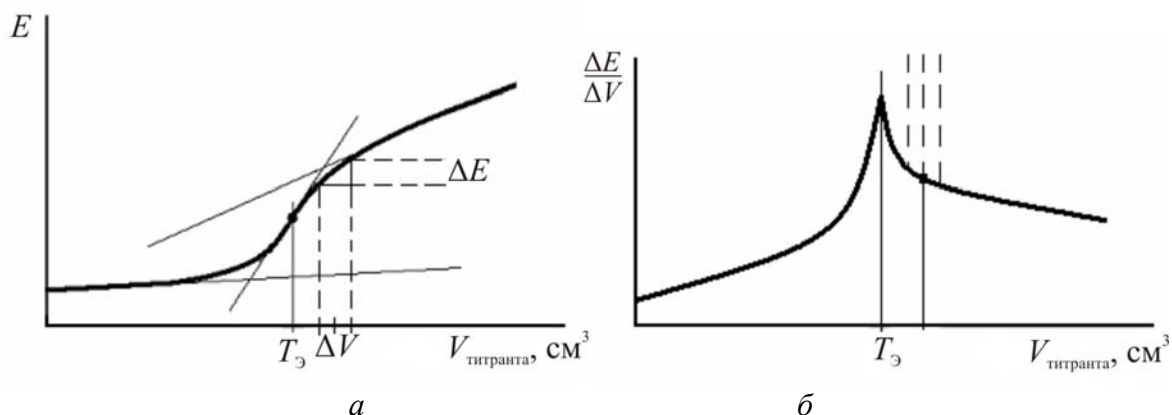


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования: а — интегральная; б — дифференциальная

Потенциметрическое титрование позволяет дифференцировано титровать компоненты смеси, без предварительного разделения пробы, в одном растворе. Каждому веществу соответствует свой скачок потенциала на кривой титрования, как, например, при титровании фосфорной кислоты (рис. 2).

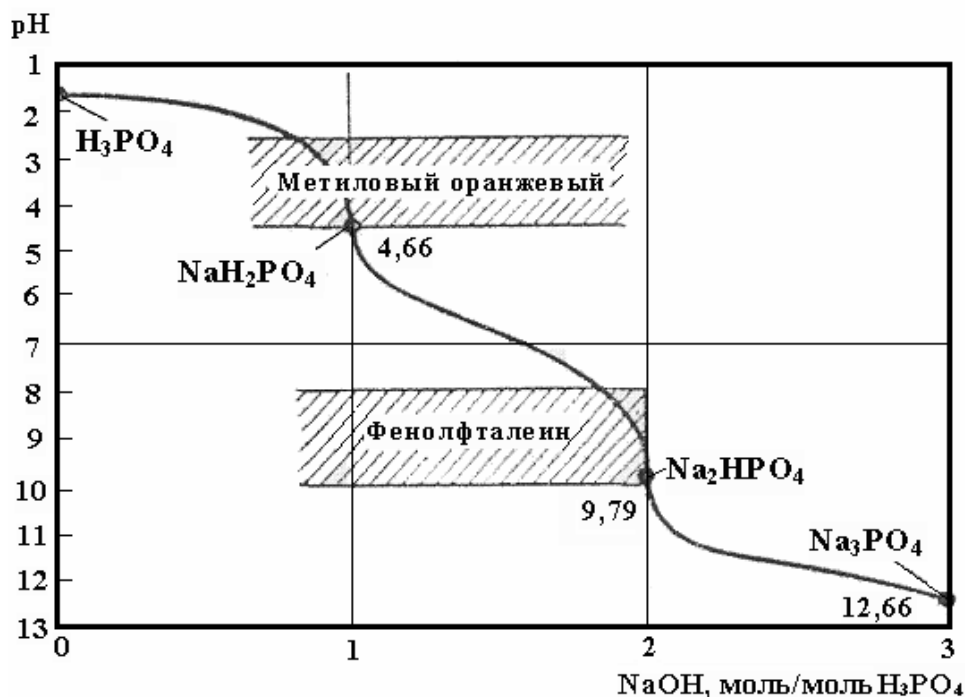


Рис. 2. Потенциметрическое титрование фосфорной кислоты гидроксидом натрия

В потенциометрическом титровании при наличии подходящего электрода могут быть использованы все типы реакций, применяемые в титриметрии, — не только окислительно-восстановительные, но и рассмотренные выше кислотно-основные, и упоминаемые далее реакции комплексообразования и осаждения.

8. СВЕДЕНИЯ ОБ ОСАДИТЕЛЬНОМ И КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОМ МЕТОДАХ ТИТРОВАНИЯ

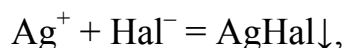
Метод осадительного титрования (метод осаждения) основан на применении реакций, в которых образуются малорастворимые соединения. Таких реакций существует много, но только некоторые пригодны для использования в титриметрии, так как должны выполняться следующие требования:

осадок должен быть практически нерастворим (произведение растворимости не более 10^{-8});

выпадение осадка должно происходить быстро, т. е. не должен образовываться пересыщенный раствор;

должна иметься возможность фиксировать точку эквивалентности (это важно, так как такие реакции не сопровождаются изменением рН и изменением окраски, а понять по внешнему виду раствора, закончилось образование осадка или еще продолжается, невозможно).

Наиболее широко применяемым методом является *аргентометрия*, основанная на реакциях образования малорастворимых галогенидов серебра:



где Hal = F, Cl, Br, I.

Определять можно ионы серебра в исследуемом растворе, или содержание галогенида (хлоридов, бромидов и т. п.). Стандартным раствором (также говорят «рабочим раствором») в первом случае является NaCl, а во втором — AgNO₃.

Для определения точки эквивалентности в методе осаждения используются индикаторные и безындикаторные способы.

При использовании *индикаторного способа* применяют специфические индикаторы, дающие цветные переходы при изменении концентрации определяемого иона или другого, участвующего в реакции.

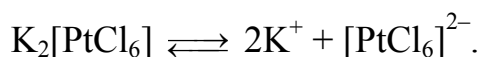
В *безындикаторных способах* используют потенциометрическое и оптическое определение точки эквивалентности.

