

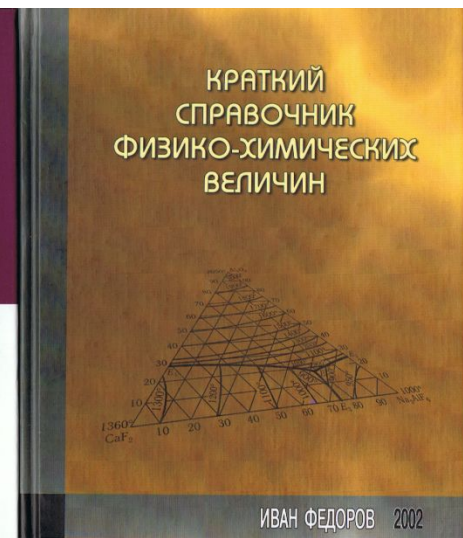
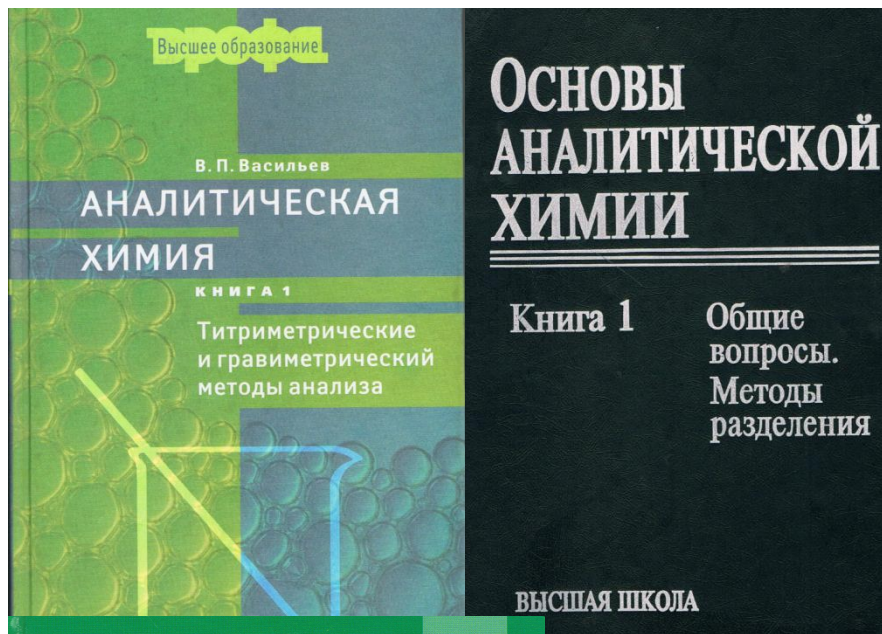
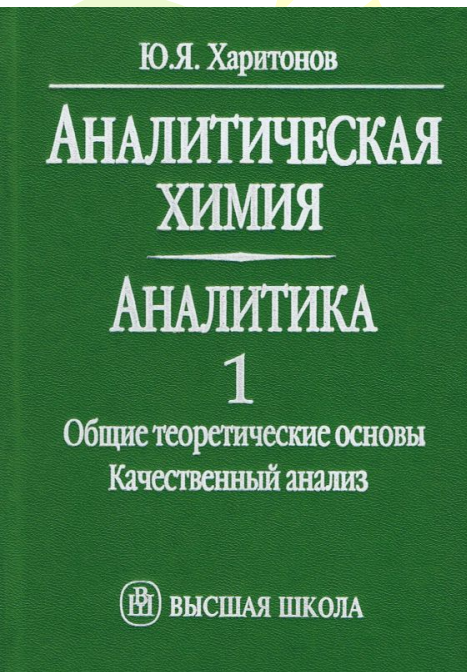


АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Лекция 1

ЛИТЕРАТУРА

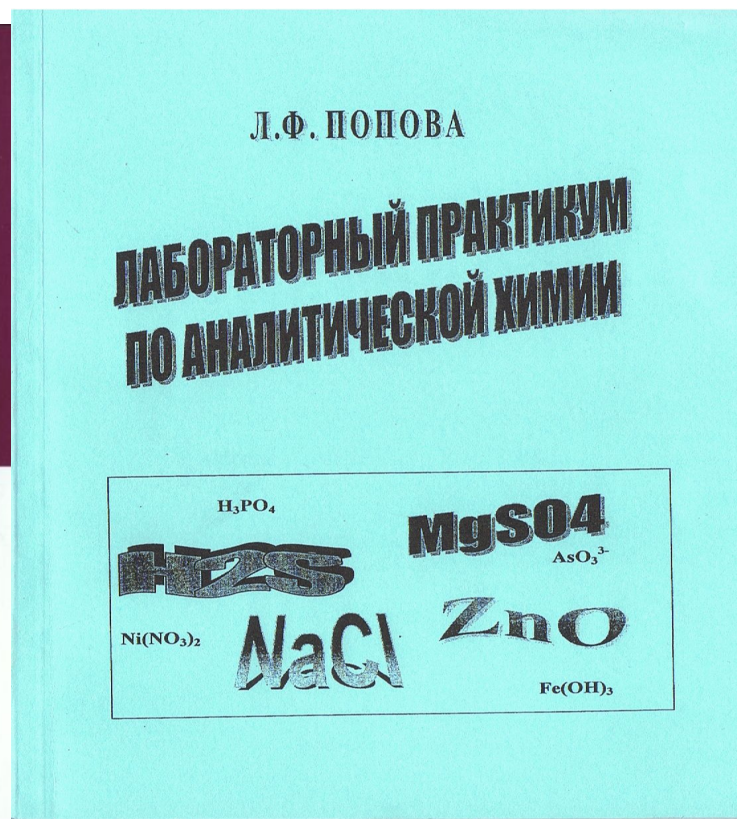
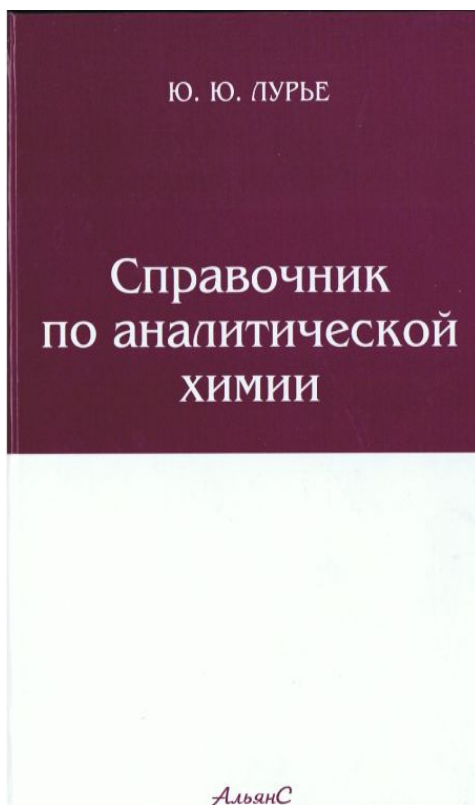
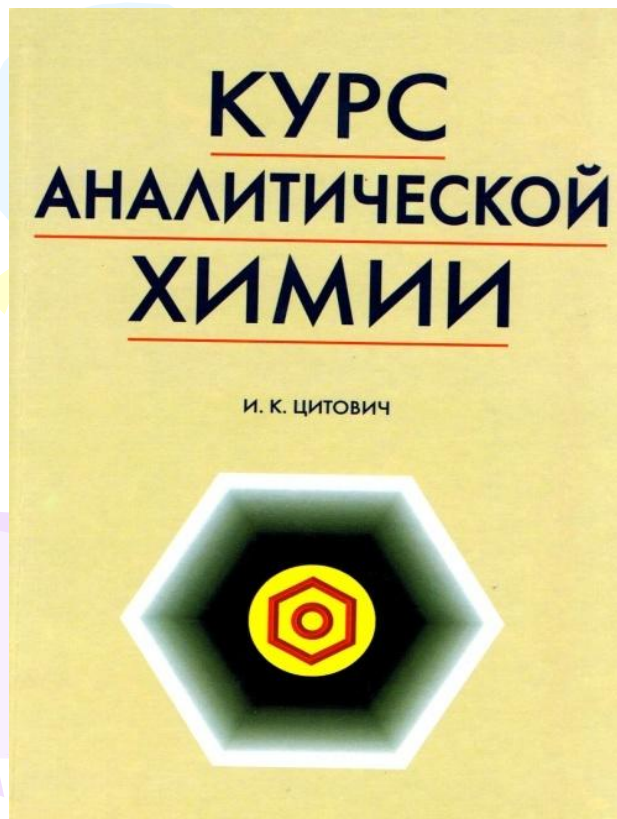


НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ РАБОТЫ

ПОПОВА Л.Ф. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(издание третье):

<http://rucont.ru/efd/208392>



ЧТО ТАКОЕ АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ?

