ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Л.Д.Свинцова

Химические методы анализа. Часть I

Идентификация вещества

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
2008

УДК 543.061(075.8)
ББК 24.46я73
С246

Свинцова Л.Д.
С246 Химические методы анализа. Часть I. Идентификация вещества: учебное пособие / Л.Д.Свинцова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 74с.

В пособии изложены общие подходы к изучению вещества. Кратко приведены основы аналитической химии. Основное внимание уделено вопросам идентификации вещества. В качестве практического исследования вещества приводится методика анализа соли неизвестного состава с подробным описанием хода работы и справочными сведениями об открывании катионов и анионов. Особенностью пособия является системный подход к исследованию качественного и количественного состава изучаемого объекта. Предназначено для студентов нехимических специальностей, изучающих курс общей химии.

УДК 543.061(075.8)
ББК 24.46я73

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета

Рецензенты

Доктор химических наук, профессор ТПУ
Г.Б. Слепченко

Кандидат химических наук, доцент
Алтайского государственного университета
Б.П. Шипунов

© Томский политехнический университет, 2008
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2008
© Л.Д.Свинцова, 2008

Введение

Данное краткое учебное пособие адресовано студентам - первокурсникам, которые только начинают свой исследовательский путь в области химии и делают первые шаги в познании *аналитической химии*.

В университетах России студенты нехимических специальностей изучают дисциплину «Общая и неорганическая химия» в течение одного или двух семестров. В учебных программах предусмотрено изучение специальных разделов, один из которых посвящен вопросам аналитической химии. Признанной в России литературой по этой интереснейшей теме являются учебники, учебные пособия под редакцией профессора Ю.А.Золотова. Эти серьезные, солидные издания имеются в библиотеке ТПУ и их, безусловно, необходимо изучать всем сотрудникам и студентам, интересующимся аналитической химией.

Цель предлагаемого краткого учебного пособия – помочь первокурсникам освоить в рамках изучения курса «Общей и неорганической химии» специальные вопросы, посвященные аналитической химии. Это и аналитический сигнал, качественный и количественный анализ, физические и физико-химические методы обнаружения вещества. Учебное пособие планируется в двух частях и содержит материалы изданных в России учебников и учебных пособий в этой области знаний.

Предлагаемая первая часть пособия посвящена вопросам *идентификации вещества*. Состоит из четырех глав: 1) общие сведения об анализе; 2) химические методы обнаружения; 3) методы разделения; 4) анализ объектов. Особенностью пособия является системность в подходе к исследованию вещества. В качестве практического исследования вещества приводится методика исследования соли неизвестного состава с подробным описанием хода работы и справочными сведениями об открывании катионов и анионов.

Данное учебное пособие является частью учебно-методического комплекса кафедры и вместе с другими учебными пособиями и методическими материалами будет полезно для самостоятельной работы студентов при освоении курса общей химии.

Автор

Глава 1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АНАЛИЗЕ

1.1. Предмет аналитической химии

Вопрос о том, *из чего состоит вещество*, возникает при любой работе химика – при разработке и реализации технологических процессов, в исследовательской или заводской лаборатории, при проведении самых разнообразных экспертиз. Первоначально задачи аналитической химии ограничивались установлением *состава веществ* или *главных компонентов в их смесях.* В процессе переработки полезных ископаемых, получения лекарств, поисков «эликсира жизни» или попыток превратить неблагородные металлы в золото, все вещества необходимо было разделять, разлагать и определять. В ходе общего развития химии развивалась и техника химико-аналитического эксперимента. Уже в 1821 г. К. Пфафт издал «Пособие по аналитической химии для химиков, государственных врачей, аптекарей, экономистов и рудознатцев», а аналитическая химия сформировалась как вполне самостоятельная отрасль химии.

Затем появились методы, позволяющие определять *следовые,* т.е. весьма незначительные, количества элементов или химических соединений. Круг задач аналитиков стал включать в себя и установление *структуры* молекул или твердых тел.

