

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кафедра химии
НГАУ

доцент кафедры, к.п.н. Евгений Геннадьевич Медяков

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- **Аналитическая химия - это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приёмы качественного и количественного анализа. Под химическим анализом понимают совокупность действий, которые имеют своей целью получение информации о химическом составе объекта. В зависимости от поставленной задачи определяют элементный, молекулярный, фазовый, изотопный, вещественный состав и т.д. В зависимости от вида идентифицируемых частиц различают: элементный, молекулярный, функциональный, изотопный и фазовый анализы.**

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- ***Элементный анализ*** – это качественный и (чаще всего) количественный химический анализ, в результате которого определяют, какие химические элементы и в каких количественных соотношениях входят в состав анализируемого вещества.
- ***Функциональный анализ*** – открытие и определение различных функциональных групп, например, аминогруппы NH_2 , нитрогруппы NO_2 , карбонильной $\text{C}=\text{O}$, карбоксильной COOH , гидроксильной OH , нитрильной CN групп и др.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- ***Молекулярный анализ*** – открытие молекул и определение молекулярного состава анализируемого вещества, т.е. выяснение того, из каких молекул и в каких количественных соотношениях состоит данный анализируемый объект.
- ***Фазовый анализ*** – открытие и определение различных фаз (твердых, жидких, газообразных), входящих в данную анализируемую систему.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- *В зависимости от массы сухого вещества или объема раствора анализируемого вещества методы анализа подразделяются на: макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро- и субмикрометод идентификации.*

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Характеристика методов анализа по величине навески

Метод анализа	Масса навески, г	Объем, мл
Макроанализ (грамм-метод)	1-10	10-100
Полумикроанализ (сантиграмм-метод)	0,05-0,5	1-10
Микроанализ (миллиграмм-метод)	10^{-3} - 10^{-6}	10^{-1} - 10^{-4}
Ультрамикрометод (микрограмм-метод)	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}
Субмикроанализ (нанограмм-метод)	10^{-9} - 10^{-12}	10^{-7} - 10^{-10}

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- Для химической идентификации чаще всего используют реакции образования окрашенных соединений, выделение или растворение осадков, газов, образование кристаллов характерной формы, окрашивание пламени газовой горелки образование соединений, люминесцирующих в растворах.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Окрашивание пламени соединениями некоторых элементов

Элемент	Цвет пламени	Элемент	Цвет пламени
Литий	Карминово-красный	Индий	Сине-фиолетовый
Натрий	Желтый	Таллий	Изумрудно-зеленый
Калий	Фиолетовый	Свинец	Бледно-синий
Рубидий	Розово-фиолетовый	Мышьяк	Бледно-синий
Цезий	Розово-фиолетовый	Сурьма	Бледно-синий
Кальций	Кирпично-красный	Селен	Бледно-синий
Стронций	Карминово-красный	Теллур	Изумрудно-зеленый
Барий	Желто-зеленый	Медь	Зеленый, голубой
Бор	Зеленый	Молибден	Желто-зеленый

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- Про аналитическую химию говорят, что это наука о методах и средствах химического анализа и в известной мере установления химического строения. Под средствами подразумевают приборы, реактивы, стандартные образцы, программы для компьютеров и т. д.
- Методы и средства постоянно изменяются: привлекаются новые подходы, используются новые принципы явления из разных областей знаний. Аналитическая химия это сфера научного поиска, так за создание многих методов анализа присуждены Нобелевские премии (органический микроанализ, полярография, разные виды хроматографического анализа, фотоэлектронная спектроскопия и д. д.).

