

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ненашева Л.В., Юдина Т.Г.



УДК 546(075.32)
ББК 24.4я723
КТК 155
Н51

Авторы:

Ненашева Лариса Владимировна — ФГБОУ ВО «Кубанский государственный медицинский университет» Минздрава России, доцент кафедры фундаментальной и клинической биохимии, к.х.н.;

Юдина Татьяна Геннадьевна — ФГБОУ ВО «Кубанский государственный медицинский университет» Минздрава России, ассистент кафедры фундаментальной и клинической биохимии.

Рецензенты:

Литвинова Татьяна Николаевна — профессор, к.м.н., д.п.н., профессор кафедры фундаментальной и клинической биохимии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный медицинский университет» Минздрава России, заслуженный деятель науки Кубани;

Яранцева Наталья Дмитриевна — кандидат фармацевтических наук, доцент, заведующий кафедрой фармацевтической технологии и химии Белорусского государственного медицинского университета.

Ненашева Л. В.

Н51 Аналитическая химия : учебник [Электронный ресурс] / Л. В. Ненашева, Т. Г. Юдина. — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 301 с.). — Ростов н/Д : Феникс, 2022. — 300 с. : ил. — (Среднее медицинское образование). — ISBN 978-5-222-38568-5

Учебник состоит из трех разделов: «Теоретические основы аналитической химии», «Качественный анализ», «Количественный анализ». Содержание соответствует ФГОС и программе дисциплины ОП.10 Аналитическая химия по специальности «Фармация».

Благодаря большому количеству примеров показана связь аналитической химии с конкретными задачами фармации, решению которых обучают в учреждениях среднего медицинского образования (медицинские колледжи, фармацевтические техникумы). В состав учебника кроме теории включены разноуровневые и разнохарактерные задания для самостоятельной работы с ответами для самопроверки, практические работы, приложение. Наличие прикладного материала делает издание полноценным учебным комплексом по аналитической химии для фармацевтов, который будет полезен не только студентам, но и преподавателям медико-фармацевтических колледжей.

Деривативное электронное издание на основе печатного издания:

Аналитическая химия : учебник / Л. В. Ненашева, Т. Г. Юдина. — Ростов н/Д : Феникс, 2022. — 300 с. : ил. — (Среднее медицинское образование). — ISBN 978-5-222-27008-0

© Л. В. Ненашева,
Т. Г. Юдина, 2020
© ООО «Феникс», 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	8
РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ	10
Тема 1.1. Введение	10
§ 1. Предмет аналитической химии, ее значение и задачи. Связь аналитической химии с другими дисциплинами.....	10
§ 2. Методы химического анализа	13
РАЗДЕЛ 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ	17
Тема 2.1. Методы качественного анализа	17
§ 1. Основные понятия качественного химического анализа ...	17
§ 2. Чувствительность аналитической реакции	21
§ 3. Аналитическая классификация катионов	23
Тема 2.2. Катионы I и II аналитических групп	28
§ 1. Катионы I аналитической группы	28
ПР № 1. Аналитические реакции катиона натрия	32
ПР № 2. Аналитические реакции катиона калия	33
ПР № 3. Аналитические реакции катиона аммония.....	36
§ 2. Катионы II аналитической группы.....	38
ПР № 1. Аналитические реакции катионов II аналитической группы с групповым реагентом	40
ПР № 2. Аналитические реакции катиона серебра	41
Тема 2.3. Катионы III и IV аналитических групп	44
§ 1. Катионы III аналитической группы	44
ПР № 1. Аналитические реакции катионов III аналитической группы с групповым реагентом	46
ПР № 2. Аналитические реакции катиона кальция	47
ПР № 3. Аналитические реакции катиона бария	48
§ 2. Катионы IV аналитической группы	50
ПР № 1. Аналитические реакции катионов IV аналитической группы с групповым реагентом	52
ПР № 2. Аналитические реакции катиона алюминия	52
ПР № 3. Аналитические реакции катиона цинка	54
Тема 2.4. Катионы V и VI аналитических групп	57
§ 1. Катионы V аналитической группы	57
ПР № 1. Аналитические реакции катионов V аналитической группы с групповым реагентом	60