> *Наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, называется* ***аналитической химией****.*
>
> ***Химическая идентификация*** *– это установление вида частиц (молекул, атомов, ионов, радикалов), составляющих исследуемую систему.*

В 1894г. В.Оствальд публикует книгу «Теоретические основы аналитической химии». В ней он впервые описывает многие явления аналитической химии с точки зрения физической химии – дисциплины, бурно развивавшейся в то время. Сейчас физико-химические основы составляют лишь один из разделов аналитической химии. Помимо них, для аналитической химии важное значение имеют основы неорганической химии, например, в связи с проблемами элементного анализа.

Хроматографическое определение органических веществ было бы невозможно без использования теоретических представлений органической химии. В связи с развитием в середине XX века высокоэффективных спектроскопических и хроматографических методов потребовалось использовать в аналитической химии многие идеи из области физики, измерительной техники, информатики, материаловедения, а в последнее время – также биологии и генной инженерии.

Таким образом, аналитическая химия в настоящее время представляет собой *междисциплинарную* отрасль знаний. Она в значительной степени определяет общий прогресс в науке, технике, медицине, и задачи аналитической химии можно сформулировать следующим образом:

> *аналитическая химия занимается разработкой методов, аппаратуры и общей стратегии исследования качественного и количественного состава веществ и отдельных химических компонентов, а также их пространственной структуры и изменения во времени.*

Методы химического анализа применяют в клинических испытаниях, для контроля качества питьевых, природных, сточных вод, для определения следов пестицидов или тяжелых металлов в почвах. В них нуждаются археологи и музейные работники, например, для установления подлинности произведений искусства или древних кладов. Аналитическая химия необходима для производства как сверхбольших интегральных схем, так и продуктов питания, лекарств и другой промышленной продукции. Сегодня химики-аналитики решают вопросы *контроля производственных процессов* и *состояния окружающей среды, разрабатывают* соответствующие *системы анализа и химические датчики.*

1.2. Аналитик – исследователь

Предмет исследования аналитика называется *образцом (пробой)*. Это может быть, к примеру, сточная вода, сталь, почва, воздух, слюна или объект неизвестной химической природы. Прежде чем приступить непосредственно к анализу образца, необходимо четко сформулировать *цель анализа.* Необходимо, в частности, ответить на следующие вопросы.

- **Что** следует проанализировать? Иными словами, что представляет собой *объект анализа?* В простейшем случае это может быть индивидуальное химическое соединение, строение которого необходимо установить. Однако, если речь идет о более сложном образце – промышленном материале, почве, воздухе, – необходимо прежде всего решить, как произвести *отбор пробы* и как обеспечить ее *представительность.*

- **Какую** информацию следует получить в результате анализа? Требуется ли установить состав образца в целом или строение его поверхности? Следует ли проводить полный анализ раствора или можно ограничиться только измерением pH?

- **Зачем** производится анализ? Предполагается ли на основе его результатов наложение штрафа на промышленное предприятие или необходимо установить, превышена ли предельно допустимая концентрация вредного вещества в окружающей среде? Или заказчик вообще не знает, для чего ему нужны будут результаты анализа?

Таким образом, аналитик не только разрабатывает методику и выполняет собственно анализ. Его участие необходимо в процессе *постановки конкретной задачи,* при *пробоотборе* и *интерпретации* результатов. При выполнении анализа приходится идти на компромиссы, поскольку ни одна лаборатория не располагает полным набором всевозможного оборудования. Методические возможности аналитика неизбежно ограничены имеющимся оборудованием, опытом работы лаборатории и квалификацией персонала. Если требуется установить состав образца, это означает, что необходимо определить содержащиеся в нем элементы, либо химические соединения. В соответствии с этим различают *элементный анализ* и *вещественный анализ.* Для установления структуры молекул или твердых тел используют термин *«структурный анализ».* Динамическое поведение веществ в ходе производственного процесса – предмет исследования *производственного анализа.*

1.3. Элементный и вещественный анализ

Состав образца можно исследовать как с точки зрения *природы,* так и *количеств* содержащихся в нем химических компонентов. Различают следующие виды анализа.