- **АХ – это наука, развивающая теоретические основы анализа химического состава веществ, разрабатывающая методы идентификации и обнаружения, определения и разделения химических элементов, их соединений, а также методы установления химического строения соединений (Алимарин И.П.).**
- **АХ – наука о методах определения химического состава вещества и его структуры.**
- **Предмет аналитической химии – теория и практика химического анализа.**
- **Химический анализ – это совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе анализируемого объекта.**

ЗАДАЧИ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Разработка новых более чувствительных, точных, быстрых и специфических методов анализа;
- Совершенствование существующих методов;
- Глубокое изучение строения и химических свойств веществ, теории и практики химического анализа;
- Синтез новых реагентов;
- Автоматизация и компьютеризация методов анализа.
- Главная задача химика-аналитика – получение правильной информации. Это обеспечивается созданием оптимальных условий проведения анализа.

АХ – это наука о методах и средствах химического анализа.

ЗНАЧЕНИЕ АХ

- **Все основные химические законы открыты с помощью методов этой науки.**
- **Состав различных материалов, руд, минералов был установлен методами АХ.**
- **Методами АХ открыт ряд элементов ПС (аргон, германий и др.).**
- **Современные химические исследования (синтез новых веществ, разработка технологий) широко применяют методы АХ.**
- **Контроль технологических процессов и производств.**
- **Экологический контроль.**
- **Сельское хозяйство, медицина, биология невозможны без АХ.**
- **Геология, фармацевтическая, лакокрасочная, нефтехимическая и др. отрасли промышленности опираются на методы АХ.**

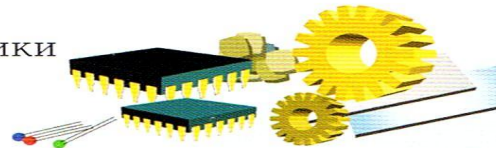


ПРИМЕНЕНИЕ АХ



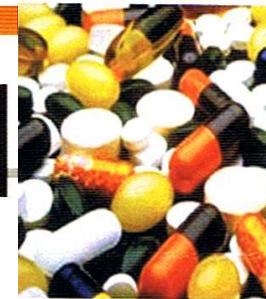
Металлы / Материалы электроники / Керамика

Металлы
Полупроводники
Минералы
Стекло
Керамика



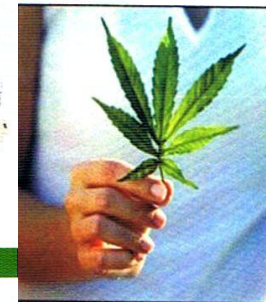
Нефть / Химия / Макро-молекулы

Бензин
Нефть
Катализаторы
Химические продукты



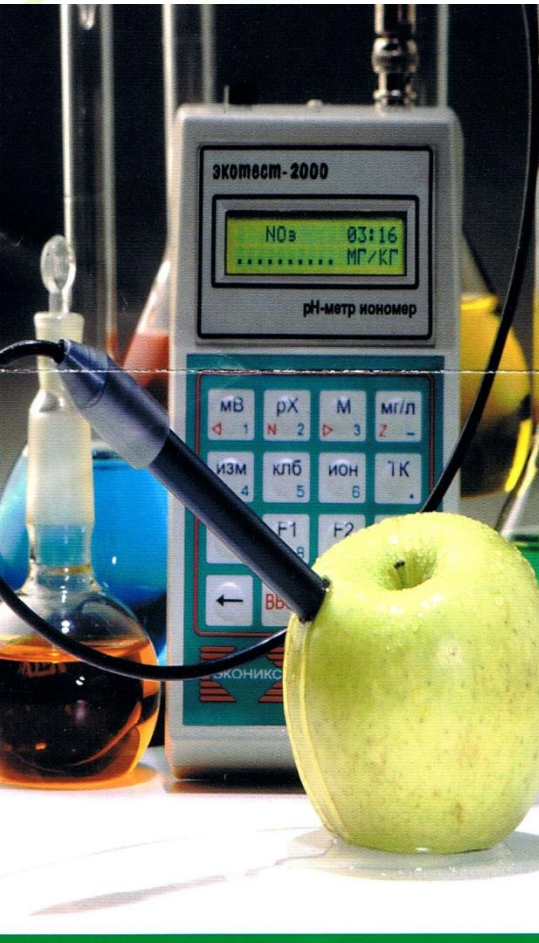
Медицина / Биология / Пищевые продукты

Биологические ткани и жидкости
Растения
Медикаменты
Пищевые продукты



Окружающая среда

Питьевая вода
Морская вода
Речная вода
Сточные воды
Почва
Осадки
Атмосферная пыль



ВИДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА. КЛАССИФИКАЦИЯ

- **По характеру получения информации: качественный, количественный (валовый, локальный), структурный.**
- **По объектам анализа: технический, агрохимический, криминалистический, гидрохимический, клинический, фармацевтический и др. .**
- **По объектам определения: аналитный, элементный, вещественный, молекулярный, функциональный, фазовый.**
- **По точности, продолжительности и стоимости анализа: экспресс, тест, арбитражный, рутинный.**

Классификация видов химического анализа по объектам определения

Вид химического анализа	Объект определения, или обнаружения (аналит)	Пример	Область применения
Изотопный	Атомы с заданными значениями заряда ядра и массового числа (изотопы)	^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{235}U	Атомная энергетика, контроль загрязнения окружающей среды, медицина, археология и др.
Элементный	Атомы с заданным значением заряда ядра (элементы)	Cs, Sr, U, Cr, Fe, Hg	Повсеместно
Вещественный	Атомы (в том числе ионы) элемента в данной степени окисления	Cr(III), Cr(VI), Fe(II), Hg(I)	Химическая технология, контроль окружающей среды, геология, металлургия и др.
Молекулярный	Молекулы с заданным составом и заданной структурой	Бензол, глюкоза, этанол	Медицина, контроль окружающей среды, агрохимия, химическая технология, криминалистика
Структурно-групповой, или функциональный	Совокупность молекул с заданными структурными характеристиками и близкими свойствами	Предельные углеводороды, моносахариды, спирты	Химическая технология, пищевая промышленность, медицина
Фазовый	Отдельная фаза или элемент в составе данной фазы	Графит в стали, кварц в граните	Металлургия, геология, технология строительных материалов

СТРУКТУРА СОВРЕМЕННОЙ АХ

- **Качественный анализ** – установление химического состава анализируемого объекта (включает идентификацию объекта и обнаружение отдельных компонентов).
- **Количественный анализ** – определение содержания (концентрации) отдельных компонентов в анализируемом объекте.
- **Структурный анализ** – определение структуры соединения (взаимного расположения и связей элементарных составных частей в молекулах).
- **Другие анализы** – локально-распределительный, кинетический и др.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ АХ

- **Идентификация** – установление тождества исследуемого соединения с уже известным веществом путем сравнения их физических и химических свойств.
- **Обнаружение** – проверка присутствия в анализируемом объекте отдельных компонентов.
- **Метод анализа** – это совокупность принципов, положенных в основу анализа вещества. Принцип анализа определяется явлениями природы, лежащими в основе физического или химического процесса.
- **Вид анализа** – это способ или специальный прием выполнения определения.
- **Методика** – это подробное описание всех условий и операций проведения анализа конкретного объекта.

СТАДИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Анализ – это процедура получения опытным путем данных о химическом составе вещества.

Основные стадии:

- **Пробоотбор.**
- **Пробоподготовка (разложение, маскирование и разделение компонентов)**
- **Собственно анализ (измерение аналитического сигнала)**
- **Оценка результатов измерения.**



Классификация методов химического анализа

МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

- ❖ **Инструментальные** (требуют использование приборов):
 - **Физические** (основаны на физических явлениях и процессах);
 - **Физико-химические** (основаны на химических реакциях, аналитический эффект которых фиксируется приборами).
- ❖ **Химические** (основаны на химических реакциях, аналитический эффект которых фиксируется органолептически).
- ❖ **Биологические** (основаны на явлениях жизни).

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

- **Качественный анализ** – это идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси.
- Он всегда предшествует количественному анализу.

