

**Уральский государственный  
аграрный университет**

**Л-10**

**д.х.н., проф. Хонина Татьяна Григорьевна**

# **Аналитическая химия. Качественный анализ**

**Екатеринбург, 2019**

# План лекции

- 1. Предмет аналитической химии. Методы аналитической химии.**
- 2. Качественный химический анализ и его задачи; техника выполнения качественного анализа; требования к аналитическим реакциям; типы используемых химических реакций.**
- 3. Дробный и систематический качественный анализ.**
- 4. Классификация и анализ катионов.**
- 5. Классификация и анализ анионов.**

# 1. Предмет аналитической химии

**Аналитическая химия – наука о методах определения качественного и количественного состава веществ или смеси веществ.**

**Задачи аналитической химии:** развитие теоретических основ, усовершенствование существующих, разработка новых, более совершенных методов определения элементарного состава веществ.

**Методы :** химические, физические и физико-химические.

## 2. Качественный анализ

Раздел аналитической химии, связанный с открытием химических элементов или ионов, входящих в состав исследуемого вещества, называется **качественным анализом**.

❖ **Химические методы, используемые в качественном анализе, называются аналитическими реакциями.**

**Задачи качественного анализа:** Обнаружение или идентификация отдельных элементов или ионов, входящих в состав исследуемого вещества.

## Количество исследуемого вещества

Старое наименование	Новое наименование	Количество исследуемого вещества	
		Г	МЛ
Макроанализ	Грамм-метод	1-10	10-100
Полумикроа- нализ	Сантиграмм- метод	0,05-0,5	1-10
Микроанализ	Милиграмм- метод	0,001- $10^{-6}$	0,1- $10^{-4}$
Ультромикро- анализ	Микрограмм- метод	$10^{-6}$ - $10^{-9}$	$10^{-4}$ - $10^{-6}$
Субмикроана- лиз	Нанограмм- метод	$10^{-9}$ - $10^{-12}$	$10^{-7}$ - $10^{-10}$

# Техника выполнения качественного микроанализа

“Сухой” и “мокрый” способ.

1) *Образование окрашенных перлов (стекло):*

Соли и оксиды металлов при нагревании растворяют в расплавленном тетраборате натрия  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

Образуются перлы (стекла) характерной окраски.

Cr – изумрудно-зеленые перлы;

Co – интенсивно синие;

Mg – фиолето-аметистовые;

Fe – желто – бурые;

Ni – красно – бурые;

2) **Окрашивание пламени.** Соли многих металлов при внесении их в бесцветную часть пламени окрашивают пламя в характерный цвет.

## Соль металла

## Окраска пламени

**Натрия**

**интенсивно - желтая**

**Калия**

**фиолетовая**

**Рубидия и цезия**

**розово – фиолетовая**

**Лития и стронция**

**карминово - красная**

**Бария**

**зеленая**

**Кальция**

**кирпично-красная**

**Меди и бора**

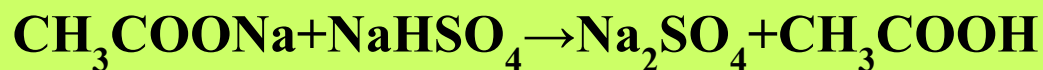
**голубая или зеленая (при большой концентрации меди)**

**Свинца, мышьяка, сурьмы**

**бледно - голубая**

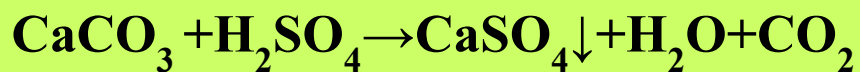
## Техника выполнения качественного анализа (продолжение)

3) Метод растирания. Твердое исследуемое вещество растирают в фарфоровой ступке с равным количеством твердого реагента. По окраске полученного соединения судят о наличии искомого иона.



запах уксусной кислоты

4) Микрориссталлоскопический способ. Реакцию проводят на предметном стекле.



Под микроскопом видны игольчатые кристаллы  $\text{CaSO}_4$ .

5) Капельный метод. Реакции выполняют с каплями растворов и реагентов, обладающих высокой чувствительностью, на фарфоровой пластинке, предметном или часовом стекле, на фильтровальной бумаге.

6) Обычно проводят “мокрый” способ – реакции в растворе.