• ***Качественный анализ.*** *Процесс установления состава образца с точки зрения* ***природы*** *содержащихся в нем компонентов называется* ***качественным анализом****. Результат качественного анализа:* ***содержится*** *рассматриваемое вещество либо элемент в пробе или* ***не содержится****.*

В классическом курсе неорганического качественного анализа для ответа на этот вопрос используют схему разделения, завершающуюся обнаружением отдельных элементов с помощью соответствующих химических реакций. В настоящее время вопросы качественного анализа возникают прежде всего в связи с обнаружением следовых количеств веществ: примесей в полупроводниковых материалах, загрязнений в воздухе, запрещенных медицинских препаратов в биологических объектах или побочных продуктов в образцах химической продукции.

В простейшем случае эффекты, связанные с наличием компонента, можно наблюдать визуально, например, появление черной окраски осадка сульфида при обнаружении меди действием сероводорода. Если окраска достаточно интенсивна, можно сделать вывод о том, что данный элемент в пробе присутствует. Мы как бы сравниваем окраску образца с некоей подразумеваемой цветовой шкалой. Подобные шкалы действительно существуют и могут быть использованы в методах полуколичественного и количественного анализа, в том числе инструментальных.

Таким образом, различие между качественным и количественным анализом достаточно условное. Можно трактовать качественный анализ как разновидность количественного, когда оценка величины сигнала производится *достаточно грубо, приближенно*. Главный результат качественного анализа — присутствует ли определенное вещество в исследуемом объекте, носит на самом деле количественный характер, поскольку он связан с *объективным критерием — пределом обнаружения* (подробнее см. раздел 1.4).

Предел обнаружения *— это наименьшее количество или концентрация компонента, которое еще может быть обнаружено с помощью данной методики.*

Подчеркнем, что результат качественного анализа зависит от *возможностей выбранной методики.* Если, к примеру, в ходе систематического качественного анализа при действии сероводорода не наблюдается черного осадка сульфида меди, это не свидетельствует о том, что ионов меди (П) в образце нет вообще. Это означает лишь, что

их содержание ниже, чем предел обнаружения для данной методики. Для обнаружения (и определения) более низких содержаний можно использовать, например, методы атомной спектроскопии. Но и при использовании этих методов отрицательный результат свидетельствует не об абсолютном отсутствии меди, а лишь о невозможности ее обнаружить выбранным методом.

На практике применение той или иной методики качественного анализа зависит от конкретной задачи. При этом никогда не ставится вопрос о доказательстве *полного* отсутствия некоторого элемента или соединения, а лишь о том, превышает ли его содержание ту или иную границу. В соответствии с этим и выбирают конкретную методику.

> • ***Количественный анализ. Задача*** *количественного анализа — определить* ***количество*** *элемента или соединения.*

В количественном анализе возможно не только определение абсолютного количества вещества, но и определение *концентрации* (при анализе растворов) или *массовой доли* вещества (при анализе твердых проб).

В основе количественного анализа лежит *точное измерение величины аналитического сигнала* (подробнее см. раздел 1.4.). В простейшем случае аналитическим сигналом может служить масса (в гравиметрическом методе) или интенсивность окраски. Но бывает, что измерению сигнала предшествует некая сложная процедура, например, возбуждение атомов элемента с помощью лазера.

> • ***Структурный анализ. Задача*** *структурного анализа — определение пространственного расположения и порядка связи элементарных фрагментов атомного уровня, составляющих вещество.*

При синтезе нового химического соединения представляет интерес установление структуры его отдельных *молекул.* При разработке новых материалов необходимо исследовать структуру *твердого тела.*

При исследовании молекул необходимо прежде всего установить их *состав,* выяснить, из каких атомов или структурных фрагментов состоит молекула (получить *качественную* информацию). Далее необходимо установить конфигурацию молекулы (*количественный* аспект структурного анализа). Под *конфигурацией* молекулы здесь понимается порядок, в котором в пространстве связаны между собой ее структур-

ные фрагменты. Этот порядок позволяет, в частности, отличить один изомер от другого (рис. 1.1).