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- *Следует различать метод и методику анализа.*
- **Метод анализа вещества** – это краткое определение принципов положенных в основу анализа вещества.
- **Методика анализа** – это подробное описание всех условий и операций, которые обеспечивают правильность, воспроизводимость и другие регламентированные характеристики результатов анализа.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- Вообщем, под анализом подразумевают получение опытным путем данных о химическом составе и количестве вещества любыми методами – ***физическими, химическими, и физико-химическими.***
- Современная аналитическая химия включает в себя три раздела: ***качественный химический анализ, количественный химический анализ и инструментальные, т.е. физические и физико-химические методы.*** Выделение инструментальных методов в самостоятельный раздел до некоторой степени условно, поскольку с помощью этих методов решаются задачи как качественного, так и количественного анализа.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- **Качественный химический анализ** – это определение (открытие) химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.
- **Количественный химический анализ** – это определение количественного состава, т.е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.
- При проведении качественного и количественного анализов используют аналитические признаки веществ и аналитические реакции.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- **Аналитические признаки** – это свойства анализируемого вещества или продуктов его превращения, которые позволяют судить о наличии в нём тех или иных компонентов.
- **Характерные аналитические признаки** – цвет, запах, угол вращения плоскости поляризации света, радиоактивность, способность к взаимодействию с электромагнитным излучением и др. **Аналитическая реакция** – это хим. превращение анализируемого вещества при действии аналитического реагента с образованием продуктов с заметными аналитическими признаками.

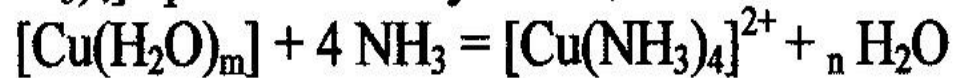
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

- **Чаще всего используют реакции:**
 - **Образования окрашенных соединений**
 - **Выделение или растворение осадков**
 - **Выделение газов**
 - **Образование кристаллов характерной формы**
 - **Окрашивание пламени газовой горелки**
 - **Образование соединений, люминесцирующих в растворах**
- **На результаты проведения аналитических реакций влияют температура, концентрация растворов, рН среды, присутствие других веществ (мешающих, маскирующих, катализирующих процессы).**

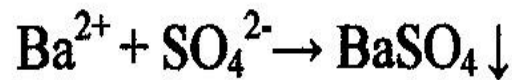
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Пример:

1. Ион меди Cu^{2+} в водных растворах существует в форме аквакомплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_m]$, при взаимодействии с аммиаком обретает растворимый комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]$ ярко сине-голубого цвета:



2. Ион Ba^{2+} можно осадить, прибавляя раствор, содержащий сульфат-ионы $[\text{SO}_4^{2-}]$, в форме малорастворимого белого осадка сульфата Ba:



Белый осадок карбоната Ca^{2+} растворяется при действии кислот, при этом выделяется диоксид углерода:



Качественный анализ

- Основной задачей качественного химического анализа катионов и анионов является идентификация (открытие) того или иного иона, т.е. доказательство его присутствия или отсутствия в анализируемом объекте.
- Методы качественного анализа базируются на ионных реакциях. В ходе реакций для обнаружения элементов или ионов используют вещества, которые называются реактивами или реагентами обнаружения. Реагенты подразделяются на специфические (характерные), селективные (избирательные) и групповые.

Качественный анализ

- *1) Специфическими* называются реагенты, которые дают характерную реакцию только с одним ионом и позволяют обнаружить его в смеси многих других ионов. Например, обнаружение иона йода (крахмал)
- *2) Селективные* реагенты позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов. Например: реактив $K_4[Fe(CN)_6]$ образует окрашенные соединения с ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} .

Качественный анализ

- *3) Групповыми* называются реагенты, которые обнаруживают ионы определенной аналитической группы. Например, если к раствору, содержащему ионы Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} др. добавить раствор HCl , то эти ионы выпадут в осадок (AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2) и их можно отделить от других ионов. С помощью групповых реактивов осуществляется систематический ход анализа, т.е. проводят разделение и обнаружение ионов в определенном порядке.

Качественный анализ

- Специфичность реактивов можно повысить изменением среды растворов, связыванием мешающих ионов и др. Но из-за недостаточности специфичности многих реактивов, в качественном анализе наиболее широко используется метод разделения ионов, т.е. систематический анализ.