Современным и удобным методом является *потенциометрическое титрование*. Используется электрод, потенциал которого зависит от концентрации иона в растворе. Например, в аргентометрии используются серебряный и хлоридсеребряный электроды. Скачок потенциала соответствует точке эквивалентности.

Способы оптического определения трудоемки и давно уже не применяются на практике. Это, например, *титрование до точки просветления*. Од-

нако принцип, используемый при этом способе, иллюстрирует важные свойства так называемых коллоидных растворов. При избытке одного из реагентов (до или после точки эквивалентности) образующиеся мелкие частицы осадка, вместо того чтобы укрупняться и выпадать на дно, стабилизируются в результате образования коллоидных частиц, несущих на поверхности одинаковый по знаку электрический заряд. Одноименно заряженные внешние оболочки (см. [3], раздел «Коллоидные растворы») препятствуют слипанию частиц, которые остаются в растворе в виде взвеси, вызывающей помутнение раствора. При достижении точки эквивалентности взвесь коагулирует, и раствор осветляется. Прибавляемый после точки эквивалентности избыток титранта служит стабилизатором, и после прохождения точки эквивалентности раствор снова мутнеет.

Комплексонометрическое титрование является частным случаем *комплексометрического метода титрования*, основанного на реакциях образования малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул. **Комплексными соединениями** называются такие молекулярные соединения, в состав которых входят сложные (комплексные) ионы, способные к самостоятельному существованию в растворе. Например, гексахлороплатинат (IV) калия $K_2[PtCl_6]$ диссоциирует в водном растворе с образованием комплексного иона $[PtCl_6]^{2-}$ и двух катионов K^+ :



При этом ионы хлора не отделяются от центрального атома платины, так как связаны с ним не обычной ковалентной связью, а по механизму донорно-акцепторного взаимодействия.

Реакции комплексообразования, когда образуются обычные неорганические комплексные соединения ($K[Ag(CN)_2]$, $K_3[AlF_6]$, $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ и т. п.), используются ограничено. Новое развитие и широкое распространение метод комплексометрического титрования получил, когда был осуществлен как комплексонометрическое титрование. В качестве аналитических реагентов тогда были использованы так называемые **комплексоны**. Это общее название соединений ряда аминополикарбоновых кислот и их солей. Наиболее часто из комплексонов используется динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (английская аббревиатура EDTA, часто пишут русскими буквами — ЭДТА). В большинстве случаев предпочитают использовать торговое название этого реагента — «трилон Б».

Трилон Б образует растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами и используется для количественного определения меди, никеля, цинка, кобальта, железа, марганца, хрома, ванадия, магния, кальция, алюминия и др. Первым аналитическим методом, использующим способность ионов ЭДТА образовывать прочные комплексы с ионами кальция и магния, было определение жесткости воды. Этот метод продолжает широко применяться и в настоящее время.

9. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

9.1. Принцип хроматографического метода

Хроматография — это физико-химический метод анализа и исследования веществ и их смесей, основанный на разделении компонентов за счет различного их распределения между фазами при перемещении смеси компонентов потоком подвижной фазы через слой неподвижной фазы. Хроматографический метод анализа разработан русским ботаником М. С. Цветом в 1903 г.

Разделение сложных смесей хроматографическим способом основано главным образом на различной сорбируемости компонентов смеси. В процессе хроматографирования так называемая подвижная фаза (ПФ), содержащая анализируемую пробу, перемещается через неподвижную фазу (НФ). Обычно НФ представляет собой вещество с развитой поверхностью, а ПФ — поток газа или жидкости, фильтрующейся через слой сорбента. При этом происходит многократное повторение актов сорбции и десорбции, что является характерной особенностью хроматографического процесса и в значительной степени обуславливает эффективность хроматографического разделения.

Опыты М. С. Цвета вкратце заключались в следующем. Из зеленых сухих листьев с помощью петролейного эфира, или толуола, он экстрагировал хлорофилл, а затем часть этого экстракта (окрашенного в интенсивно зеленый цвет) вводил в верхнюю часть стеклянной трубки, плотно набитой зернами твердого адсорбента. В качестве адсорбентов М. С. Цвет использовал минеральные соли (всего он исследовал адсорбционные свойства 126 солей).

Введенная проба впитывалась зернами адсорбента и образовывала в верхней части трубки окрашенную в зеленый цвет зону (рис. 3, *а*). Затем М. С. Цвет промывал колонку чистым растворителем — петролейным эфиром. Вещество (растворитель или газ), вымывающее из НФ сорбируемые компоненты, принято называть **элюентом**. При этом через некоторое время наблюдалось появление по высоте трубки отдельно расположенных окрашенных зон, расстояние между которыми увеличивалось по мере прибавления новых объемов чистого растворителя (рис. 3 *б*, *в*, *г*).

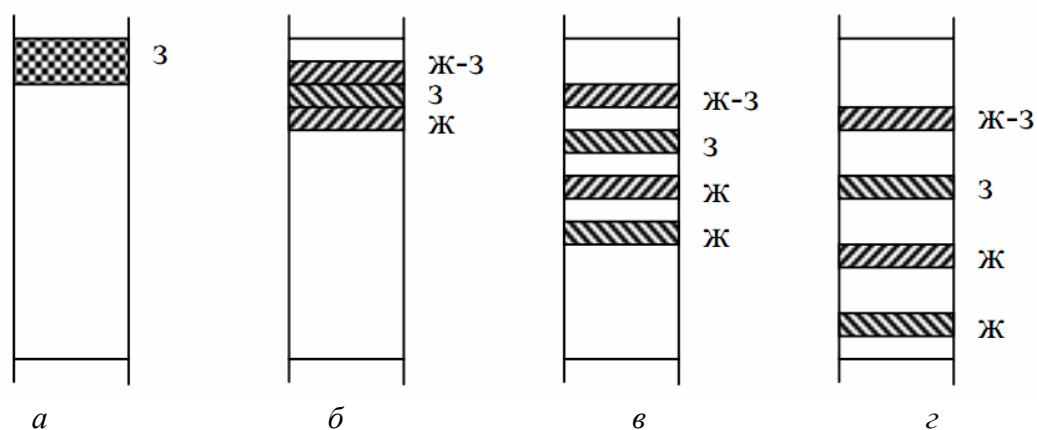


Рис. 3. Процесс разделения пигментов, входящих в состав хлорофилла: *а* — перед началом разделения; *б*, *в* — в процессе разделения; *г* — после процесса элюирования