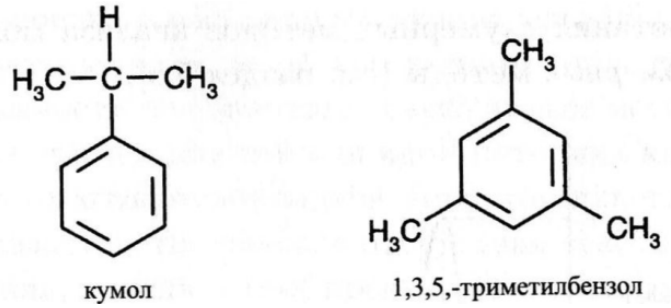


Рис. 1.1. *Изомерные углеводороды общей формулы* C_9H_{12}

• ***Распределительный анализ.*** До сих пор при обсуждении методов количественного анализа мы предполагали, что их задача — определение *среднего* содержания элемента или соединения в пробе. Иными словами, объектом анализа служила *вся* проба. Если же, например, необходимо выяснить, каким образом элемент добавки распределен в образце полупроводникового материала, то такие методы не годятся. В подобных случаях при анализе твердых тел необходимо использовать методы *распределительного анализа.* С их помощью можно исследовать распределение элемента по *поверхности* образца (рис. 1.2), по его *глубине* или, в целом, во всем *объеме* твердой пробы.

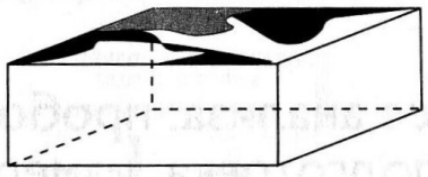


Рис. 1.2. *Неравномерное распределение атомов элемента на поверхности материала*

• ***Производственный анализ.*** В ходе производственного анализа необходимо постоянно контролировать макроскопические *потоки веществ* или *производственные процессы* в целом. Таким образом, в качестве независимой переменной выступает время; здесь проявляется *динамический аспект* аналитической химии. В зависимости от характера процесса для одного анализа может требоваться время от минуты до нескольких часов. Если это время достаточно велико, пробу можно отправлять в лабораторию и анализировать обычным образом. Специальные решения необходимы, если промежуток между двумя по-

следовательными анализами *(временное разрешение)* не должен превышать десяти минут. В этих случаях можно использовать, например, *пневматическую почту* (на металлургических предприятиях). Измерения непосредственно в ходе процесса можно осуществлять с помощью *химических датчиков* (рис. 1.3).

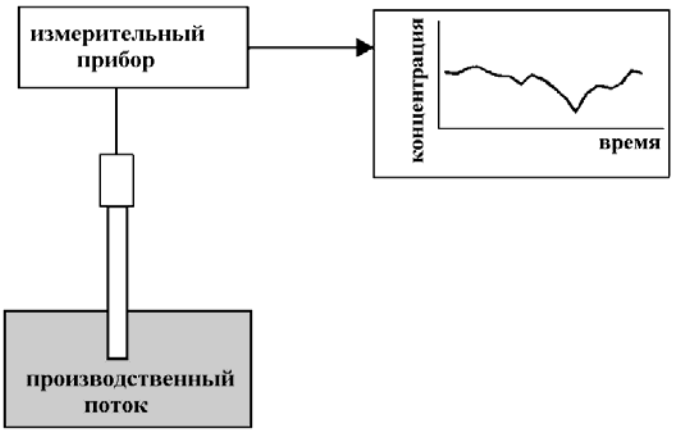


Рис. 1.3. *Анализ производственного потока при помощи химического датчика*

Существуют разные классификации методов анализа. В данном пособии рассмотрим *аналитический процесс* в целом и познакомимся со связанным с ним *методическим арсеналом* современных аналитических методов и вытекающими отсюда их *возможными областями применения.*

1.4. Процесс анализа: от первой до последней стадии

Как практически выглядит процесс решения аналитической задачи? Например, предприятие собирается инвестировать новое строительство и нуждается в заключении о качестве почвы. Задача аналитика — исследовать качество почвы в месте предполагаемого строительства. Совместно с заказчиком он должен решить, какие компоненты требуется определить в почве, какие общепризнанные, надежные методики анализа для этого следует применить, какие, возможно, в них следует внести изменения и в какой форме представить результаты.