Качественный анализ

- Качественный анализ характеризуется пределом обнаружения, т.е. минимальным количеством надежно идентифицируемого вещества, и предельной концентрацией раствора $C_{x\min}$. Эти две величины связаны друг с другом соотношением
- $C_{x\min} = [\text{Предел обнаружения, мкг/Объем (мл)} \cdot 10^6]$
- Применяют только такие реакции, пределы обнаружения которых не превышают 50 мкг.

Качественный анализ

- **Качественный химический анализ** включает **дробный и систематический анализ**.
Дробный анализ – обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью *специфического* реагента в присутствии всех компонентов пробы. *Систематический анализ* предусматривает разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона.
- Широкое распространение при *систематическом* анализе катионов и анионов получили *групповые реагенты*.

Качественный анализ

- В связи с применением различных групповых реагентов сформировались и различные аналитические классификации катионов по группам или различные химические методы качественного анализа катионов: **сероводородный (сульфидный), аммиачно-фосфатный, кислотнo-основной, карбонатный, сульфидно-основной и др.**

Качественный анализ

Наиболее распространенными являются три аналитические классификации катионов по группам: **сероводородная (сульфидная), аммиачно-фосфатная (или фосфатно-аммиачная) и кислотнo-основная**, причем сероводородный метод анализа в последние десятилетия применяются все реже, так как он требует получения и применения токсичного сероводорода и довольно продолжителен. **Каждая классификация основана на химических свойствах катионов, связана с положением соответствующих элементов периодической системе и их электронным строением.**

Качественный анализ

Кислотно-основная классификация катионов.

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+	Нет
II	Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	Растворы HCl
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Растворы H_2SO_4
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+}	Растворы NaOH в присутствии H_2O_2
V	Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}	Раствор NaOH или раствор аммиака (25%)
VI	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Раствор аммиака (25%)

Количественный анализ

- **Количественный химический анализ** – это определение количественного состава вещества, т. е. установление количества химических элементов, ионов, атомов, атомных групп, молекул в анализируемом веществе.
- В основе количественного анализа лежит **закон сохранения массы, сущность которого состоит в том, что масса всех веществ, вступающих в химическую реакцию, равна массе всех продуктов реакции**. Этот закон был сформулирован русским ученым М.В. Ломоносовым (1711-1765) в 1748 г. и экспериментально подтвержден им же в 1756 г. Позже в 1789 г. этот закон сформулировал также знаменитый французский ученый А.Л. Лавуазье (1743-1794).

Количественный анализ

- **Количественный химический анализ развивался в двух направлениях – гравиметрический (весовой) анализ и титриметрический (объемный) анализ, причем долгое время предметом количественного химического анализа были, как и в качественном химическом анализе, неорганические вещества.**
- **В настоящее время гравиметрический анализ широко используется при исследовании неорганических и органических соединений, а также природных веществ животного и растительного происхождения.**

Количественный анализ

- Наибольшее значение среди химических методов количественного анализа имеют гравиметрический (весовой) и титриметрический (объемный). Эти методы называют классическими. Они остаются непревзойденными по точности, относительная погрешность определения редко превышает 0,1-0,2%. В последнее время классические методы постепенно уступают место инструментальным, погрешность которых составляет 2-5%. Однако, классические методы по-прежнему являются стандартными для оценки правильности определений.

Количественный анализ

- Важнейшими характеристиками методов анализа является их чувствительность и точность.
- **Чувствительностью метода** – называют наименьшее количество вещества, которое можно достоверно определить данным методом.
- **Точностью анализа** называют относительную ошибку определения, которая представляет собой отношения разности найденного (x_1) и истинного (x) содержания вещества к истинному содержанию вещества. Относительную ошибку определения (%) находят по формуле:
- **Отн. ошибка = $(X_1 - X) / X \cdot 100\%$**
- За истинное содержание принимают среднеарифметическое содержание вещества, найденное при анализе пробы в 5-7 параллельных определениях.

Гравиметрический метод анализа

- *Гравиметрический анализ основан на точном измерении массы определяемого вещества или его составных частей, выделенных в виде соединений точно известного постоянного состава.*
- Гравиметрия – это абсолютный, т.е. безэталонный метод.