Ниже всего находилась зона, окрашенная в интенсивно желтый цвет, несколько выше — зона, также окрашенная в желтый цвет, гораздо выше — полоса, окрашенная в зеленый цвет, и еще выше — полоса, окрашенная в желто-зеленый цвет. М. С. Цвет предположил, что эти зоны соответствуют индивидуальным пигментам, разрезал стеклянную трубку так, чтобы отделить зону одну от другой, выгаликивал адсорбент, экстрагировал пигменты и исследовал их свойства. Он установил, что ниже всего уходящая зона — каротин, вещество, окрашивающее морковный сок в желтый цвет; выше располагается пигмент ксантофилл; еще выше находятся пигменты хлорофилл-А и хлорофилл-В. М. С. Цвет назвал эти зоны хроматограммой (от греч. «хроматос» — цвет), а метод — хроматографией.

Таким образом, М. С. Цвету удалось открыть явление разделения сложной по составу смеси на индивидуальные компоненты.

Для проведения хроматографического анализа сейчас используют как простейшие, так и достаточно сложные устройства. Некоторые виды хроматографии (бумажная, тонкослойная и др.) не требуют каких-либо сложных приборов, и комплект приспособлений для их проведения может быть легко собран в любой лаборатории. Более сложными являются серийно выпускаемые приборы для газовой хроматографии. Чрезвычайно сложны установки для высокоэффективной жидкостной хроматографии.

9.2. Классификация хроматографических методов

Существуют различные подходы к классификации хроматографических процессов.

По механизму взаимодействия вещества и сорбента различают сорбционные методы, основанные на законах распределения (адсорбционная, распределительная, ионообменная хроматография), и гель-фильтрационный метод (эксклюзионная хроматография), основанный на различии в размерах молекул разделяемых веществ:

адсорбционный механизм основан на различии в адсорбируемости веществ твердым сорбентом;

распределительный механизм — на различной растворимости разделяемых веществ в подвижной и неподвижной фазах (жидкостная хроматография);

ионообменный механизм — на разной способности веществ к ионному обмену;

эксклюзионная хроматография — на различии в размерах и формах молекул разделяемых веществ.

По технике выполнения различают:

колоночную хроматографию, когда разделение проводится в специальных колонках;

плоскостную хроматографию, когда разделение проводится на специальной бумаге (бумажная хроматография) или в тонком слое сорбента, распределенном по поверхности стеклянной пластины (тонкослойная хроматография).

По агрегатному состоянию фаз хроматографию разделяют на газовую и жидкостную.

Газовая хроматография включает газотвердофазную (обычно используют термин «газовая адсорбционная хроматография» — ГАХ) и газожидкостную (ГЖХ). *Жидкостная хроматография* может быть разделена на жидкостно-жидкостную и жидкостно-твердофазную. Первое слово в названии метода характеризует агрегатное состояние подвижной фазы, второе — неподвижной.

9.3. Жидкостно-адсорбционная хроматография на колонке

Разделение смеси веществ в адсорбционной колонке происходит в результате различия их в сорбируемости на данном адсорбенте. Адсорбентами являются пористые тела с сильно развитой внутренней поверхностью, удерживающие компоненты с помощью межмолекулярных и поверхностных явлений. Это могут быть полярные и неполярные неорганические и органические соединения. К полярным адсорбентам относятся силикагель (высушенная желатинообразная двуокись кремния), оксид алюминия, карбонат кальция, целлюлоза, крахмал и др. Неполярные сорбенты — активированный уголь, порошок резины и множество других, полученных синтетическим путем.

К адсорбентам предъявляют следующие требования:

они не должны вступать в химические реакции с ПФ и разделяемыми веществами;

должны обладать механической прочностью;

зерна адсорбента должны быть одинаковой степени дисперсности.

При выборе условий для хроматографического процесса учитывают свойства адсорбента и адсорбируемых веществ.

В классическом варианте жидкостной колоночной хроматографии (ЖКХ) через хроматографическую колонку, представляющую собой стеклянную трубку диаметром 0,5...5 см и длиной 20...100 см, заполненную сорбентом (НФ), пропускают элюент (ПФ). Элюент движется под воздействием силы тяжести. Скорость его движения можно регулировать имеющимся внизу колонки краном. Анализируемую смесь помещают в верхнюю часть колонки. По мере продвижения пробы по колонке происходит разделение компонентов. Через определенные промежутки времени отбирают фракции выделившегося из колонки элюата, который анализируют каким-либо методом, позволяющим измерять концентрации определяемых веществ.

Колоночная адсорбционная хроматография в настоящее время применяется главным образом не как самостоятельный метод анализа, а как способ предварительного (иногда и конечного) разделения сложных смесей на более простые, т. е. для подготовки к анализу другими методами (в том числе и хроматографическими).

9.4. Газовая и газожидкостная хроматография

Несмотря на то что метод газовой хроматографии был открыт только в 1952 г., теория процесса разделения смесей веществ для этого метода к настоящему времени разработана гораздо глубже, чем для других методов. Это объясняется тем, что методы газовой хроматографии, и прежде всего газожидкостной хроматографии, применялись на практике гораздо интенсивнее других.

По сравнению с другими методами хроматографических разделений отличительной особенностью газовой хроматографии является то, что используемая ПФ должна обязательно находиться в газообразном состоянии и выполнять роль газа-носителя, перемещающего разделяемые соединения по колонке.

В соответствии с типом используемых ПФ газохроматографические методы подразделяются на *газоадсорбционный* (ГАХ) и *газожидкостный* (ГЖХ).

Любая газохроматографическая установка обязательно должна содержать следующие узлы:

- источник газа-носителя;
- вентиль тонкой регулировки скорости потока газа-носителя;
- устройство для ввода пробы;
- хроматографическую колонку;
- детектор;
- термостат колонки и термостат детектора;
- регистратор;
- измеритель скорости потока газа-носителя.

Принципиальная схема установки для газовой хроматографии приведена на рис. 4.