# **Требования к химическим реакциям, применяемым в аналитической химии**

**Реакция должна сопровождаться аналитическим признаком (аналитическим сигналом).**

**Аналитический признак должен определяться визуально или инструментально.**

**К аналитическим признакам относятся**

- 1) Образование или растворение осадка с определенными свойствами (цвет, растворимость в определенных растворителях, форма кристаллов).**
- 2) Получение окрашенного растворимого соединения.**
- 3) Выделение газа с известными свойствами.**

# **Характеристики аналитических реакций. Открываемый минимум и предельная концентрация**

Те реакции, для которых необходимы очень малые концентрации определяемого иона и реагента – высокочувствительные.

Реакции, для протекания которых требуется большая концентрация определяемого иона и реагента – низкочувствительные.

**Количественные характеристики чувствительности реакций:**

**Открываемый минимум ( $m$ )** – наименьшее количество вещества (иона), которое при определенных условиях можно открыть действием данного реагента. ( $m$  не более 50 мкг в одной капле раствора – 0.05 мл)

**Предельная концентрация** – минимальная концентрация вещества в растворе (г/мл), при которой вещество может быть обнаружено.

# Типы химических реакций, используемых в качественном анализе

**1. Групповые-реакции**, аналитический эффект которых характерен для определенной группы ионов. Применяемый реактив – групповой.

**Требования к групповому реактиву:**

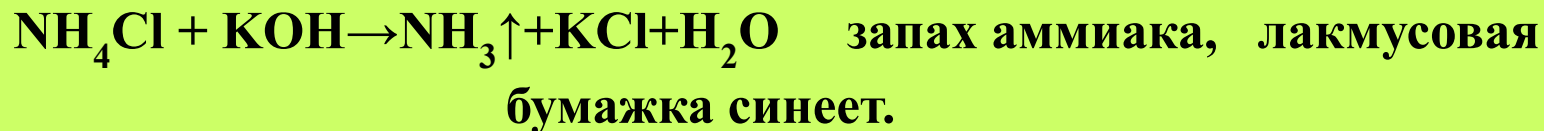
- должен осаждать все ионы данной группы;
- осадок должен растворяться в кислотах для продолжения анализа;
- избыток реагента не должен мешать дальнейшему анализу.
- Пример:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  осаждает катионы второй группы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$

**2. Селективные (избирательные)** – реакции, которые позволяют в смеси ионов обнаружить ограниченное количество ионов.

Применяемый реагент – селективный.

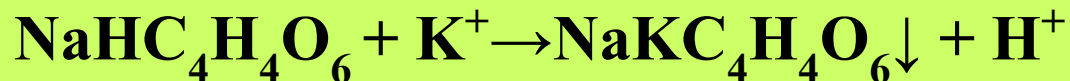
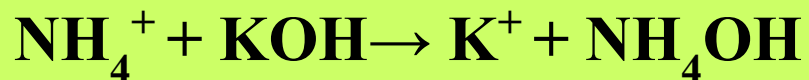
Пример:  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  - образует осадки с катионами  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$

**3. Специфические** - реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона. Применяемый реагент – специфический, используется в дробном ходе анализа.



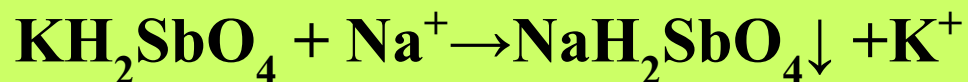
## Специфические реакции

Примеры:  $\text{K}^+ + \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+$



гидротартрат натрия-калия, белый

кристаллический осадок



дигидро-

антимонат

калия

белый

кристаллический

осадок

### 3. Дробный и систематический анализы

**Дробным анализом** называют обнаружение ионов с помощью селективных и специфических реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности. Для обнаружения соответствующих ионов дробным методом необходимо применять селективные и специфические реактивы, позволяющие обнаружить искомый ион в присутствии посторонних ионов. При дробном ходе анализа для каждого определения берут отдельную пробу.

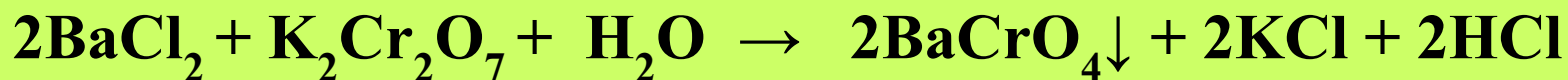
**Систематическим ходом анализа** - называется определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которой каждый ион обнаруживают после того, как будут обнаружены и удалены другие ионы, мешающие его обнаружению, то есть систематический анализ основан на последовательном открытии и удалении ионов, которых мешают дальнейшему определению. Для удаления ионов используют групповые или специфические реактивы.