Методы

Физические

Физико-
-химические

Химические

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В зависимости от способа выполнения бывают двух видов сухие и мокрые:

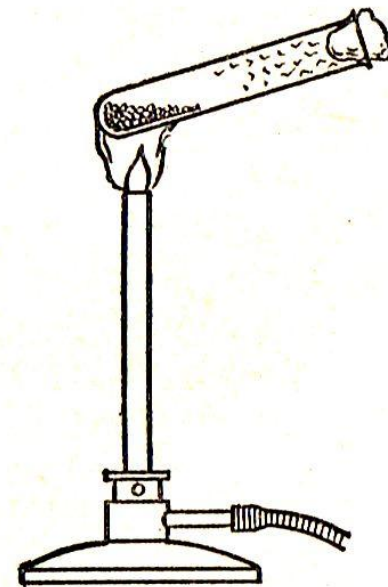
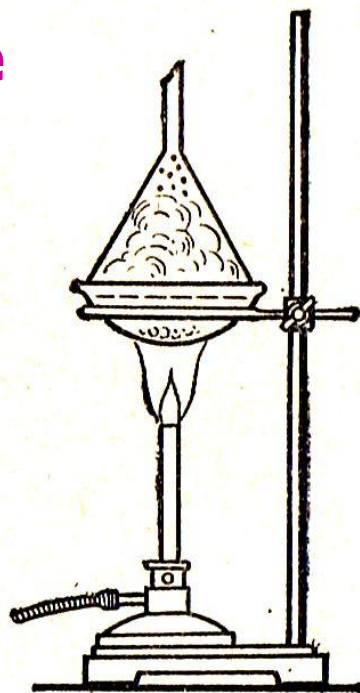
- ❖ **Сухие** – проводятся без перевода твердого вещества в раствор. Анализируемый раствор предварительно выпаривается.
- ❖ **Мокрые** – анализируемое вещество предварительно растворяется в подходящем растворителе и затем полученный раствор подвергается анализу.

СУХИЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Классифицируются
по технике исполнения:

Возгонка, разложение
при нагревании

Разложение солей
аммония:

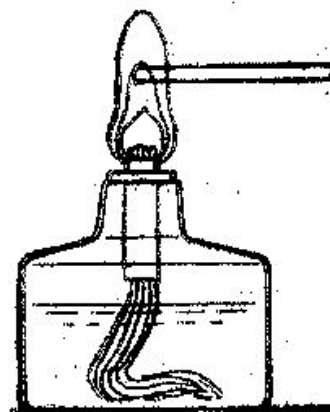


Порошковый метод

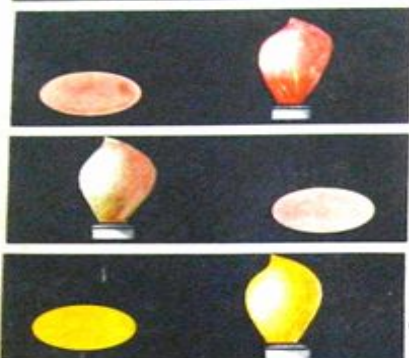


Пирохимические методы:

- Окрашивание бесцветного пламени летучими соединениями металлов;
- Образование окрашенных перлов;
- Окраска пепла.



ОКРАСКА ПЛАМЕНИ



КАРМИНОВО - КРАСНАЯ

КИРПИЧНО - КРАСНАЯ

ЖЕЛТАЯ

(ОКРАШИВАНИЕ НЕ ВИДНО ЧЕРЕЗ ИНДИГОВУЮ ПРИЗМУ)

КАТИОНЫ, ВЫЗЫВАЮЩИЕ ОКРАСКУ

Li^+ , Sr^{2+}

Ca^{2+}

Na^+

МОКРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Классифицируются в зависимости от массы анализируемого вещества и объема раствора:

- **Макроанализ** – $m = 10^{-1} - 1,0$ г;
 $v = 10 - 100$ мл.
- **Полумикроанализ** – $m = 10^{-1} - 10^{-2}$ г;
 $v = 10^{-1} - 10$ мл.
- **Микроанализ** – $m = 10^{-2} - 10^{-3}$ г;
 $v = 10^{-1} - 10^{-2}$ мл.
- **Ультрамикроанализ** – $m = 10^{-6} - 10^{-9}$ г;
 $v = 10^{-3} - 10^{-4}$ мл.
- **Субмикроанализ** – $m = 10^{-9} - 10^{-12}$ г;
 $v = 10^{-5} - 10^{-7}$ мл.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ МОКРЫХ МЕТОДОВ



ПОЛУМИКРОАНАЛИЗ:

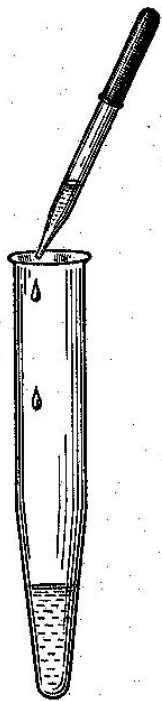
- ❖ **Пробирочный** – опыты проводят в пробирках, осадок отделяют центрифугированием;
- ❖ **Экстракционный** – определяемый компонент взаимодействует с реагентом в водной фазе, продукт реакции извлекается в другой (органический) растворитель. Опыт проводят в пробирках с притертыми пробками. Экстракция осуществляется при сильном встряхивании смеси.
- ❖ **Каталитический** – опыт проводят в пробирках, для ускорения реакции используют катализаторы.