> *Точная постановка аналитической задачи — необходимое условие того, что результаты анализа будут применены с пользой для дела.*

Затем начинается собственно аналитическая работа. Необходимо отобрать пробу почвы и подготовить ее для анализа. Подготовленную

пробу следует проанализировать с помощью выбранной методики. В заключение следует обработать полученные результаты и представить их в отчете.

Стандартная схема *процесса анализа* начинается с превращения задачи в форме, поставленной *потребителем,* в собственно аналитическую *задачу.* Затем следует из *объекта исследования,* в данном случае почвы, *отобрать пробу.* После этого следует стадия *пробоподготовки* и затем *измерения.* Завершает процесс анализа *обработка результатов,* их сведение воедино, представление в *отчете* и передача потребителю (рис. 1.4).

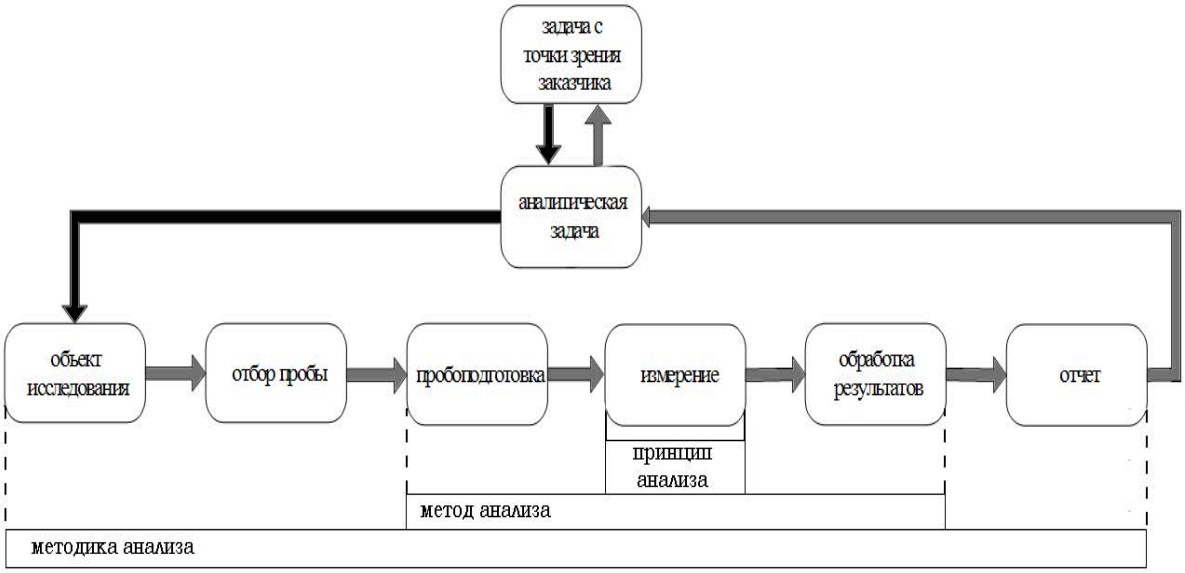


Рис. 1.4. *Общая схема процесса анализа*

Следует различать *принцип, метод и методику анализа.*

Принцип анализа *— это некоторое явление природы, которое может предоставить исследователю интересующую его информацию*.