ПР № 2. Аналитические реакции катионов V аналитической группы с групповым реагентом в присутствии пероксида водорода.....	61
ПР № 3. Аналитические реакции катиона магния.....	61
ПР № 4. Аналитические реакции катиона марганца(II).....	63
ПР № 5. Аналитические реакции катиона железа(III).....	65
ПР № 6. Аналитические реакции катиона железа(II).....	67
§ 2. Катионы VI аналитической группы.....	69
ПР № 1. Аналитические реакции катиона меди(II).....	71
ПР № 2. Аналитические реакции катиона кобальта(II).....	74
Тема 2.5. Систематический анализ катионов I–VI аналитических групп.....	78
ПР. Систематический анализ катионов I–VI аналитических групп.....	79
Тема 2.6. Анионы I–III аналитических групп.....	86
§ 1. Аналитическая классификация анионов.....	86
§ 2. Первая аналитическая группа анионов.....	87
ПР № 1. Аналитические реакции сульфат-иона.....	90
ПР № 2. Аналитические реакции сульфит-иона.....	91
ПР № 3. Аналитические реакции тиосульфат-иона.....	93
ПР № 4. Аналитические реакции карбонат-иона.....	95
ПР № 5. Аналитические реакции фосфат-иона.....	96
ПР № 6. Аналитические реакции тетраборат-иона.....	97
ПР № 7. Аналитические реакции оксалат-иона.....	98
§ 3. Вторая аналитическая группа анионов.....	100
ПР № 1. Аналитические реакции хлорид-иона.....	102
ПР № 2. Аналитические реакции бромид-иона.....	103
ПР № 3. Аналитические реакции йодид-иона.....	104
ПР № 4. Аналитические реакции сульфид-иона.....	106
§ 4. Третья аналитическая группа анионов.....	107
ПР № 1. Аналитические реакции нитрат-иона.....	109
ПР № 2. Аналитические реакции нитрит-иона.....	110
Тема 2.7. Анализ смеси анионов трех аналитических групп.....	112
ПР. Анализ смеси анионов I–III аналитических групп.....	113
РАЗДЕЛ 3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ.....	120
Тема 3.1. Титриметрические методы анализа.....	120
§ 1. Основные сведения о титриметрическом анализе. Требования к реакциям, используемым в титриметрическом анализе.....	120

§ 2. Способы выражения концентрации в титриметрическом анализе. Понятие о поправочном коэффициенте.....	123
§ 3. Расчеты в титриметрическом анализе	127
§ 4. Точка эквивалентности и способы ее фиксации. Индикаторы титриметрического анализа	131
§ 5. Классификация методов титриметрического анализа. Способы титрования	137
§ 6. Исходные вещества. Стандарт-титр (фиксаналы)	141
§ 7. Рабочие растворы. Титрованные растворы. Растворы с титром приготовленным и титром установленным.....	143
§ 8. Измерительная посуда.....	146
§ 9. Правила и техника работы с измерительной посудой.....	150
§ 10. Весы. Основные правила пользования аналитическими весами	154
Тема 3.2. Методы кислотно-основного титрования	159
§ 1. Основное уравнение метода. Рабочие растворы. Стандартные растворы. Ацидиметрия и алкаиметрия	159
§ 2. Индикаторы метода кислотно-основного титрования	162
§ 3. Использование методов кислотно-основного титрования в фармации.....	168
ПР № 1. Приготовление стандартного раствора тетрабората натрия. Установка титра хлороводородной кислоты	170
ПР № 2. Определение точной концентрации раствора гидроксида натрия	173
ПР № 3. Определение массовой доли гидрокарбоната натрия хлороводородной кислотой	175
Тема 3.3. Методы окислительно-восстановительного титрования.....	177
§ 1. Классификация методов окислительно-восстановительного титрования	178
§ 2. Перманганатометрическое титрование	182
§ 3. Приготовление раствора перманганата калия и раствора щавелевой кислоты.....	184
§ 4. Определение молярной концентрации эквивалента и титра раствора перманганата калия по раствору щавелевой кислоты.....	186
§ 5. Йодометрическое титрование	189
§ 6. Приготовление рабочих растворов йода и тиосульфата натрия, дихромата калия	190
§ 7. Крахмал как индикатор в йодометрии	193
§ 8. Нитритометрическое титрование	196

§ 9. Броматометрическое титрование.....	198
§ 10. Применение методов окислительно-восстановительного титрования в фармации.....	200
ПР № 1. Определение массовой доли пероксида водорода в растворе перманганатометрическим титрованием.....	204
ПР № 2. Определение массовой доли йода в растворе йода.....	206
ПР № 3. Количественное определение стрептоцида методом нитритометрии.....	208
ПР № 4. Определение массовой доли резорцина методом броматометрии.....	210
Тема 3.4. Методы осаждения	213
§ 1. Осадительное титрование. Аргентометрия.....	213
§ 2. Методы Гей-Люссака и Мора.....	215
§ 3. Метод Фаянса	217
§ 4. Метод Фольгарда (тиоцианатометрическое титрование).....	218
§ 5. Применение методов осадительного титрования в фармации.....	220
ПР № 1. Приготовление стандартного раствора натрия хлорида. Определение точной концентрации раствора нитрата серебра.....	222
ПР № 2. Определение массовой доли бромида калия в растворе методом Мора	225
ПР № 3. Определение массовой доли калия йодида методом Фаянса.....	227
ПР № 4. Определение массовой доли хлорида натрия методом Фольгарда.....	229
Тема 3.5. Метод комплексонометрии	231
§ 1. Общая характеристика метода комплексонометрии	232
§ 2. Индикаторы метода комплексонометрии	235
§ 3. Применение комплексонометрии в фармации.....	237
ПР № 1. Определение точной концентрации раствора Трилона Б.....	241
ПР № 2. Определение содержания хлорида кальция в лекарственной форме	244
Тема 3.6. Инструментальные методы анализа	245
§ 1. Классификация инструментальных методов анализа.....	245
§ 2. Основные понятия и классификация оптических методов анализа	247
§ 3. Абсорбционная спектроскопия	249