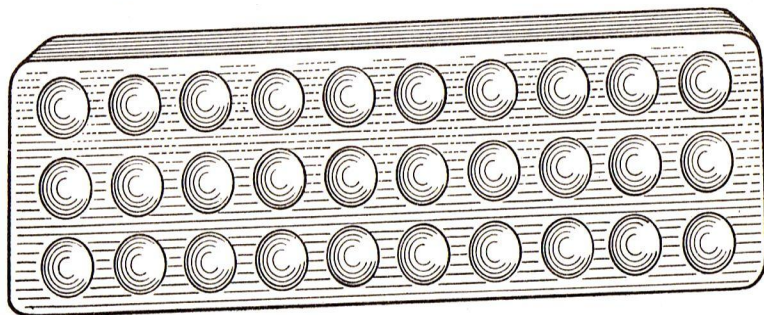
МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРИЕМЫ МОКРЫХ МЕТОДОВ

МИКРОАНАЛИЗ:

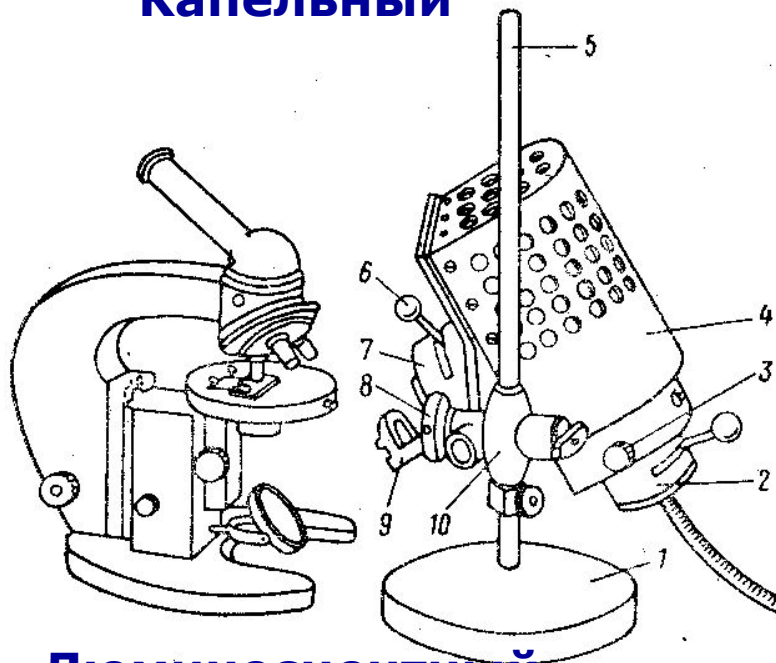
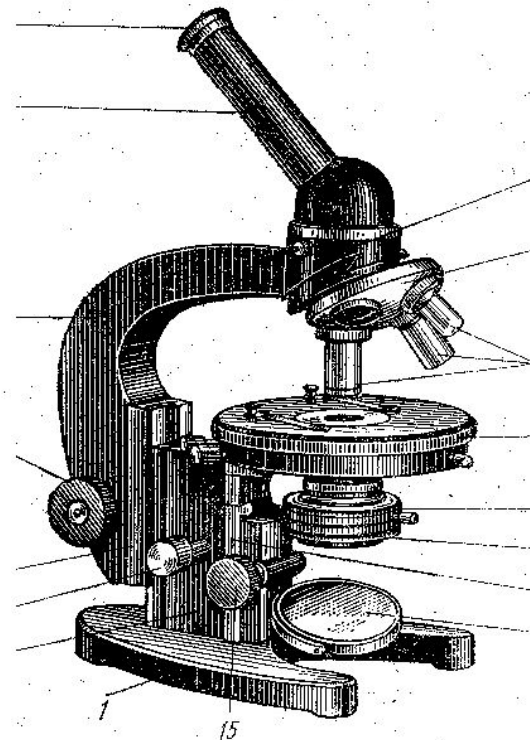
- ❖ **Капельный** – реакция проводится на капельной пластинке-палетке, предметном стекле или фильтровальной бумаге. Вещества добавляются по каплям.
 - ❖ **Люминесцентный** – реакция проводится капельно на предметном стекле или фильтровальной бумаге. Влажное пятно высушивается на воздухе и облучается УФ-светом. При этом наблюдается свечение (люминесценция). Требуется контрольный опыт.
 - ❖ **Микрокристаллоскопический** – реакция проводится капельно на предметном стекле. Полученный осадок рассматривается под микроскопом.
- 
- 