Типичные примеры — взаимодействие *электромагнитного излучения* с веществом применительно к спектроскопии или *явление разделения веществ* в хроматографии. При этом следует понимать, какой именно конкретный тип взаимодействия может дать требуемую информацию о данной пробе. Применительно к процессу анализа *принцип анализа можно охарактеризовать согласно способу измерения.*

Метод анализа *характеризует ход анализа с точки зрения его важнейших стадий в соответствии с тем или иным принципом анализа.*

В частности, метод анализа определяет характер и способ пробоподготовки и обработки результатов при анализе определенного типа пробы и определении в ней того или иного компонента.

Методика анализа *— это полное описание всего хода анализа. В ней в форме подробных прописей оговариваются все детали анализа, включая отбор пробы и представление результатов. Особенно строгие требования предъявляются к описаниям стандартных методик.*

Рассмотрим подробнее важнейшие стадии процесса анализа — *отбор пробы, пробоподготовку, измерение и обработку результатов.*

1.4.1. Отбор пробы

Успех химического анализа в решающей мере зависит от качества отбора пробы. Рассмотрим, например, отбор пробы для определения среднего состава компонента в образце, например, свинца в листьях или глюкозы в крови. Проба должна удовлетворять ряду требований.

Во-первых, она должна быть *представительной* по отношению к объекту анализа. Это предполагает, что проба должна быть *гомогенной,* а если она гетерогенна, то ее следует гомогенизировать. Например, что для анализа руды с размером зерен порядка 1 мм следует отобрать не менее 8 кг пробы, чтобы ее можно было сделать действительно гомогенной и представительной. Кроме того, пробу следует отбирать в нужное время и в нужном месте. *Время отбора пробы* может определяться временем года или суток, а при отборе биологических проб существенно зависеть от биоритмов исследуемого пациента. *Место отбора пробы* может играть большую роль, например, при исследовании геологических материалов или растений (здесь важно, какие части растений анализировать — листья, корни, цветы и т.д.).

Во-вторых, проба не должна содержать *никаких загрязнений* — ни из устройства пробоотбора, ни из материала контейнера, ни из воздуха, ни из консервирующего реактива.

В-третьих, вплоть до выполнения анализа проба должна быть *устойчивой.* Для этого ее иногда приходится специально консервиро-

вать. Из нее не должны выделяться никакие вещества, и никакие вещества не должны проникать внутрь пробы. Следует также предотвращать протекание возможных химических (окисление, восстановление) или биохимических (с участием бактерий) реакций. Ход транспортировки и хранения пробы следует точно документировать.

В-четвертых, проба должна быть представлена в *количестве, достаточном для анализа.* При исследовании вод и минерального сырья отбор достаточного количества пробы не представляет проблем. Однако, иначе обстоит дело, например, при анализе крови у младенца или изделия микроэлектроники. *Количество* пробы, отбираемой для анализа, определяется погрешностями пробоотбора и требуемой точностью результатов (раздел 1.4.5). Чем выше погрешность пробоотбора и чем выше требования к точности, тем больше должна быть проба. Каждая проба должна быть *промаркирована,* а все действия с ней — *запротоколированы.* Путаница в этих вопросах может привести к крайне неприятным последствиям.

Газы и жидкости изначально представляют собой гомогенные объекты, отбор таких проб осуществлять намного проще, чем твердых тел, которые, как правило, гетерогенны.

• ***Отбор проб жидкостей***. Отбор жидкой пробы фактически сводится к помещению ее в закрытый сосуд из стекла, кварца или полиэтилена. Чтобы избежать нежелательных фотохимических превращений, часто используют сосуды из темного стекла. Жидкие пробы можно консервировать физическим способом, охлаждая их до 2— 5°С или замораживая до -20°С. Для химической стабилизации проб воды их часто подкисляют до значения pH ниже 2 или добавляют специальные консервирующие реактивы, например, хлорид ртути для предотвращения биохимических процессов.

• ***Отбор проб газов***. При отборе проб воздуха и других газов следует исходить из того, требуется ли анализ самой *газовой фазы* или содержащихся в ней *аэрозольных частиц,* например, частиц пыли.