§ 4. Эмиссионный спектральный анализ. Пламенная эмиссионная спектроскопия	252
§ 5. Нефелометрический и турбидиметрический анализ. Люминесцентный анализ	254
§ 6. Рефрактометрический и поляриметрический анализ.....	257
§ 7. Основные понятия хроматографического метода анализа. Классификация хроматографических методов анализа	259
§ 8. Газовая хроматография	262
§ 9. Ионообменная хроматография. Плоскостная хроматография	264
§ 10. Основные понятия и классификация электрохимических методов анализа.....	267
§ 11. Основные понятия кондуктометрического анализа	268
§ 12. Основные понятия потенциометрического метода анализа. Электроды потенциометрических определений	270
§ 13. Применение кондуктометрического и потенциометрического методов анализа в фармации	276
§ 14. Основные понятия кулонометрического метода анализа	277
§ 15. Применение методов кулонометрического анализа в фармации.....	280
§ 16. Основные понятия вольтамперометрического анализа	281
ПР. Рефрактометрия однокомпонентных растворов	284
Приложение	288
Расчетные формулы	297
Использованная литература	299

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дорогие друзья!

В соответствии с требованиями ФГОС СПО по специальности «Фармация» в результате изучения аналитической химии студент должен

знать:

- теоретические основы аналитической химии;
- методы качественного и количественного анализа неорганических и органических веществ, в том числе физико-химических;

уметь:

- проводить качественный и количественный анализ химических веществ, в том числе лекарственных средств.

Эта книга посвящена систематизации, обобщению, некоторому углублению разделов аналитической химии, а главное, применению этого материала для профессиональной подготовки. Курс «Аналитическая химия» тесно связан с курсом «Общая и неорганическая химия» (растворы, химическое равновесие, закон действующих масс и др.). Данный учебник и учебник по курсу общей и неорганической химии Т. Н. Литвиновой, А. В. Темзоковой, А. Т. Тхакушиновой [10] удачно дополняют друг друга.

Учебник состоит из трех разделов: «Теоретические основы аналитической химии», «Качественный анализ», «Количественный анализ» и приложения. Теоретический материал данного учебника соответствует примерной программе учебной дисциплины ОП.10 Аналитическая химия, которая разработана на основе Федерального государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования по специальности 33.02.01 «Фармация». В теме «Инструментальные методы анализа» даны ссылки на Государственную Фармакопею XIV (ГФ РФ XIV), что соединяет фундаментальные знания и практические навыки.

В состав учебника кроме теоретического материала включены разноуровневые и разнохарактерные задания для

самостоятельной работы с ответами для самопроверки, практические работы. В текст учебника включен познавательный материал (выделен курсивом), который расширяет кругозор студентов. В приложении представлен справочный, вспомогательный, информационный материал, необходимый математический аппарат. В предлагаемом учебнике материал изложен на современном уровне, на основе принципа профессиональной направленности.

Условные обозначения и сокращения



Вопросы и задания



Это интересно



Примеры решения



Практические работы (ПР)



Важная информация, правила

РАЗДЕЛ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Тема 1.1. Введение

В результате изучения темы 1.1 студенты должны

знать: основные исторические этапы аналитической химии, вклад русских ученых в развитие аналитической химии, методы химического анализа и их основные характеристики, требования, предъявляемые к анализу веществ, современные достижения аналитической химии как науки;

уметь: формулировать основные понятия и законы химии.

§ 1. Предмет аналитической химии, ее значение и задачи. Связь аналитической химии с другими дисциплинами

Наряду с общей, неорганической, органической и физической химией аналитическая химия является частью химической науки.

Отделение аналитической химии Федерации европейских химических обществ на конференции «Евроанализ» в 1993 году приняло следующее определение: «Аналитическая химия — это научная дисциплина, которая развивает и применяет методы, средства и общую методологию получения информации о составе и природе вещества (в пространстве и во времени)» [3].

