

# 1. Предмет аналитической химии и ее основные понятия

Лекции по курсу

АХиФХМА

БХТ-21

# Рекомендуемая литература

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии (в 3-х томах)
2. Аналитическая химия. Под ред. Ю.А. Золотова (в 2-х томах)
3. Пискарева С.К. Аналитическая химия (для СПО)
4. Лебедева М.И. Аналитическая химия (ТГТУ)
5. Кристиан Г. Аналитическая химия (в 2-х томах)

<http://chembaby.com/uchebnye-materialy/xim/2-kurs/analiticheskaya-ximiya/>

# 1.1 Предмет аналитической химии

- Анализ и синтез
- Аналитическая химия – наука о методах качественного и количественного состава вещества
- Аналитическая химия – это раздел химической науки, разрабатывающий на основе фундаментальных законов химии и физики принципиальные методы и приёмы качественного и количественного анализа атомного, молекулярного и фазового состава вещества
- Отличие аналитической химии от простого набора методов анализа

## Задачи аналитической химии:

- Развитие теоретических основ методов анализа;
- Усовершенствование методов анализа;
- Разработка новых методов анализа.

## Роль аналитической химии в химической технологии:

- Контроль сырья, полупродуктов и готовой продукции

# 1.2 Классификация методов анализа химического состава

- Качественный и количественный
- Элементный, функциональный, молекулярный и фазовый

## Компоненты:

- Основные (1-100%)
- Неосновные (0.01-1%)
- Примесные

## 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)	$10^{-9}$ - $10^{-12}$	$10^{-7}$ - $10^{-10}$

- Сухой и мокрый
- Валовой и локальный
- Деструктивный и недеструктивный
- Контактный и дистанционный
- Дискретный и непрерывный

Состав вещества определяется по его свойствам

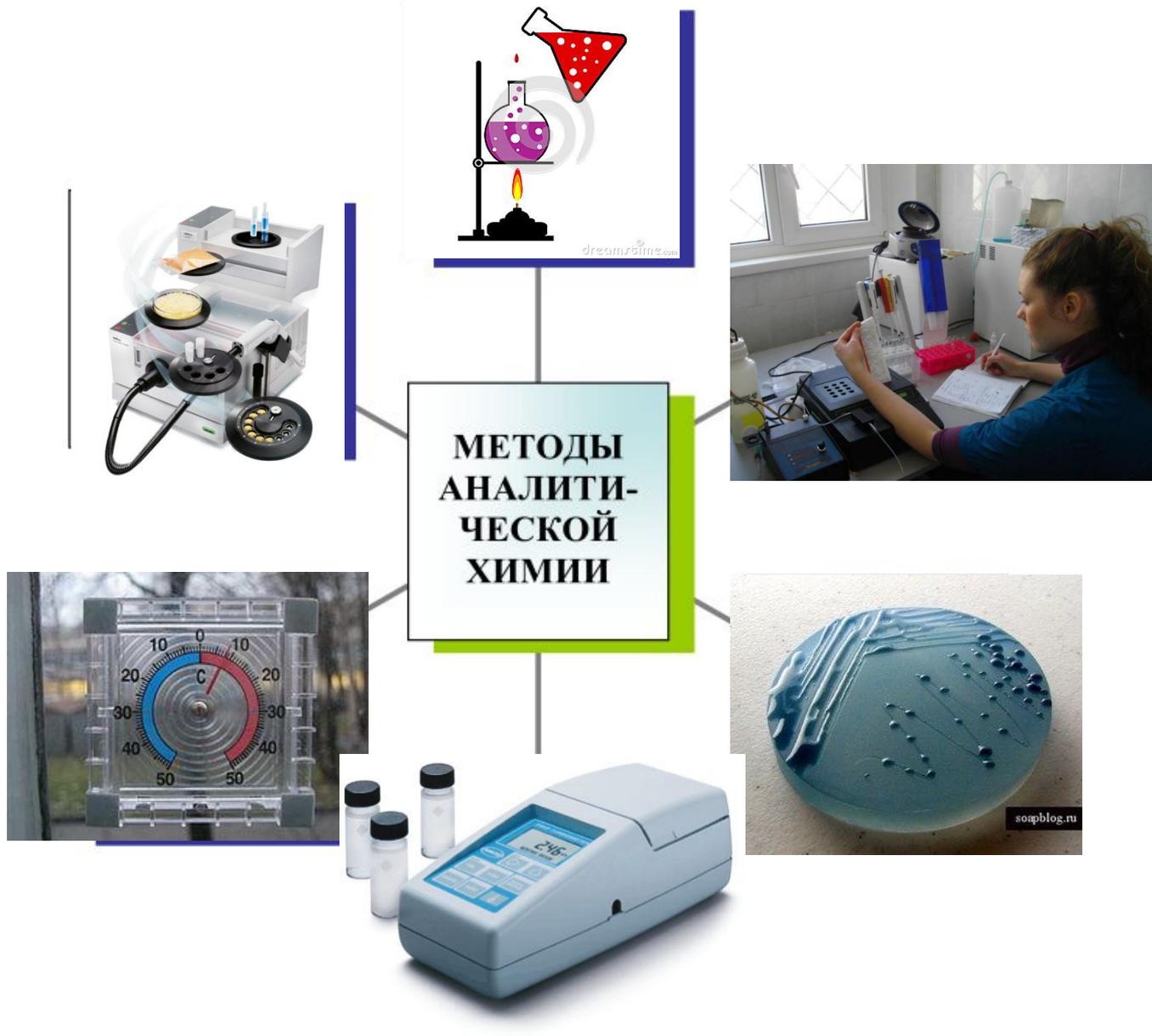
- Свойства:

- интенсивные (характерный спектр испускания или поглощения, длина волны или частота линии в спектре, показатель преломления вещества)

- экстенсивные (светопоглощение, интенсивность спектральной линии, показатель преломления раствора)

Любое свойство вещества, которое можно использовать для установления качественного или количественного состава объекта, называется *аналитическим сигналом*.

Методы анализа химического состава основаны на получении и измерении аналитического сигнала



Классификация методов аналитической химии по принципу получения аналитического сигнала

# Классификация инструментальных методов анализа



# 1.3 Качественная реакция и ее параметры

Качественные реакции – это химические превращения, которые сопровождаются характерными признаками, благодаря которым возможно распознавание веществ

- Образование окрашенных соединений
- Выделение или растворение осадков
- Выделение газов
- Образование кристаллов характерной формы
- Окрашивание пламени газовой горелки
- Образование соединений, люминесцирующих в растворах



- $C_{\text{пред}}$ , г/мл
- $n$ , МКГ
- $V_{\text{пред}}$ , мл/г
- $V_{\text{min}}$ , мл

$$n = C_{\text{пред}} \times V_{\text{min}} \times 10^6$$

$$V_{\text{пред}} = 1/C_{\text{пред}}$$

Применяют только такие реакции, в которых  $n \leq 50$  мкг

# Требования, предъявляемые к качественной реакции

- Высокая скорость или быстрое установление равновесия
- Необратимость
- Внешний признак
- Высокая чувствительность
- Специфичность

# 1.4 Методы маскирования, разделения и концентрирования

- Маскирование – это перевод мешающих компонентов в такую форму, которая не оказывает мешающего влияния.

- Например, при определении  $\text{Co}^{2+}$  по реакции
- $\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  - комплекс голубого цвета
- Мешают ионы  $\text{Fe}^{3+}$
- $\text{Fe}^{3+} + n\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})]^{3-n}$ ,  $n=1\dots 6$ ; - комплекс красного цвета
- маскирующий агент –  $\text{F}^-$  -ионы:
- $\text{Fe}^{3+} + \text{F}^- \rightarrow [\text{FeF}]^{6-}$  – бесцветный комплекс, более устойчивый, чем комплекс с роданид-ионами

# Разделение и концентрирование

- Разделение – это операция (процесс), в результате которой компоненты, составляющие исходную смесь, отделяются друг от друга.
- Концентрирование – операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации или количества микрокомпонентов к концентрации или количеству макрокомпонентов.

# Отличие:

- При разделении концентрации компонентов могут быть близки, а могут и сильно различаться
- При концентрировании концентрации компонентов резко различаются

# Методы:

- испарение: упаривание и выпаривание (досуха);
- озоление - анализируемый материал путем термической обработки на воздухе превращается в минеральный остаток (золу);
- кристаллизация;
- экстракция (различие в растворимости извлекаемого компонента в двух контактирующих несмешивающихся фазах);
- сорбционные (адсорбция, абсорбция и хемосорбция);
- электрохимические;
- хроматографические;
- осаждение и соосаждение

# 1.5 Системы качественного анализа

- Реагенты:

1) Специфические - дают характерную реакцию только с одним ионом и позволяют обнаружить его в смеси многих других ионов.