Гравиметрический метод анализа

- Недостатком метода является длительность определения, особенно при серийных анализах большого числа проб, а также неселективность, т.к. реагенты осадители редко бывают специфичными. Поэтому часто необходимо предварительное разделение.
- Гравиметрическим методом можно определять большинство неорганических катионов, анионов и нейтральных соединений типа I_2 , H_2O , CO_2 , SO_2 . Для осаждения применяют неорганические и органические реагенты, причем органические являются более селективными. Для органических веществ гравиметрический метод имеет ограниченное применение.

Гравиметрический метод анализа

- *Методы гравиметрического анализа делятся на:*
- **метод выделения** - определяемую составную часть выделяют в свободном состоянии и взвешивают;
- **метод осаждения** – определяемую составную часть осаждают в виде малорастворимого соединения определенного состава. Осадок промывают, прокаливают и взвешивают;
- **метод отгонки** – определяемую составную часть превращают в летучее соединение и отгоняют при нагревании. Данный метод применяется редко.

Титриметрический метод анализа

- Титриметрический анализ основан на точном измерении объемов веществ, вступающих в химическую реакцию. В титриметрии используют реакции всех типов: с переносом протона, электрона, электронной пары, а также процессы осаждения.

Титриметрический метод анализа

Классификация титриметрических методов.

Метод	Тип реакции	Титранты
Нейтрализация, или кислотно-основное титрование	Кислотно-основной $H^+ + OH^- = H_2O$	HCl, NaOH, Na ₂ CO ₃
Оксидиметрия, или окислительно-восстановительное титрование	Окислительно-восстановительный $a OX_1 + b Red_2 = a Red_1 + b OX_2$	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , Na ₂ S ₂ O ₃
Комплексонометрия	Комплексообразование $M + L = ML$	Трилон Б (НЭДТУ)
Осаждение	Осаждение труднорастворимых солей $M + X = MX \downarrow$	AgNO ₃ , KSCN

Титриметрический метод анализа

- В этом методе используют растворы реактивов точно известной концентрации – титранты. Процесс медленного прибавления титранта к раствору определяемого вещества называется титрованием. Момент титрования, когда количество прибавленного титранта становится эквивалентным количеству определяемого вещества называется **эквивалентной точкой титрования или точкой эквивалентности (ТЭ)**.
- Её определяют с помощью индикатора или по изменению физико-химических характеристик титруемого раствора. Метод отличается быстротой и точностью полученных результатов.

Титриметрический метод анализа

- Реакция титрования должна отвечать следующим требованиям:
- -быть строго стехиометричной,
- -быстро протекать,
- -протекать количественно, т.е. константа равновесия должна быть высокой,
- -должен существовать способ фиксирования точки эквивалентности.

Титриметрический метод анализа

- **Виды титрования**
- По способу выполнения различают прямое, обратное титрование и титрование заместителя.
- При прямом титровании титрант непосредственно добавляют к титруемому веществу. Этот способ применяют только при выполнении всех перечисленных выше требований.
- Если скорость реакции мала или не удается подобрать индикатор, или наблюдаются, например, потери определяемого вещества из-за его летучести, то используют прием обратного титрования – к определяемому веществу добавляют избыток титранта, доводят реакцию до конца, а затем находят количество непрореагировавшего титранта путем титрования с другим реагентом известной концентрации.

Титриметрический метод анализа

- Способы приготовления точных растворов.

Обычно при титриметрическом определении проводят несколько параллельных титрований. При этом возможно два варианта: **метод пипетирования** и **метод отдельных навесок**.

- **Метод пипетирования** заключается в титровании равных порций раствора (**аликвот**) отбираемых пипеткой из мерной колбы определенного объема, в которой растворена навеска анализируемого вещества. Для расчета берут среднее арифметическое из результатов параллельных титрований. Этот метод более быстрый и менее трудоемкий.
- **Метод отдельных навесок** заключается в том, что «n» навесок вещества растворяют в небольших объемах растворителя (знать их нет необходимости) и проводят титрование в каждом растворе.