Для непосредственного отбора пробы газа служит устройство, изображенное на рис. 1.5. Газ, подлежащий анализу, прокаливают насосом в течение определенного времени через сосуд, который после этого закрывают. Отбор проб из этого сосуда можно осуществить через вентили или с помощью шприца через прокладку из силиконовой резины.

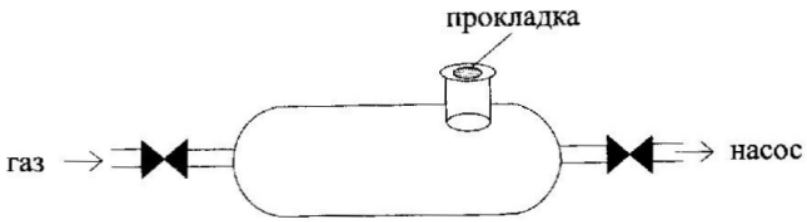


Рис. 1.5. *Устройство для отбора проб газов*

• ***Отбор твердых проб***. Твердые тела лишь в редких случаях, например, стекло, являются гомогенными. Руды, горные породы, суспензии, почвы, таблетка или промышленные материалы всегда в большей или меньшей степени неоднородны. В общем случае, чем более неоднороден объект, тем больше должна быть отбираемая проба. Для гомогенизации пробу размалывают, растворяют или разлагают, а также сплавляют в стекловидную массу. Часто погрешность пробоотбора превосходит погрешности всех последующих стадий анализа. Ее обязательно нужно учитывать при оценке общей погрешности результатов анализа.

1.4.2. Пробоподготовка

Следующий этап процесса анализа состоит в подготовке пробы к измерению. Для этого используют *физические и химические* приемы. Часто определяемый компонент приходится отделять от сопутствующих компонентов (*матрицы).* При определении следовых количеств часто приходится применять *концентрирование.*

• ***Физические методы пробоподготовки.*** При пробоподготовке наиболее распространены следующие *физические приемы:* удаление влаги, измельчение и обработка поверхности.

Для *удаления влаги* из образца можно использовать простое *высушивание на воздухе,* например, высушивание слоя почвы толщиной 1-2 см. Высушивание на воздухе может, однако, занять несколько суток.

Для *измельчения* твердых проб служат *мельницы,* в которых проба превращается в порошок с определенным размером частиц (обычно менее 0,1 мм). Чтобы предотвратить загрязнения, детали мельниц изготавливают из твердого инертного материала — например, агата или корунда. Для отбора фракций порошкообразных материалов с определенным размером частиц используют *сита.*

При прямом анализе твердых проб *поверхность*, например, при анализе металлов, *шлифуют* или *полируют.*

• ***Химические методы пробоподготовки.*** *Растворение, разложение, плавление и элюирование* применяют для перевода твердой пробы в раствор, который часто необходим для последующих аналитических операций, а также вымывания из образца определенных компонентов. Для этого используют воду, кислоты (например, для растворения металлов и сплавов), щелочные растворы или органические растворители, окислители или восстановители (например, для разложения проб почв и донных отложений). *Элюирование (выщелачивание)* — характерный прием при анализе почв. Помимо применения жидких реагентов, для разложения проб использую и «сухие» способы, например, сжигание пробы или ее плавление.

• ***Разделение и концентрирование.*** Как для отделения определяемого компонента от матрицы, так и для его концентрирования можно применять одни и те же способы.

> ***Концентрированием*** *называется процесс, в результате которого возрастает концентрация компонента в растворе либо его доля по отношению к матрице по сравнению с исходной пробой.*

Важнейшими методами разделения и концентрирования являются:

- отгонка летучих компонентов;
- экстракция и ионный обмен;
- осаждение или соосаждение компонента на коллекторе, например, гидроксиде железа (III) при определении следов металлов;
- электролитическое выделение;
- колоночная хроматография и сорбция.