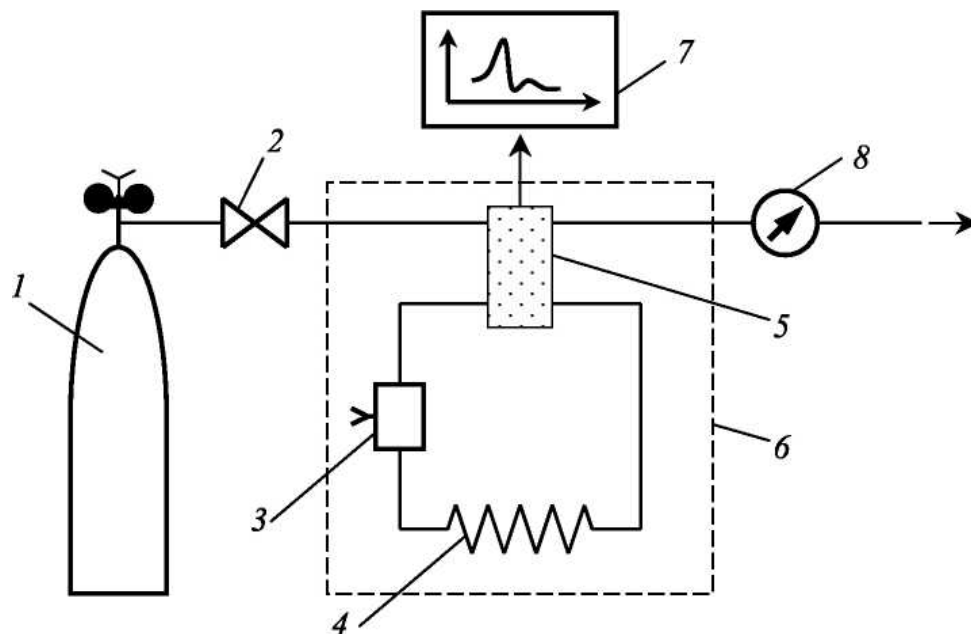


Рис. 4. Принципиальная схема газового хроматографа: 1 — источник газа-носителя; 2 — вентиль тонкой регулировки скорости потока газа-носителя; 3 — устройство для ввода пробы; 4 — хроматографическая колонка; 5 — детектор; 6 — термостат колонки и термостат детектора; 7 — регистратор; 8 — измеритель скорости потока газа-носителя

Концентрации разделяемых веществ на выходе из колонки фиксируются детектором и представляются регистратором в виде **хроматограммы** — непрерывной зависимости сигнала детектора от времени или объема газа-носителя, вышедшего из колонки. При использовании дифференциальных детекторов хроматограмма состоит из пиков (рис. 5). Момент ввода пробы является точкой отсчета начала процесса хроматографирования и должен быть отмечен на хроматограмме.

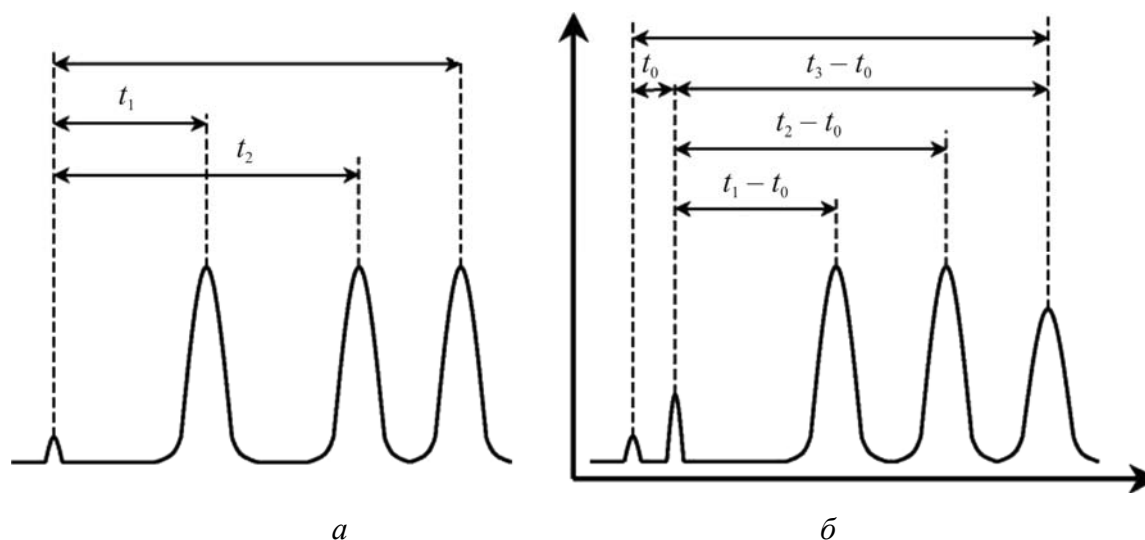


Рис. 5. Хроматограмма разделения: *а* — трехкомпонентной смеси; *б* — той же смеси, содержащей несорбируемый компонент

Время, прошедшее с момента ввода пробы до регистрации на хроматограмме максимальной концентрации (максимума пика) компонента, называется **временем удерживания компонента**. Время, прошедшее с момента ввода пробы до выхода из колонки компонента, который не взаимодействует с сорбентом и, не задерживаясь, идет вместе с газом-носителем, называют **мертвым временем удерживания**.

Значение времени удерживания рассчитывается на основании измеренного по хроматограмме расстояния от момента ввода пробы до регистрации максимума пика и используемой скорости движения диаграммной ленты регистратора.

Качественный анализ компонентов производится по времени удерживания и сравнению его со временем удерживания эталонного вещества. Количественный анализ производится по площади или иногда по высоте пиков.

К газу-носителю предъявляются следующие основные требования:
 химическая инертность по отношению к компонентам разделяемой смеси, сорбенту и материалу хроматографической колонки;
 взрывобезопасность;
 достаточно низкая цена.

В практике газовой хроматографии в качестве газа-носителя чаще всего используются индивидуальные газы — азот, водород, гелий, аргон, углекислый газ, воздух.