Титриметрический метод анализа

- **Растворы, применяемые в титриметрии**
- Для титриметрического определения необходимо, чтобы раствор титранта был стандартизирован. Под стандартизацией раствора титранта понимают установление его точной концентрации с относительной погрешностью, обычно не превышающей 0,1%. **Титрант с известной концентрацией называют стандартным раствором.**

Титриметрический метод анализа

- Для приготовления многих стандартных растворов можно воспользоваться **фиксанами**. Фиксанал представляет собой ампулу, в которой запаяно точно известное количество стандартного вещества или раствора. Чтобы получить раствор известной концентрации, нужно разбить ампулу над специальной воронкой с пробивным устройством, перенести содержимое ампулы в мерную колбу подходящего объема и разбавить его водой до метки.

Титриметрический метод анализа

- Метод нейтрализации
- Метод применяется для определения содержания различных кислот, оснований, кислых и гидролизующихся солей. В основе метода лежит реакция:
- $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
- В процессе титрования непрерывно изменяется pH титруемого раствора, поэтому кривые титрования целесообразно строить в координатах pH- f (логарифмическая кривая).
- Для кислотно-основного титрования линейные кривые не используются, поскольку $[\text{H}^+]$ меняется в очень широких пределах.

Титриметрический метод анализа

- Отношение количества оттитрованного в данный момент вещества n_T к исходному количеству n_0 называется степенью оттитрованностью (f) или
- $f = \frac{V_T}{V_0}$, где
- V_T - объем титранта, добавленный к данному моменту титрования,
- V_0 - исходный объем титруемого вещества.

Титриметрический метод анализа

- Для фиксирования конца титрования используют визуальные (это титрование с индикатором цветным или флуоресцентным) и инструментальные методы (потенциометрическое, амперометрическое, фотометрическое).

Титриметрический метод анализа

- Цветные индикаторы в кислотно-основном титровании это слабые органические кислоты и основания. Существуют одноцветные (например, фенолфталеин) и двухцветные (метилоранж) индикаторы. Выбор индикатора для титрования производится по кривой титрования двумя способами:
 - Для данного титрования пригоден тот индикатор, для которого интервал т.е. область перехода ΔpH попадает в область скачка на кривой титрования.
 - Для данного титрования, пригоден тот индикатор, для которого показатель титрования pT находится наиболее близко к pH эквивалентной точки титрования.