# Систематический анализ

Пример: обнаружение катионов  $\text{Ca}^{2+}$  :



Эта реакция неспецифична, поскольку оксалат аммония образует белый кристаллический осадок не только с катионом  $\text{Ca}^{2+}$ , но также с  $\text{Ba}^{2+}$ . Поэтому прежде чем открывать ион  $\text{Ca}^{2+}$ , необходимо проверить присутствие мешающего иона  $\text{Ba}^{2+}$ , используя специфическую реакцию с дихроматом калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – образование желтого осадка:



Наличие  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает определению  $\text{Ba}^{2+}$ , т.к.  $\text{CaCrO}_4$  хорошо растворим и не выпадает в осадок.

## 4. Классификация и анализ катионов

В основу классификации катионов в аналитической химии положено различие в растворимости образуемых ими солей и гидроксидов, позволяющее отделять (или отличать) одни группы ионов от других.

**Существуют разные системы группового разделения катионов:** сероводородная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная, тиоацетамидная и др. Наибольшее распространение получили сульфидная и кислотно-основная классификации.

**Сульфидная классификация** основана на различной растворимости в воде сульфидов, хлоридов, карбонатов и гидроксидов.

# Таблица 1. Сульфидная классификация катионов

Группа катионов	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	Отсутствует
II	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$
III	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в присутствии $\text{NH}_4\text{OH}$ и $\text{NH}_4\text{Cl}$
IV	$\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$	$\text{H}_2\text{S}$ в присутствии $\text{HCl}$
V	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$



Группа катионов	Катионы	Групповой реагент	Краткая характеристика осадков
I	$\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Отсутствует	
II	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{HCl}$	Хлориды нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот
III	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Сульфаты нерастворимы в воде и в разбавленных растворах кислот
IV	$\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Zn}^{2+}$	$\text{NaOH}$ (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке гидроксида натрия
V	$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	$\text{NaOH}$	Гидроксиды нерастворимы в избытке гидроксида натрия и аммиака
VI	$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$	Водный раствор аммиака	Гидроксиды нерастворимы. в $\text{NaOH}$ , но растворимы в избытке аммиака

# Обнаружение катионов первой аналитической группы

## 1. Открытие катиона калия

**Гексанитрокобальтат (III) натрия** дает с катионами  $K^+$  желтый осадок двойной комплексной соли гексанитрокобальтата (III) калия – натрия

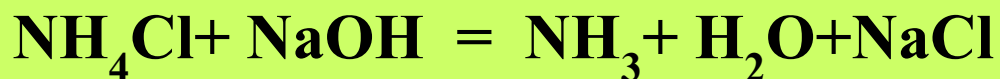


Осадок растворим в сильных кислотах. Присутствие щелочей мешает реакции, так как щелочи, разлагая реактив, образуют темно бурый осадок гидроксида кобальта  $Co(OH)_3$ .

В присутствии солей аммония также выпадает желтый кристаллический осадок (реакция неспецифична).

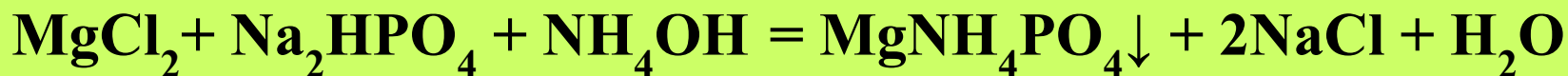
## Обнаружение катионов первой аналитической группы (продолжение)

**2. Открытие катиона аммония** :соли аммония реагируют со щелочью с выделением газообразного аммиака:



Наблюдается выделение газа, который обнаруживается по запаху. Выделение аммиака можно обнаружить влажной лакмусовой бумажкой, которую держат над пробиркой. Она окрашивается в синий цвет. Опыт проводят при  $\text{pH} > 9$ , в нагретом растворе (реакция специфична).

**3. Открытие катиона магния (в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – белый осадок):**



Катионы других аналитических групп мешают, т.к. тоже образуют нерастворимые фосфаты (реакция неспецифична).

# Обнаружение катионов второй аналитической группы

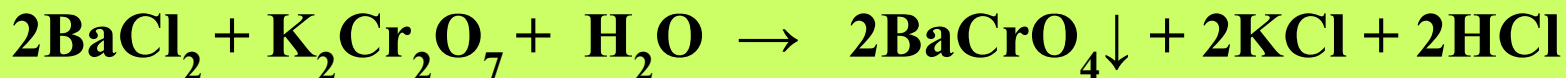
(см. слайд №14)

## 1. Обнаружение катионов $\text{Ca}^{2+}$ :



Эта реакция неспецифична, поскольку оксалат аммония образует белый мелкокристаллический осадок не только с катионом  $\text{Ca}^{2+}$ , но также с  $\text{Ba}^{2+}$ . Поэтому прежде чем открывать ион  $\text{Ca}^{2+}$ , необходимо проверить присутствие мешающего иона  $\text{Ba}^{2+}$ , используя специфическую реакцию с дихроматом калия  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – образование желтого осадка.