Характерными особенностями газовой хроматографии являются:

- высокая разделительная способность (позволяет анализировать фракции нефти, состоящие из сотен компонентов, в течение одного часа);
- универсальность (позволяет разделять и анализировать самые различные смеси — от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ с температурой кипения до 500 °С и выше);
- относительная простота аппаратного оформления;
- высокая чувствительность (позволяет надежно определять концентрации $10^{-8} \dots 10^{-9}$ мг/мл);
- быстрота выполнения анализа (в большинстве случаев составляет 10...15 мин).

Недостатком ГАХ является крайне ограниченный выбор сорбента, в то время как НФ желательно подбирать, согласуясь со свойствами разделяемых компонентов. Проблема была решена в ГЖХ. В качестве НФ в ГЖХ выступают жидкие органические вещества, молекулы которых химически прикреплены к поверхности зерен инертного носителя. Модификация жидкой фазы путем введения полярных или неполярных групп в цепочку молекулы позволяет получить практически неограниченный набор свойств.

Полярные компоненты лучше сорбируются на полярных НФ и наоборот. Если же необходимо разделять смесь компонентов, различных по природе, то следует использовать универсальную насадку средней полярности.

9.5. Высокоэффективная жидкостная хроматография

Хроматографическое разделение жидкой смеси на колонке вследствие медленного продвижения ПФ занимает много времени. Для ускорения процесса хроматографирование проводят под давлением. Этот метод называют высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ).

Модернизация аппаратуры, применяемой в классической жидкостной колоночной хроматографии, сделала ее одним из важнейших современных методов анализа. ВЭЖХ является удобным способом разделения, препаративного выделения и проведения качественного и количественного анализа нелетучих соединений как с малой, так с большой молекулярной массой, при этом нет ограничений по термической устойчивости веществ.

Благодаря возможности изменять в ходе процесса состав элюента, ВЭЖХ позволяет разделять компоненты одной пробы, весьма сильно отличающиеся по природе (полярности).

При выборе растворителя руководствуются свойствами сорбента и разделяемых веществ. Основываются на соотношении полярностей растворителя, сорбента и веществ разделяемой смеси. Растворитель вытесняет полярные разделяемые компоненты тем полнее, чем выше его собственная полярность. В зависимости от полярности все растворители располагают в элюотропный ряд. Наиболее сильными элюентами являются вода, метанол, пиридин, сероуглерод, уксусная кислота. Полярность растворителя может быть оценена по его диэлектрической проницаемости (табл. 3).

Значение диэлектрической проницаемости различных органических растворителей

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость
Ацетон	21,5
Ацетонитрил	37,5
Дихлорметан	9,08
Гексан	1,89
Циклогексан	2
Бензол	2,3
Толуол	2,3
Хлороформ	5,2
Четыреххлористый углерод	2,2
Метанол	31,2
Этанол	25,8
Этиленгликоль	37,7
Пронанол	22,8
Изопропанол	18,3
Бутанол	17,1
Эфир	1,4
Эталацетат	6,1
Муравьиная кислота	58,5
Уксусная кислота	6,15
Серовуглерод	2,64
Пиридин	12,3
Нитрометан	35,87
Вода	81

9.6. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография (ТСХ) является одним из наиболее простых и эффективных экспресс-методов разделения и анализа веществ. В то же время метод обладает высокой избирательностью и чувствительностью (низким пределом обнаружения). Этим методом можно определить 10...20 мкг вещества с точностью до 5...7 %. ТСХ, в зависимости от природы НФ, может быть адсорбционной и распределительной. Наиболее широко применим адсорбционный вариант.

Неподвижная твердая фаза (оксид алюминия, силикагель и др.) тонким слоем наносится на стеклянную, металлическую (алюминиевая фольга) или пластмассовую пластинку, слой закрепляется с помощью крахмала или гипса (иногда используют пластинки с незакрепленным слоем). Для хроматографирования могут использоваться готовые пластинки, выпускаемые промышленностью, размером 5 × 15 или 20 × 20 см.

На расстоянии 2 см от края пластинки на стартовую линию (рис. 6) с помощью микропипетки или микрошприца наносят пробы анализируемого раствора (диаметр пятен 3...5 мм). После испарения растворителя край пла-

стинки помещают в стеклянную камеру, на дно которой налит растворитель (выполняющий роль ПФ) в количестве, достаточном для образования слоя глубиной 0,5 см. Камеру закрывают крышкой. Выбор растворителя зависит от природы сорбента и свойств анализируемых соединений.

При хроматографировании растворитель движется снизу вверх (восходящий вариант) вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их пространственному разделению. После окончания хроматографического процесса пластинку вынимают из камеры, отмечают линию фронта растворителя (обычно около 10 см) и высушивают. Если компоненты смеси окрашены, то они четко видны на пластинке после разделения. Неокрашенные соединения обнаруживают различными способами, например обрабатывая хроматограмму веществами, при взаимодействии которых с компонентами смеси образуются окрашенные соединения.

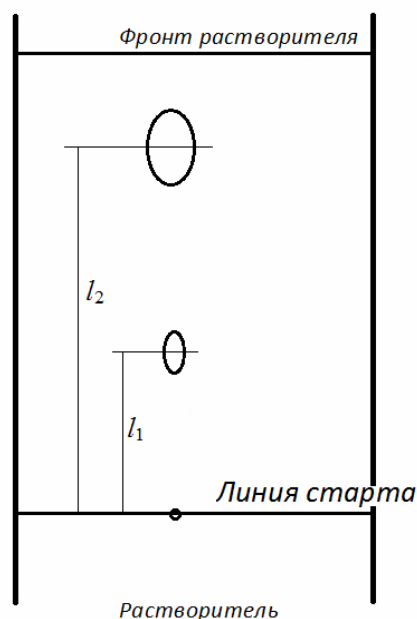


Рис. 6. Бумажная или ТСХ-хроматограмма двухкомпонентной смеси

Идентификация компонентов производится по величинам фактора удерживания R_f , который для каждого пятна рассчитывается по формуле

$$R_f = \frac{l}{L},$$

где l — длина пути, пройденного данным компонентом от линии старта; L — длина пути, пройденного от линии старта фронтом растворителя.

9.7. Бумажная хроматография

По механизму разделения бумажная хроматография может быть распределительной, адсорбционной или осадочной, но обычно это распределительный механизм. Разделение веществ осуществляется благодаря различию в скоростях движения компонентов при многократном повторении актов экстракции подвижной фазой и сорбции. Скорость перемещения компонентов зависит от их коэффициентов распределения.