Пробирочный

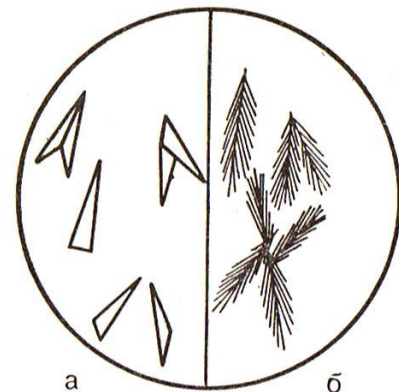
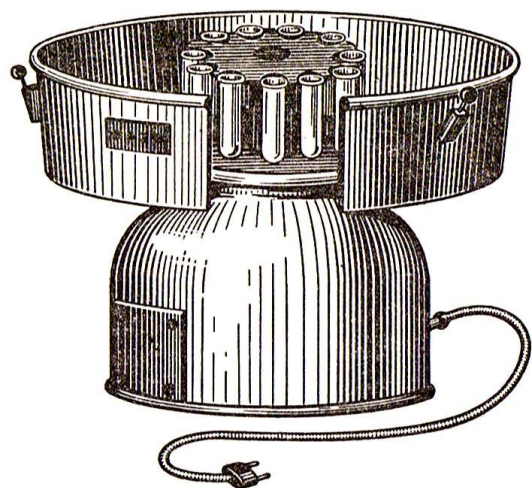


Капельный



Люминесцентный

Рис. 13. Установка для наблюдения люминесценции под микроскопом.



Микрористаллоскопический

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ, ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Химическая реакция, сопровождающаяся аналитическим эффектом, по которому можно судить о наличии определяемого компонента, называется **аналитической реакцией**.

Качественные аналитические реакции проводят добавляя к раствору неизвестного вещества (анализируемому раствору) другое известное вещество, называемое **реагентом** (реактивом).

В АХ выделяют четыре типа аналитических реакций: **кислотно-основные, осадительные, окислительно-восстановительные, реакции комплексообразования**.

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ, ЕЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Аналитические реакции должны удовлетворять следующим требованиям:

- Сопровождаться аналитическим эффектом (внешним признаком);**
- Иметь высокую чувствительность (низкий предел обнаружения);**
- Иметь достаточную избирательность.**

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ РЕАКЦИИ

- **Образование осадка с определенными свойствами.**
- **Получение окрашенного растворимого соединения.**
- **Выделение газа с известными свойствами.**
- **Изменение окраски индикаторов (для кислот и щелочей).**

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИИ

Это возможность открывать какой-то компонент в определенной его концентрации.

- Реакция тем более чувствительна, чем меньшую концентрацию иона с ее помощью можно обнаружить.
- Количественная характеристика чувствительности – **открываемый минимум (m)**. Это наименьшая масса компонента, содержащаяся в анализируемом растворе и открываемая данным реагентом при определенных условиях проведения реакции. Измеряется в микрограммах (мкг): $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$.
- Реакция считается аналитической, если $m \leq 50 \text{ мкг}$.