Фундаментом аналитической химии служат основные законы естествознания (законы сохранения массы и постоянства состава вещества, закон действия масс, периодический закон Д. И. Менделеева и др.). В своем развитии аналитическая химия использует достижения таких наук, как математика, физика, а также общая, неорганическая, органическая, физическая и коллоидная химия.

Существуют общеизвестные данные о многочисленном донаучном опыте человечества в химическом анализе: «Методы анализа ряда материалов, в особенности драгметаллов, “сухим путем” (т. е. без перевода веществ в раствор) были известны еще в Древнем Египте и Древней Греции, когда чистоту металла устанавливали по цвету черты на черной матовой пластинке “лидийского камня”, звону монеты или глубине надкуса на ней и т. п. Например, широко известен способ определения содержания серебра в золотой короне Архимедом (III в. до н. э.) по плотности ее материала (денситометрический метод), когда необходимый для расчета плотности объем короны был найден по объему вытесненной ею воды»¹.

Впервые научно² обосновал понятие «химический анализ» английский ученый Р. Бойль в 1661 г. в книге «Химик-скептик». Но самостоятельной наукой аналитическая химия начала становиться лишь после открытия закона сохранения массы веществ. Считается, что Ломоносов (1748) и Лавуазье (1789) открыли закон сохранения массы вещества независимо друг от друга. Таким образом, М. В. Ломоносов — основоположник количественного анализа. Руководствуясь этим законом, французский химик А. Л. Лавуазье впервые установил количественный состав некоторых соединений (H_2O , P_2O_5 , CO_2 и др.).

Как указано в [1], первое применение микроскопа при химических исследованиях относится к 1744 г., когда великий русский ученый М. В. Ломоносов использовал его при изучении реакции растворения железа в азотной кислоте. Хорошо понимая значение микроскопических наблюдений, М. В. Ломоносов широко использовал микроскоп в ряде дальнейших своих работ.

В 1778 г. другой выдающийся русский химик Т. Е. Ловиц обратил внимание на то обстоятельство, что форма микроразделов различных солей, наблюдаемая под микроско-

¹ Приводим формулировку из УМП СамГТУ [2] как методически одну из удачных.

² Историческое развитие аналитической химии как науки хорошо изложено в двухтомниках Ю. А. Золотова [16] и В. Д. Пономарева [18].

пом, является очень характерным признаком и может быть использована для распознавания этих солей.

Т. Е. Ловиц сделал около 100 зарисовок различных «соляных налетов» и применил свое открытие в аналитических целях. Таким образом, М. В. Ломоносов и Т. Е. Ловиц являются основоположниками микрокристаллоскопического анализа.

Переломным этапом в развитии аналитической химии, в становлении ее как науки было открытие периодического закона Д. И. Менделеевым (1869 г.). Труды Д. И. Менделеева составили теоретический фундамент методов аналитической химии и определили основное направление ее развития. В 1871 г. вышло первое руководство по качественному и количественному анализу Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия».

Огромное влияние на развитие аналитической химии оказал бурный рост органического синтеза. Русские ученые М. А. Ильинский и Л. А. Чугаев заложили основы применения органических реактивов в анализе.

Существенный вклад в развитие новых методов аналитической химии внесли советские ученые. В 1920–1922 гг. Н. А. Тананаевым был разработан капельный анализ, на основании которого был создан «бесстружковый» метод анализа металлов и сплавов.

Организаторами первых лабораторий по полярографии стали советские ученые В. И. Вернадский и А. П. Виноградов. Разработка других электрохимических методов анализа (потенциометрии, амперометрии, кулонометрии) связана с трудами Б. П. Никольского, И. П. Алимарина, П. А. Крюковой. Большой вклад в развитие метода инверсионной вольтамперометрии внес профессор Томского политехнического университета А. Г. Стромберг. Успешно развивались методы анализа высокочистых веществ, полупроводниковых материалов и чистых реактивов (И. П. Алимарин, Ю. А. Золотов, И. М. Коренман). Для развития советской аналитической химии много сделали ученые А. К. Бабко, К. Б. Яцимирский, А. П. Крешков [9], Ю. С. Ляликов и др.

Сегодняшний день аналитической химии характеризуется многими изменениями:

- расширение арсенала методов анализа, особенно в сторону физико-химических и биохимических;
- автоматизация и математизация анализа;
- создание приемов и средств локального, неразрушающего, дистанционного, непрерывного анализа;
- решение задач о формах существования компонентов в анализируемых пробах;
- появление новых возможностей для повышения чувствительности, точности и экспрессности анализа;
- дальнейшее расширение круга анализируемых объектов.

Задачами аналитической химии являются создание и совершенствование ее методов, определение границ их применимости, оценка метрологических и других характеристик, разработка методик анализа конкретных объектов.