Титриметрический метод анализа

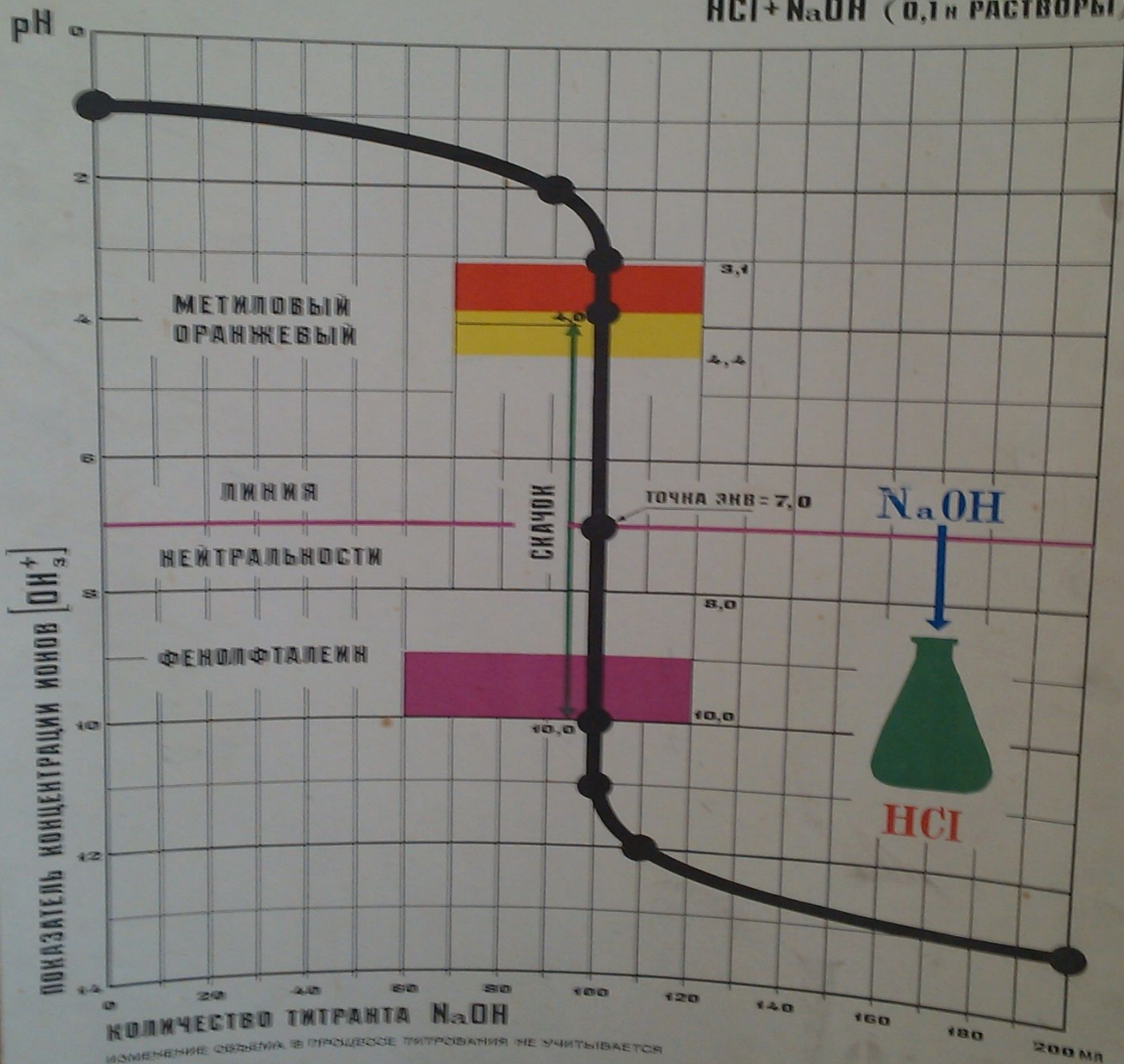
- **Окислительно-восстановительное титрование**
- В основе метода лежит окислительно-восстановительная реакция. В процессе титрования изменяется потенциал окислительно-восстановительной системы при изменении соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм.
- Данный метод применяется для определения окислителей и восстановителей прямым титрованием и для ионов, не обладающих переменной валентностью, косвенным титрованием. Методы оксидиметрического титрования классифицируются в зависимости от титранта.

Титриметрический метод анализа

Способы	Титрант	Метод	Титрант
Перманганатометрия	KMnO_4	Броматометрия	KBrO_3
Хроматометрия	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ реже K_2CrO_4	Ванадатометрия	NH_4VO_3
Йодометрия	Для определения восстановителей KI_3 , окислителей $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Аскорбинометрия	Аскорбиновая кислота
		Титанометрия	$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$

КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ СИЛЬНЫМ ОСНОВАНИЕМ

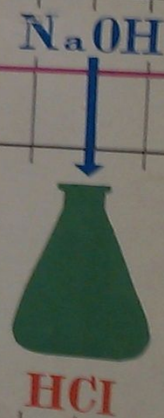
$\text{HCl} + \text{NaOH}$ (0,1N РАСТВОРЫ)



ПОКАЗАТЕЛЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ $[\text{OH}^+]$

КОЛИЧЕСТВО ТИТРАНТА NaOH

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА В ПРОЦЕССЕ ТИТРОВАНИЯ НЕ УЧИТЫВАЕТСЯ



КРИВАЯ ТИТРОВАНИЯ СЛАБОГО ОСНОВАНИЯ СИЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ

$\text{NH}_2\text{OH} + \text{HCl}$ (0,1 н РАСТВОРЫ)