## 2. Обнаружение катионов $\text{Ba}^{2+}$ (образуется желтый кристаллический осадок) :



Наличие  $\text{Ca}^{2+}$  не мешает определению  $\text{Ba}^{2+}$ , т.к.  $\text{CaCrO}_4$  хорошо растворим и не выпадает в осадок.

## 5. Аналитическая классификация анионов

Анионы - отрицательно заряженные ионы, состоящие из отдельных атомов или групп атомов различных элементов, могут нести один или несколько отрицательных зарядов.

Общепринятой классификации анионов не существует. Наиболее часто применяется классификация, по которой все анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости их бариевых и серебряных солей.

# Классификация анионов

22

Гр.	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
1	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SiO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др.	Хлорид бария $\text{BaCl}_2$ в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария практически нерастворимы в воде
2	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$ , $\text{SCN}^-$	Нитрат серебра $\text{AgNO}_3$ в присутствии $\text{HNO}_3$	Соли серебра практически нерастворимы в воде и в разбавленной азотной кислоте
3	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

# Обнаружение анионов

## 1. Анионы первой аналитической группы

- Открытие сульфат-аниона (с  $\text{BaCl}_2$  - белый осадок  $\text{BaSO}_4$ )
  - Открытие карбонат-аниона (с  $\text{HCl}$  – образование  $\text{CO}_2$ )
  - Открытие фосфат-аниона (с молибденовой жидкостью – желтый кристаллический осадок):
- $$\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12 (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 23\text{HNO}_3 =$$
- $$(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \downarrow + 2\text{NaNO}_3 + 21\text{NH}_4\text{NO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$$

## 2. Анионы второй аналитической группы

- Открытие хлорид-аниона (с  $\text{AgNO}_3$  - белый осадок  $\text{AgCl}$ )
- Открытие бромид-аниона (с  $\text{AgNO}_3$  - желтый осадок  $\text{AgBr}$ )

## 2. Анионы третьей аналитической группы

- Открытие нитрат-аниона (реакция с дифениламином – темно-синее окрашивание) (все реакции – на доске)

## *Применение катионов 1 и 2 аналитических групп в медицине*

***Натрий и калий.*** Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  распределены по всему организму, причем, первые входят преимущественно в состав межклеточных жидкостей, а вторые находятся главным образом внутри клеток.



Внутриклеточная концентрация ионов натрия составляет менее 10 % его содержания во внеклеточной жидкости, тогда как концентрация ионов калия внутри клетки почти в 30 раз выше, чем вне.

Если оценивать абсолютные величины, то примерно 95 % ионов натрия, участвующих в обмене веществ, находятся вне клеток и примерно такая же доля ионов калия - внутри клеток.

С ионами  $\text{Na}^+$  связано осмотическое давление жидкостей, удержание воды тканями (15 г  $\text{NaCl}$  задерживает в организме человека до двух литров жидкости), поддержание кислотно-щелочного равновесия в организме ( $\text{NaHCO}_3$  - щелочной резерв крови - компонент гидрокарбонатной буферной системы), перенос аминокислот и сахаров через клеточную мембрану.

Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  активируют аденозинтрифосфатазу клеточных мембран, которая «выключает» ионы  $\text{Na}^+$  из клетки и обеспечивает сопряженное накопление ионов  $\text{K}^+$  в ней.

Различные концентрации двух данных ионов по разные стороны от мембраны обуславливают возникновение трансмембранной разности потенциалов (до 100 мВ), что обеспечивает существование легкодоступного источника энергии для многих связанных с функционированием мембран процессов.

Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  оказывают существенное влияние на деятельность центральной нервной системы (ЦНС).

Так, избыток ионов  $\text{Na}^+$  в клетках коры головного мозга вызывает депрессию, т.е. угнетение деятельности ЦНС.

Наоборот, избыток ионов  $\text{K}^+$  в клетках коры головного мозга вызывает маниакальное состояние, т.е. возбуждение деятельности ЦНС.

*В медицине применяются:*

**1. Хлорид натрия NaCl.** В зависимости от его концентрации различают изотонический (физиологический) и гипертонический растворы.