*Система, которая обеспечивает конкретный анализ определенных объектов с использованием методов, рекомендуемых аналитической химией, называется **аналитической службой**.*

Основной задачей фармацевтической аналитической службы является контроль качества лекарственных средств, выпускаемых химико-фармацевтической промышленностью и приготовленных в аптеках. Такой контроль проводится в аналитических лабораториях химико-фармацевтических заводов, контрольно-аналитических лабораториях и в аптеках.

§ 2. Методы химического анализа

Химический анализ — это получение опытным путем данных о составе и свойствах объектов.

Химический анализ является методом химии как науки и позволяет изучать строение, свойства и способы получения веществ.

Химический анализ в зависимости от решаемых аналитических задач подразделяют на качественный, количественный, структурный и системный.

Качественный анализ предназначен для качественного обнаружения веществ, элементов (ионов), функциональных

групп, а также включает задачи идентификации веществ — установление их аналогии с определенным эталоном (стандартом). Для идентификации используют комплекс методов, выясняя сходство состава, строения, физических свойств вещества и эталона.

Количественным анализом устанавливают количество элементов (ионов), функциональных групп в веществе или веществ в материалах. Кроме того, с его помощью определяют примеси, ведут постадийный контроль технологических процессов. Количественный анализ проводят для оценки качества веществ и материалов, так как оно зависит от их состава. Например, лекарственный препарат аскорбиновая кислота должен содержать не менее 99% основного вещества, иначе он непригоден к применению из-за низкого качества (превышена допустимая норма разложения препарата).

Структурный анализ предназначен для исследования структур веществ. Так, с помощью структурного анализа в биохимии была открыта спиральная структура молекул белка.

Системный анализ используется при изучении сложных химических систем и включает исследование взаимодействий молекул и атомов различных веществ. Например, структура льда была установлена спектральными физическими методами анализа — инфракрасной и ядерной магнитно-резонансной спектроскопией.

Различные задачи анализа часто решают одними и теми же методами. Например, методом инфракрасной спектроскопии можно решить все четыре типа задач.

По сложности анализируемого объекта различают: *элементный анализ* — обнаружение и определение элементов; *функциональный* — различных функциональных групп; *молекулярный* — отдельных химических соединений.

Вещества анализируют с помощью различных методов.

Метод анализа — краткое изложение принципов, положенных в основу анализа вещества (без указания определяемого компонента и объекта).

Применяют химические, инструментальные и биологические методы анализа. *Химические* методы основаны

на использовании химических реакций, эффект анализа наблюдается визуально. В *инструментальных* методах применяют аналитические приборы и аппараты, регистрирующие физические свойства веществ или изменения свойств. Инструментальные методы делят на две группы: физические и физико-химические. *Физическими* методами измеряют физические свойства веществ: вращение плоскости поляризации, преломление светового луча в растворе, оптические спектры веществ и др. При использовании физических методов химическая реакция не проводится. В *физико-химических* методах анализа наблюдают изменения свойств, происходящие в ходе химической реакции. Чаще всего физико-химические методы анализа применяют для фиксирования окончания аналитической химической реакции, которое определяют по изменениям оптических, электрохимических или других свойств среды. *Биологические* методы применяют в анализе биологически активных веществ. Например, антибиотики анализируют по их способности останавливать рост микроорганизмов.

По типу химических реакций, используемых в анализе, различают кислотно-основные, комплексонометрические, окислительно-восстановительные и осадительные методы анализа.



За открытие и внедрение новых методов анализа ряд ученых был удостоен Нобелевской премии: Ф. Прегль (1923 г., изобретение метода микроанализа органических веществ); А. В. К. Тиселиус (1948 г., работы по электрофоретическому и адсорбционному анализу); А. Мартин и Р. Синг (1952 г., разработка метода распределительной хроматографии); Я. Гейровский (1959 г., изобретение и усовершенствование метода полярографического анализа) и др.

Требования, предъявляемые к методам анализа (согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002)

1. *Точность* включает в себя правильность и прецизионность. Термин *правильность* характеризует степень близости

среднего арифметического значения большого числа результатов измерений к истинному или принятому опорному значению, термин *прецизионность* — степень близости результатов измерений друг к другу. Необходимые условия прецизионности — повторяемость (сходимость) и воспроизводимость.

2. *Повторяемость* — условия, при которых независимые результаты измерений (или испытаний) получаются одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний, в одной и той же лаборатории, одним и тем же оператором, с использованием одного и того же оборудования, в пределах короткого промежутка времени.

Воспроизводимость — условия, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом, на идентичных объектах испытаний, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования.