Например, обнаружение иона йода (крахмал)

2) Селективные - позволяют обнаруживать несколько веществ или ионов.

Например: реактив  $K_4[Fe(CN)_6]$  образует окрашенные соединения с ионами  $Fe^{3+}$  и  $Cu^{2+}$

3) Групповые - обнаруживают ионы определенной аналитической группы.

Например, если к раствору, содержащему ионы  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$  добавить раствор  $HCl$ , то образуется осадок ( $AgCl$ ,  $PbCl_2$ ,  $Hg_2Cl_2$ ), за счет чего эти ионы можно отделить от других ионов.

С помощью групповых реактивов осуществляется систематический ход анализа, т.е. проводят разделение и обнаружение ионов в определенном порядке.

- Дробный анализ - обнаружение иона или вещества в анализируемой пробе с помощью специфического реагента в присутствии всех компонентов пробы.
- Систематический анализ - разделение смеси анализируемых ионов по аналитическим группам с последующим обнаружением каждого иона

# Классификации катионов по группам

- сероводородная (сульфидная)
- аммиачно-фосфатная (или фосфатно-аммиачная)
- КИСЛОТНО-ОСНОВНАЯ

## Сероводородная (сульфидная) классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$	Нет
II	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в аммиачном буфере (pH~9,2)
III	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+*}$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+**}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (pH=7-9)
IV	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Bi}^{3+***}$ $\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+****}$	Раствор $\text{H}_2\text{S}$ при pH=0,5 (HCl)
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Раствор HCl

\* Осаждаются в виде гидроксидов

\*\* Осаждаются в виде сульфидов

\*\*\* Сульфиды этих катионов не растворяются в растворе сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  и в растворе полисульфида  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_n$

\*\*\*\* Сульфиды этих катионов растворяются в растворе сульфида натрия или полисульфида аммония.

## Аммиачно-фосфатная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	$\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}; *$ $\text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+} **$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в водном аммиаке (25%)
III	$\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{4+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ; фосфаты растворимы в водном аммиаке***
IV	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$	Растворы $\text{HNO}_3$
V	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Растворы $\text{HCl}$

\* Фосфаты этих катионов растворимы в уксусной кислоте  $\text{CH}_3\text{COOH}$

\*\* Фосфаты этих катионов нерастворимы в уксусной кислоте

\*\*\* Иногда групповым реагентам считают водный раствор аммиака, осаждающий гидроксиды этих катионов, растворимые в избытке аммиака.

## Кислотно-основная классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент
I	$\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	Нет
II	$\text{Ag}^+, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	Растворы HCl
III	$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	Растворы $\text{H}_2\text{SO}_4$
IV	$\text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Cr}^{3+}$	Растворы NaOH в присутствии $\text{H}_2\text{O}_2$
V	$\text{Mg}^{2+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	Раствор NaOH или раствор аммиака (25%)
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$	Раствор аммиака (25%)

# Группы анионов

## Классификация анионов, основанная на образовании малорастворимых солей бария и серебра

Группа	Анионы	Групповой реагент
I	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ , $(\text{BO}_2)^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{F}^-$	Раствор $\text{BaCl}_2$ в нейтральной или слабо щелочной среде
II	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , ${}^2\text{BrO}_3^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{NCS}^-$ , ${}^3\text{S}^{2-}$	Раствор $\text{AgNO}_3$ в разбавленной (2 моль/л) азотной кислоте
III	$\text{NO}_2^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ и др.	Отсутствует

## Классификация анионов, основания на О-В свойствах

Группа	Анионы	Групповой реагент
I Окислители	$\text{BrO}_3^-$ , $\text{AsO}_4^{3-}$ , ${}^1\text{NO}_3^-$ , ${}^2\text{NO}_2^-$	Раствор KI в сернокислой среде
II Восстановители	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$	Раствор I <sub>2</sub> в KI
	$\text{S}^{2-}$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , ${}^2\text{NO}_2^-$ , ${}^3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , ${}^4\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{CN}^-$ , $\text{SCN}^-$	Раствор KMnO <sub>4</sub> в сернокислой среде
III Индиферентные	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}(\text{BO}_2^-)$	Отсутствует