В распределительной жидкостно-жидкостной хроматографии бумага, приготовленная из специальных сортов хлопка, выполняет роль носителя неподвижной жидкой фазы (НФ), в качестве которой часто выступает вода, адсорбированная парами бумаги.

Растворителями (ПФ) являются спирты (метанол, этанол, н-пропанол, бутанол), простые эфиры (этиловый, метиловый), кетоны (ацетон, ацетил-ацетон), эфиры органических кислот (метилацетат, этилацетат), пиридин, хлороформ. Часто используются смеси растворителей.

По направлению движения элюента (ПФ) различают восходящую, нисходящую и радиальную (круговую) хроматографию.

Если элюент движется по бумаге вверх, метод называют *восходящей бумажной хроматографией*, а при его движении сверху вниз — *нисходящей*. Очень быстро можно осуществить хроматографический анализ методом *радиальной бумажной хроматографии*, в котором используется бумажный круг с фитилем, опущенным в элюент.

Идентификацию веществ в бумажной хроматографии и в ТСХ осуществляют на хроматограмме по параметру удерживания l , с помощью стандартных веществ (свидетелей), а иногда — по характеру окраски пятен.

10. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И ТЕРМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

10.1. Термогравиметрический анализ

Термогравиметрия, или **термогравиметрический анализ (ТГА)**, — метод термического анализа, при котором регистрируется изменение массы образца в зависимости от температуры. ТГА заключается в наблюдении массы исследуемой навески вещества при увеличении температуры с постоянной скоростью (иногда по определенной программе). Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры, называемая **термогравиметрической кривой** или **термограммой**, позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и о составе остатка, если таковой имеется. Этот метод является эффективным в том случае, когда образец выделяет летучие вещества в результате различных физических и химических процессов.

В качестве исследуемых веществ могут выступать неорганические (глины, металлы, минералы, каменный уголь, древесина) и органические (полимеры, смолы, канифоли, жиры, масла и т. д.) материалы.

Измерения быстро и точно проводятся с помощью термовесов, непрерывно регистрирующих изменение массы пробы (рис. 7). Принцип работы термовесов следующий: пробу помещают в тигель, опирающийся на коромысло весов, затем нагревают в электрической печи так, чтобы его температура равномерно повышалась. Температура печи измеряется с помощью находящейся в ней термопары, к концам которой подключен милливольтметр, а масса образца измеряется постоянно или с определенной частотой.

Графически изображенные результаты измерения дают термогравиметрическую кривую (кривая ТГ на рис. 8). Если изменение массы регистрируется автоматически, кривая ТГ строится в зависимости не от температуры,

а от времени, однако замену оси абсцисс легко произвести, если одновременно фиксируется и зависимость температуры в печи от времени. Наиболее просто замена оси абсцисс осуществляется в том случае, когда повышение температуры в печи происходит равномерно во времени.

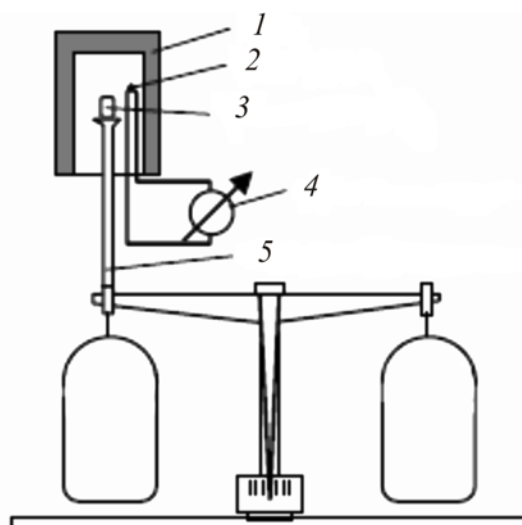


Рис. 7. Принципиальная схема термовесов: 1 — печь; 2 — термопара; 3 — тигель с пробой; 4 — милливольтметр; 5 — фарфоровый стержень

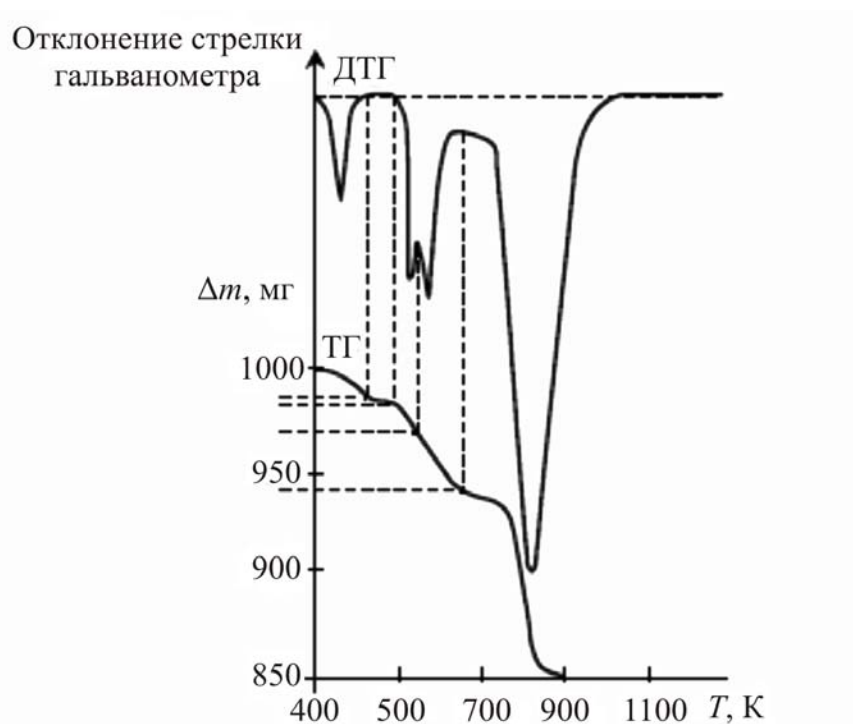


Рис. 8. Кривые ТГ и ДТГ

На основании кривой ТГ можно судить о том, каким образом изменялась при нагревании масса пробы, при каких температурах и насколько в абсолютном и относительном выражении происходила потеря массы образца. Это позволяет делать выводы, какая именно химическая реакция при данной температуре приводит к деструкции образца.