Вопросы и задания

1. Дайте определение понятию «аналитическая химия».
2. Какой смысл вкладывают в понятие «химический анализ»? Охарактеризуйте виды химического анализа.
3. Как классифицируют методы химического анализа?
4. Как складываются взаимоотношения аналитической химии с другими науками?
5. В какой период аналитическая химия была практически основной частью химии?
6. Каков вклад Р. Бойля в аналитическую химию?
7. За какие методы анализа были присуждены Нобелевские премии?
8. Охарактеризуйте современный этап развития аналитической химии.

РАЗДЕЛ 2. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ

Тема 2.1. Методы качественного анализа

В результате изучения темы 2.1 студенты должны

знать: основные понятия качественного химического анализа, аналитические классификации катионов;

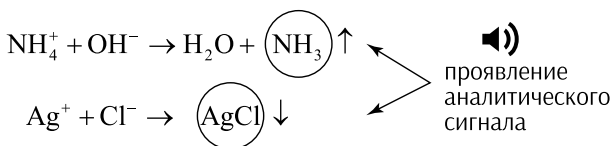
уметь: рассчитывать характеристики чувствительности аналитических реакций.

§ 1. Основные понятия качественного химического анализа

Качественный анализ предназначен для качественного обнаружения веществ, элементов (ионов), функциональных групп, а также включает задачи идентификации веществ — установление их аналогии с определенным эталоном (стандартом). Для идентификации используют комплекс методов, выясняя сходство состава, строения, физических свойств вещества и эталона.

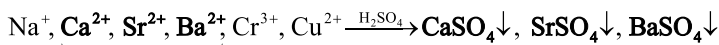
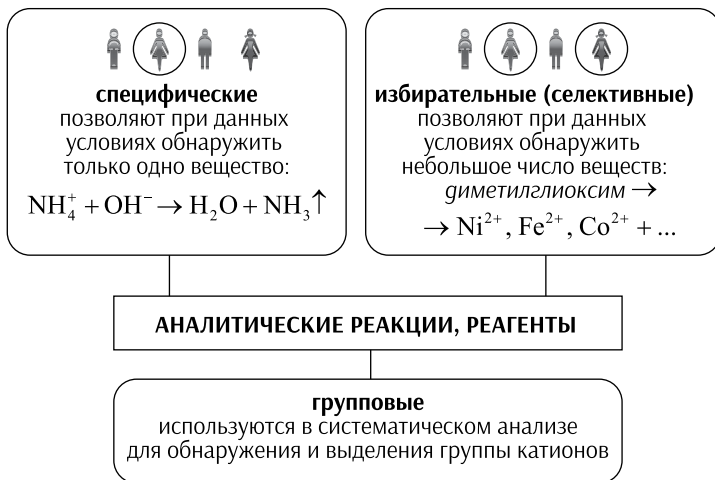
Аналитические реакции — это реакции, сопровождающиеся аналитическим сигналом (эффектом), позволяющим получить информацию о наличии и количестве определяемого элемента.

К аналитическим эффектам относят: выпадение или растворение осадка, выделение газообразных продуктов, изменение окраски раствора, образование кристаллов определенной формы. В соответствии с этим различают реакции: осаждающие, газообразующие, цветные, микрокристаллические.



Вещества, вызывающие в реакциях аналитический эффект, называются аналитическими реагентами.

Различают реагенты специфические, селективные и групповые.



В зависимости от агрегатного состояния вещества качественный анализ можно осуществлять «мокрым» и «сухим» путем.

Анализ «мокрым» путем осуществляется в растворах. При анализе «сухим» путем исследуемые вещества и реагенты находятся в твердом состоянии, с ними проводят пирохимические реакции, «порошковый анализ».

По способу выполнения различают следующие реакции. **Пробирочные реакции** выполняют в пробирках. В пробирку вносят 2–3 капли исследуемого раствора, создают необходимые условия для протекания реакции (pH, температуру и т. д.), добавляют 3–4 капли реагента и наблюдают за внешним эффектом.

Микрористаллоскопические реакции проводят на чистых, обезжиренных предметных стеклах (обезжиривание проводят

смесью спирта и эфира). На предметное стекло помещают рядом каплю анализируемого раствора и реагента. Осторожно стеклянной палочкой приводят растворы в соприкосновение. Если необходимо, раствор упаривают. Через 2–3 минуты наблюдают эффект реакции под микроскопом (кристаллы характерной формы, цвета и размера).

Капельные реакции проводят на фильтровальной бумаге. Анализируемое вещество капилляром наносится на бумагу. Затем в центр пятна другим капилляром наносят реагент. Диаметр пятна не должен превышать 0,5 см. Каждую последующую каплю реагента наносят после впитывания предыдущей. Результат реакции наблюдают на бумаге в виде окрашенного пятна или концентрических окружностей.