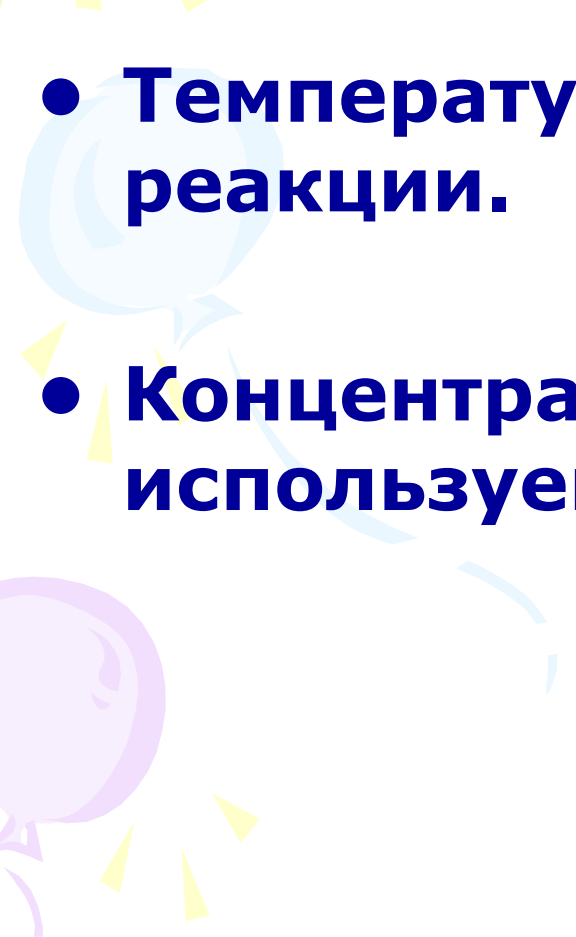
ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИИ

Это возможность открывать один или несколько компонентов в присутствии других (в сложных смесях).

- Реакция тем более избирательна, чем с меньшим числом компонентов она протекает.
- По избирательности аналитические реакции и реагенты делятся:
 - **Групповые** – позволяют открывать целую группу компонентов (ионов): HCl открывает 2-я группу катионов.
 - **Селективные** – позволяет открывать несколько ионов, принадлежащих разным аналитическим группам: KSCN открывает ионы кобальта и железа (Ш).
 - **Специфические** – открывают один ион в присутствии всех других ионов: щелочь при нагревании позволяет обнаружить ионы аммония.



УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

- **Реакция среды раствора.**
 - **Температурный режим проведения реакции.**
 - **Концентрация определяемого иона и используемого реагента.**
- 

АНАЛИТИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ИОНОВ

Все катионы и анионы объединяются в определенные аналитические группы со сходными аналитическими свойствами.

Классификации катионов:

- Сульфидная
- Аммиачно-фосфатная.
- Кислотно-основная.

Классификации анионов:

- Основана на их окислительно-восстановительных свойствах.
- Основана на образовании малорастворимых солей бария и серебра.

Аналитическая классификация катионов по кислотно-щелочной схеме

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Действие группового реагента
1	NH_4^+ , Na^+ , K^+	—	—
2	Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+}	HCl (2 М раствор)	Образуются осадки хлоридов PbCl_2 , AgCl , Hg_2Cl_2
3	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	H_2SO_4 (1 М раствор)	Образуются осадки сульфатов MSO_4
4	Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{IV} , As^{III} , As^{V}	NaOH или KOH (избыток 2 М раствора)	Первоначально образовавшиеся осадки гидроксидов растворяются в избытке реагента, образуя $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ и др.
5	Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{V}	NaOH или KOH (избыток 2 М раствора)	Образуются осадки гидроксидов, нерастворимые в избытке реагента: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и др.
6	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+}	NH_3 (избыток 25%-го раствора)	Образуются осадки гидроксидов, которые затем растворяются в избытке NH_3 , образуя комплексы $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Таблица 16.1. Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ (BO_2^-), PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^-	Раствор BaCl_2 в нейтральной или слабо щелочной среде
II ¹	Cl^- , Br^- , I^- , ${}^2\text{BrO}_3^-$, CN^- , NCS^- , ${}^3\text{S}^{2-}$	Раствор AgNO_3 в разбавленной (2 моль/л) азотной кислоте
III ⁴	NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- и др.	Отсутствует

ДРОБНЫЙ И СИСТЕМАТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

- **Дробный анализ** (Тананаев) – путем проведения дробных реакций из отдельных порций задачи с помощью специфических или селективных реагентов. Строгого порядка открытия ионов нет.
- **Систематический анализ** (Бергман, Тенар) – путем последовательного выделения из задачи отдельных аналитических групп и последующего открытия всех ионов каждой группы, соблюдая строгую последовательность проведения реакций.

Буферные растворы

Это индивидуальное соединение или смесь соединений, поддерживающие определенное значение pH раствора.

Примеры буферных растворов:

- **Ацетатный буфер – pH 4-6**
($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$)
- **Аммонийный буфер – pH 8-10**
($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$)
- **Концентрированные кислоты и щелочи.**