ТГА широко используется в исследовательской практике для определения температуры разложения полимеров, влажности материалов, доли органических и неорганических компонентов, входящих в состав исследуемого вещества, точки разложения взрывчатых веществ и сухого остатка растворенных веществ. Метод также пригоден для определения скорости коррозии при высоких температурах.

Термогравиметрические анализаторы часто используются для определения количественного состава веществ и материалов, а также их термической стабильности. ТГА является обычным методом исследования полимерных материалов. Регистрируя во времени температуру и потерю массы образца, определяют температуру разложения и делают заключение о содержании веществ (например, мягчителя, наполнителя). При нагревании образца в среде инертного газа изучают термическое разложение полимера, при нагревании на воздухе — его термоокислительную деструкцию. В качестве критерия термостабильности полимеров выбраны температуры 5-, 10- и 50-процентной потери массы на кривой ТГ.

В тех случаях, когда два процесса разложения различной природы следуют плотно друг за другом или перекрывают друг друга или же чередуются реакции с большими и небольшими изменениями массы, метод термогравиметрии оказывается неопределенным, и оценка кривой становится затруднительной и неточной. Очевидно, что более точно разобраться в ходе кривой можно было бы, получив график ее первой производной (подобный подход применяется при обработке кривых титрования, полученных потенциометрическим титрованием со слабо выраженными скачками). Для этого применяется метод дифференциальной термогравиметрии (ДТГ).

10.2. Дифференциальная термогравиметрия

Действительно, истолкование кривой ТГ значительно облегчается одновременной записью производной от ТГ-сигнала — скорости изменения массы образца. Получаемая зависимость называется **дифференциальной термогравиметрической кривой**; ее анализ (кривая ДТГ на рис. 8) дает более полную и правильную картину происходящих в пробе термических превращений. Следующие почти непрерывно друг за другом процессы на кривой термогравиметрии смешиваются, на дифференциальной же кривой они четко разделены. По кривой ДТГ можно установить момент времени или температуру, при которой изменение веса происходит наиболее быстро, т. е. максимумы кривой ДТГ отвечают температурам максимальной скорости деструкции.

Следует обратить внимание, что первоначально кривую ДТГ пытались получать математически из зависимости, представленной кривой ТГ, но численное дифференцирование (точнее сказать, графическое дифференцирование) оказалось трудоемким и неточным. Поэтому установки ДТГ (которые одновременно производят и ДТГ, и ТГА анализ) сконструированы так, что дифференциальную кривую получают путем электронного дифференцирования импульсов. Они работают на принципе индукции (рис. 9).

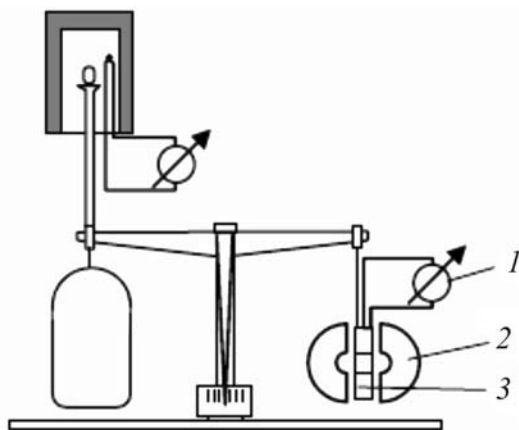


Рис. 9. Установка ДТГ: 1 — гальванометр; 2 — постоянный магнит; 3 — соленоид

В установке ДТГ с коромысла термовесов одна чашка была удалена и вместо нее подвешена катушка с большим числом витков, которая помещалась в гомогенное поле двух подковообразных постоянных магнитов и подключалась к клеммам гальванометра высокой чувствительности. Если весы выходят из состояния равновесия, то вместе с ними движется и катушка, витки которой пересекаются силовыми линиями магнита. Как следствие, в катушке возникает ток, сила которого пропорциональна скорости движения. Изменения силы индуцированного тока фиксируются отклонением гальванометра.

10.3. Дифференциальный термический анализ

Термические процессы, будь то химические реакции или фазовые переходы, всегда сопровождаются более или менее значительным изменением внутренней энергии системы (строго говоря, процессы при постоянном давлении сопровождаются изменением энтальпии). Может происходить или поглощение теплоты (эндотермический процесс), или ее выделение (экзотермический процесс). Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены методами термического анализа, а именно дифференциального термического анализа (ДТА). Превращения во многих случаях сопровождаются изменением массы образца, что фиксируется с помощью ТГА.

Метод ДТА основан на сравнении температуры образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона (например, предварительно прокаленный до температуры 1500 °С оксид алюминия). Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании образца с постоянной скоростью. Получают кривые, подобные графику, представленному на рис. 10. По оси ординат отложена разность температур между пробой и инертным веществом. По оси абсцисс отложено время, которое пропорционально температуре в печи, если температура последней увеличивалась равномерно во времени. Прямая горизонтальная часть кривой и ее дополнительный отмеченный пунктирной линией участок являются основной линией, которая была бы получена, если бы в исследуемом веществе не произошло никакого термического превращения.

Кривые ДТА условно строят так, что эндотермический максимум откладывают от основной линии вниз, а экзотермический максимум — вверх. Если подряд друг за другом следуют два одинаковых по знаку процесса, которые плотно сопровождают или перекрывают друг друга, то кривая не возвращается на нулевую линию, а образуется некоторый локальный минимум между двумя эндотермическими или экзотермическими процессами. Термические превращения характеризуют как пиковыми температурными значениями (точки b на рис. 10), так и температурами начала (точки a) и конца (точки c) термического процесса.