Пирохимические реакции (пробы окрашивания бесцветного пламени газовой горелки или спиртовки, получение окрашенных перлов и т. д.). С помощью петельки из нихромовой проволоки или на кончике графита вносят в пламя несколько кристаллов летучих солей. Наблюдают характерное окрашивание пламени.



Среди экспрессных методов важное значение имеет капельный анализ, разработанный русским ученым Н. А. Тананаевым и австралийским ученым Ф. Файгелем, который применил его для грубого обнаружения ионов.

«Порошковый анализ». Растирают в ступке небольшое количество твердого исследуемого вещества и реагента. Результат реакции наблюдают в виде образующегося окрашенного соединения или по запаху.

Реакции в «газовой камере». В тигель помещают 3–5 капель анализируемого раствора. На предметное стекло наносят каплю реагента или кусочек индикаторной бумаги. Закрывают тигель стеклом и наблюдают эффект реакции на предметном стекле. Для получения «газовой камеры» можно использовать два часовых стекла.

Экстракционные реакции. Реакции проводятся в пробирке, продукт реакции извлекают в органический растворитель, в котором наблюдают окрашивание.

Хроматографический способ основан на различии в скоростях движения отдельных компонентов смеси через стационарную фазу под влиянием подвижной фазы. В качестве стационарной фазы используют фильтровальную бумагу, на которую помещают по капле анализируемого раствора, растворов вспомогательных веществ и реагента. Наблюдают окрашивание. Мешающие компоненты устраняют предварительным нанесением на бумагу «подстилающего» реагента.



Первооткрывателем хроматографии был русский ученый, ботаник и физикохимик Михаил Семенович Цвет. Он родился 14 мая 1872 г. в небольшом итальянском городе Асти. М. С. Цвет широко использовал хроматографический метод не только для разделения смеси и установления ее многокомпонентности, но и для количественного анализа.

В зависимости от количества анализируемого вещества, объема раствора, используемых для анализа, методы анализа делят на макро-, микро-, полумикро- и ультрамикрометоды (табл. 1).

Таблица 1

Метод анализа	Масса определяемого вещества, г	Объем анализируемого раствора, см ³
Макроанализ	1–10	10–100
Полумикроанализ	0,05–0,5	1–10
Микроанализ	10 ⁻³ –10 ⁻⁶	10 ⁻¹ –10 ⁻⁴
Ультрамикроманализ	10 ⁻⁶ –10 ⁻⁹	10 ⁻⁴ –10 ⁻⁶

Мы будем рассматривать качественный химический полумикроанализ.

При исследовании смесей веществ используют дробный или систематический методы анализа.

Дробный анализ основан на применении реакций, при помощи которых можно в любой последовательности обнаружить искомые ионы в отдельных порциях исходного раствора.

Систематический анализ проводится с помощью групповых реагентов, позволяющих отделять целые группы веществ,

с последующим обнаружением индивидуальных ионов характерными реакциями.

Каждая аналитическая реакция характеризуется чувствительностью.

§ 2. Чувствительность аналитической реакции

Аналитические реагенты и аналитические реакции позволяют обнаружить определяемое вещество в анализируемом растворе только тогда, когда это вещество содержится в растворе при достаточной концентрации, превышающей некоторый минимальный предел. Минимальный концентрационный предел неодинаков для разных аналитических реакций, что обуславливает их чувствительность.

Чувствительность аналитической реакции определяется наименьшим количеством вещества, которое может быть обнаружено данным методом. Чувствительность реакции выражают рядом взаимно связанных величин.

Предельная (минимальная) концентрация c_{\min} — наименьшая концентрация анализируемого раствора, при которой определяемый ион может быть обнаружен в растворе с помощью данной реакции. Выражается в г/мл.

Предельное разбавление V_{\lim} — объем раствора с предельной концентрацией, в котором содержится 1 г определяемого иона. Выражается в мл/г.

$$V_{\lim} = \frac{1}{c_{\min}}.$$

Минимальный объем предельно разбавленного раствора V_{\min} — наименьший объем раствора, необходимый для обнаружения открываемого иона данной реакцией. Выражается в мл.

Предел обнаружения (открываемый минимум) m_{\min} — наименьшая масса определяемого иона, открываемая данной реакцией по данной методике в минимальном объеме предельно разбавленного раствора. Выражается в мкг ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$).



Пример определения предела обнаружения ионов

Вычислить предел обнаружения ионов меди в виде аммиачного комплекса, если предельная концентрация ионов меди в растворе равна $4 \cdot 10^{-6}$ г/мл, а минимальный объем исследуемого раствора равен 0,05 мл.