Изотоническим является 0,9 %-ый раствор NaCl, так как его осмотическое давление соответствует осмотическому давлению плазмы крови (780,2 кПа).

Изотонический раствор применяют в качестве плазмо-замещающего раствора при обезвоживании организма, для растворения лекарственных веществ и т.д.

Гипертонические растворы (с массовой долей NaCl 3, 5 и 10 %) применяют наружно в виде компрессов и примочек для лечения гнойных ран.

## *2. Гидрокарбонат натрия $\text{NaHCO}_3$ (питьевая сода).*

Введение гидрокарбоната натрия в желудок приводит к быстрой нейтрализации соляной кислоты желудочного сока и поэтому рассматривается как антацидное средство. Применяют в порошках, таблетках и растворах при повышенной кислотности желудочного сока, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки:



### *3. Декагидрат сульфата натрия*

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (глауберова соль).

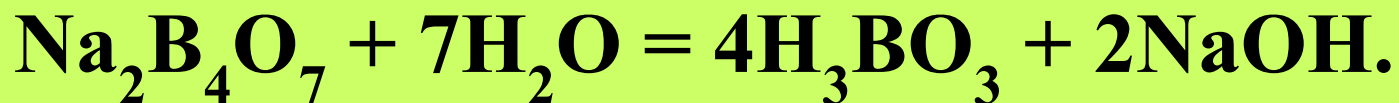
Назначают внутрь в качестве слабительного средства.



#### *4. Декагидрат тетрабората натрия*

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура).

Применяют наружно как антисептическое средство для спринцеваний, полосканий, смазываний, В водных растворах бура легко подвергается гидролизу:



Образующаяся при гидролизе борная кислота обладает антисептическим действием.

## *5. Йодид натрия NaI.*

Используют как препарат йода при эндемическом зобе.

## *6. Хлорид калия KCl.*

Применяют при состояниях, сопровождающихся нарушением электролитного обмена в организме (неукротимая рвота, профузные поносы), а также для купирования сердечных аритмий.

## *7. Йодид калия $KI$ .*

Применяют как препарат йода при заболеваниях щитовидной железы.

## *8. Перманганат калия $KMnO_4$*

Используют как антисептическое средство для промывания ран, полоскания рта и горла, для спринцеваний и промываний.

**9. Водный раствор аммиака, гидроксид аммония (нашатырный спирт)  $NH_4OH$ .** Используют для возбуждения дыхания и выведения больных из обморочного состояния, для чего небольшой кусок ваты или марли, смоченной в нашатырном спирте, осторожно подносят к носовым отверстиям.

**10. Хлорид аммония (нашатырь)  $NH_4Cl$ .** Оказывает отхаркивающее действие, усиливает мочеотделение.

*В медицине применяются:*

**11. Нитрат серебра  $AgNO_3$  (ляпис)** - вяжущее и прижигающее средство, используется наружно. Применяется в стоматологии для серебрения корневых каналов и кариозных полостей зубов перед их пломбированием. Сначала из нитрата серебра получают аммиачный раствор оксида серебра, затем добавляют водный раствор формальдегида с его массовой долей 10%. Образующаяся серебряная пленка посылает в окружающее пространство ионы серебра, которые обладают бактерицидным действием.

**12. Нитрат и хлорид серебра** применяются для пропитки перевязочного материала - бумаги, ваты, марли.

# Вопросы к экзамену

## по аналитической химии

1. *Предмет аналитической химии. Методы аналитической химии.*
2. *Качественный химический анализ и его задачи; техника выполнения качественного анализа; требования к аналитическим реакциям; типы используемых химических реакций.*
3. *Дробный и систематический качественный анализ.*
4. *Классификация и качественный анализ катионов.*
5. *Классификация и качественный анализ анионов.*
6. *Количественный анализ. Задачи и методы количественного анализа.*
7. *Общая характеристика титриметрических методов анализа. Понятие о титровании. Индикаторы. Стандартные и стандартизованные растворы.*
8. *Кислотно-основное титрование.*
9. *Вычисления в титриметрическом анализе.*
10. *Применение объемного метода анализа.*

# Вопросы к экзамену

## по аналитической химии

- 11.** *Количественный анализ в аналитической химии. Сущность гравиметрического метода. Основные операции в гравиметрическом методе. Осадитель и основные требования к осаждаемой форме.*
- 12.** *Растворимость соединений. Произведение растворимости. Насыщенный и ненасыщенные растворы. Условия выпадения осадка.*
- 13.** *Расчеты в гравиметрическом анализе. Фактор пересчета. Преимущества*