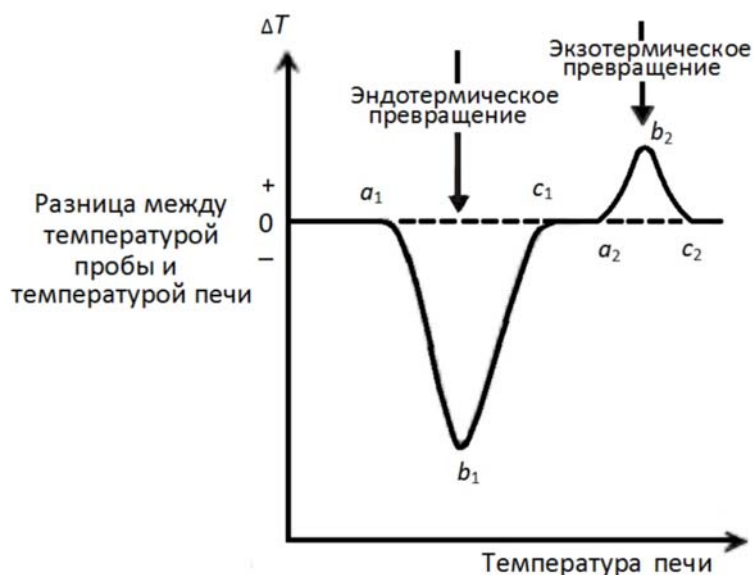


Рис. 10. Кривая ДТА

При синхронном ТГА-ДТА анализе одновременно оцениваются тепловые эффекты и изменение массы образца как функции от температуры или времени, обычно при этом используется контролируемая атмосфера. Такой синхронный анализ не только увеличивает производительность измерений, но и упрощает интерпретацию результатов благодаря возможности различать эндотермические (или экзотермические) процессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, фазовые переходы), от тех, при которых происходит изменение массы (например, деструкция). Аппарат, в котором были совмещены различные варианты термического метода анализа (ДТА, ТГ, ДТГ), получил название **дериватографа** (от англ. derivative — производная, т. е. это прибор, который записывает графики производных).

Несмотря на очевидность идеи совмещения методов дифференциального термического анализа и термогравиметрии, в течение десятилетий они применялись порознь, поскольку сопоставление кривых ТГ и ДТА было весьма затруднительно. Характер и ход обеих кривых существенно отличаются друг от друга. Кривая ТГ является интегральной кривой, а кривая ДТА — производной от интегральной зависимости. Использование метода ДТГ позволило легко сопоставлять данные термического и термогравиметрического анализа: производная кривая изменения массы (ДТГ) во многом сходна с кривой

ДТА вследствие математического сродства обеих зависимостей, и, таким образом, их сопоставление уже не встречает затруднений. На рис. 11 даны термограммы боксита, причем пунктирные линии изображают кривые, полученные по отдельности аппаратами ДТА и ТГ, а непрерывные — кривые, полученные дериватографом.

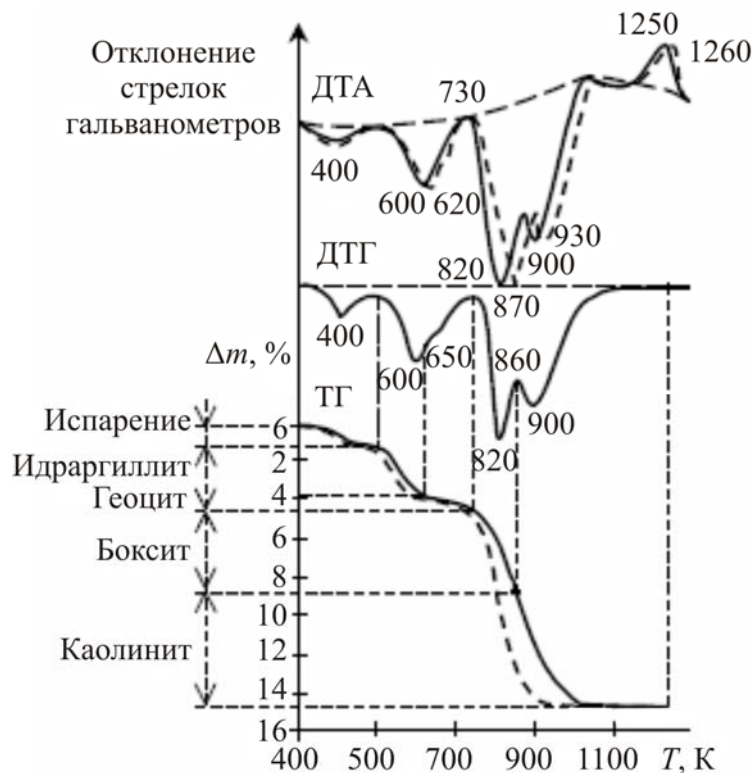


Рис. 11. Сопоставление результатов разрозненных и совмещенных исследований

Список рекомендуемой литературы

1. Сидоров, В. И. Физико-химические основы оценки состояния объектов недвижимости / В. И. Сидоров, Т. П. Никифорова, Ю. В. Устинова. — М. : АСВ, 2010. — 143 с.
2. Строительные материалы (Материаловедение. Строительные материалы) : учебник / В. Г. Микульский, Г. И. Горчаков, В. В. Козлов, В. Н. Куприянов. — М. : АСВ, 2004. — 536 с.
3. Задачи и упражнения по общей химии : метод. рекомендации для самост. подготовки к отчетным занятиям и экзамену по курсу химии / В. Т. Фомичев, А. В. Савченко, В. А. Андропова и др. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2007. — 91 с.
4. Химия : лабораторный практикум : в 2 ч. / Сост. В. Т. Фомичев, О. А. Кузнечиков, В. А. Андропова и др. — Волгоград : ВолгГАСУ, 2010. — Ч. 1. — 92 с.

Учебное электронное издание

Кузнечиков Олег Александрович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЦЕНКИ
СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ НЕДВИЖИМОСТИ**

Учебное пособие

Начальник РИО *М. Л. Песчаная*

Зав. редакцией *О. А. Шипунова*

Редактор *Н. Э. Фотина*

Компьютерная правка и верстка *А. Г. Сиволобова*

Минимальные систем. требования:

PC 486 DX-33; Microsoft Windows XP; Internet Explorer 6.0; Adobe Reader 6.0.

Подписано в свет 10.11.2014.

Гарнитура «Таймс». Уч.-изд. л. 1,8. Объем данных 0,7 Мбайт.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Волгоградский государственный архитектурно-строительный университет»

Редакционно-издательский отдел
400074, Волгоград, ул. Академическая, 1
<http://www.vgasu.ru>, info@vgasu.ru