Решение.

$$\begin{aligned} m_{\min} &= c_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = \\ &= 4 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл} \cdot 0,05 \text{ мл} \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 0,2 \text{ мкг.} \end{aligned}$$

Ответ: $m_{\min} = 0,2$ мкг.

Показатель чувствительности pc_{\min} — отрицательный десятичный логарифм предельной концентрации: $pc_{\min} = -\lg c_{\min}$.

Указанные величины связаны между собой соотношением:

$$m_{\lim} = c_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = \frac{V_{\min}}{V_{\lim}} \cdot 10^6.$$



Пример определения показателя чувствительности реакции

Вычислить показатель чувствительности реакции обнаружения ионов калия в виде гексанитрокобальтата(III) калия, если предел обнаружения равен 0,5 мкг в 0,05 мл раствора.

Решение.

1. Рассчитывают предельную концентрацию ионов калия по формуле:

$$c_{\min} = m_{\min} / V_{\min} \cdot 10^6 = 0,5 \text{ мкг} / 0,05 \text{ мл} \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл.}$$

2. Рассчитывают показатель чувствительности реакции:

$$pc_{\min} = -\lg c_{\min} = -\lg(1 \cdot 10^{-5}) = 5.$$

Ответ: $pc_{\min} = 5$.

Молярная концентрация определяемого иона (X) связана с параметрами чувствительности следующим соотношением:

$$c(X) = \frac{m_{\min} \cdot 10^{-3}}{V_{\min} \cdot M(X)}, \text{ моль/л.}$$



Пример расчета молярной концентрации определяемого иона

Предельная концентрация ионов меди(II), обнаруживаемая с купроном, составляет $2,0 \cdot 10^{-6}$ г/см³, а минимальный объем раствора равен 0,05 см³. Вычислите молярную концентрацию ионов меди(II).

Решение.

$$\begin{aligned} 1. \quad m_{\min} &= c_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = \\ &= 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3 \cdot 0,05 \text{ см}^3 \cdot 10^6 = 0,1 \text{ мкг.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2. \quad c(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{m_{\min} \cdot 10^{-3}}{V_{\min} \cdot M(\text{Cu}^{2+})} = \\ &= \frac{0,1 \text{ мкг} \cdot 10^{-3}}{0,05 \text{ см}^3 \cdot 63,5 \text{ г/моль}} = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3. \end{aligned}$$

Ответ: $c(\text{Cu}^{2+}) = 3,15 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

§ 3. Аналитическая классификация катионов

В аналитической химии получили распространение классификации катионов, основанные на образовании осадков с различными групповыми реагентами. Наиболее часто применяются три классификации катионов: сульфидная, аммиачно-фосфатная и кислотнo-основная (табл. 2).

Все аналитические классификации катионов базируются на химических свойствах их соединений и тесно связаны с положением элементов в периодической системе элементов Д. И. Менделеева, их строением и физико-химическими характеристиками. На химико-аналитические свойства элементов и их ионов оказывают влияние следующие факторы: заряд ядра атома, заряд иона, электронная конфигурация иона, радиус иона, потенциал ионизации.

Таблица 2

Аналитическая классификация катионов

Сульфидная			Кислотно-основная			Аммиачно-фосфатная		
Группа	Катионы	Групповой реагент	Группа	Катионы	Групповой реагент	Группа	Катионы	Групповой реагент
I	Li ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	нет	I	Li ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	нет	I	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	нет
II	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	(NH ₄) ₂ CO ₃ + NH ₃ + NH ₄ Cl	III	Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	II	Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Bi ³⁺ , Li ⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄ + NH ₃
Карбонаты нерастворимы в воде			Сульфаты нерастворимы в воде, кислотах и щелочах			Фосфаты нерастворимы в воде и NH ₃		
III	Ni ²⁺ , Co ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ S + NH ₃ + NH ₄ Cl	VI	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺	NH ₃	III	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Na ₂ HPO ₄
Сульфиды нерастворимы в воде, NH ₃ , растворимы в HCl			Гидроксиды растворимы в NH ₃ с образованием аммиаков			Фосфаты растворимы в NH ₃ с образованием аммиаков		
IV	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Hg ²⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺	H ₂ S + HCl	IV	Al ³⁺ , Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺	NaOH	IV	Sn ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺ , As ³⁺ , As ⁵⁺	HNO ₃
Сульфиды нерастворимы в HCl			Гидроксиды амфотерны			Окисляются до высших степеней окисления		
V	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	II	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl	V	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	HCl
Хлориды нерастворимы в воде и кислотах			Хлориды нерастворимы в воде и кислотах			Хлориды нерастворимы в воде и кислотах		
			V	Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺ , Bi ³⁺ , Sb ³⁺ , Sb ⁵⁺	NaOH			
			Гидроксиды нерастворимы в NH ₃ и щелочах					