Рассмотренные методы разделения и концентрирования принципиально возможно применить и для удаления *матрицы* образца. На практике наиболее распространен *сорбционный* метод. Жидкую (или переведенную в раствор) пробу пропускают через стеклянную или пластмассовую колонку, заполненную соответствующим сорбентом; при этом компоненты пробы сорбируются. Мешающие компоненты матрицы затем удаляют путем *промывания* колонки подходящим элюентом. Затем другим элюентом вымывают из колонки определяемый компонент (см. часть II, раздел «Хроматографические методы анализа»).

1.4.3. Измерение. Аналитический сигнал и его виды

При обнаружении какого-либо компонента обычно фиксируют появление *аналитического сигнала — образование осадка, изменение окраски, появление линии в спектре и т.д.*

Для получения сигнала в аналитической химии используют *химические* реакции разных типов (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения, комплексообразования), а также разнообразные *физически*е и даже *биологические* свойства самих веществ или продуктов их реакций. Поэтому аналитическая химия располагает различными методами для решения своих задач: химическими, физическими и биологическими.

> *В химических методах обнаружения сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают, главным образом,* ***визуально****.*

Например, при добавлении к раствору хлорида железа (III) раствора гексацианоферрата (II) калия появляется интенсивная синяя окраска. Появление окраски — аналитический сигнал. Другой пример: при внесении солей натрия в пламя оно окрашивается в желтый цвет. В данном случае аналитическим сигналом является окрашивание пламени.

В *физических* методах аналитический сигнал, как правило, получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры. Это может быть сила тока, электродвижущая сила системы, оптическая плотность, интенсивность излучения и т.д.

> *Среднее из результатов измерений физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента, — это и есть* ***аналитический сигнал****.*

Следует различать методы, основанные на измерении интенсивности сигнала в единственной измерительной позиции (например, измерение светопоглощения при одной длине волны), и методы, в которых используют несколько измерительных позиций (регистрация полного спектра поглощения в оптических методах анализа). Методы первой группы называют *одномерными.* Они пригодны лишь для однокомпонентного анализа. Методы, использующие несколько измерительных позиций, называются *двумерными.* Их можно использовать и для многокомпонентного анализа (рис.1.6.).

Как правило, *классические методы* такие, как гравиметрия и титриметрия (см. часть II), являются одномерными. К двумерным методам относятся многие *инструментальные:* спектроскопические, хроматографические, электрохимические (см. часть II). Данные, полученные с помощью двумерных методов, можно представить в виде кривой на плоскости. При этом одна (вертикальная) ось координат этой плоскости соответствует величине *(интенсивности)* аналитического сигнала. Вторая (горизонтальная) ось в спектроскопии соответствует *длине волны* (или *энергии фотонов),* в хроматографии — *времени,* в электрохимических методах — *потенциалу* или *силе тока.*

Обычно кривые, полученные с помощью двумерных методов, содержат отдельные *пики* (хроматография, электрохимические методы) или *полосы* (спектроскопия) (рис. 1.6). ***Положение*** максимума пика или полосы дает *качественную* информацию о природе соответствующего элемента или соединения. ***Высота или площадь пика*** *(полосы)* несет *количественную* информацию и используется для определения содержания соответствующего компонента.

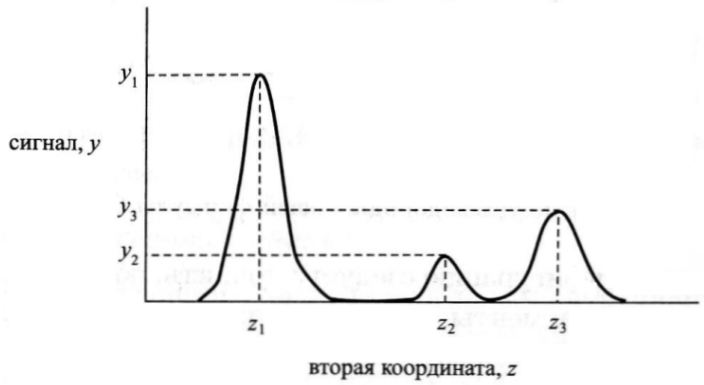


Рис. 1.6. *Качественная и количественная информация, извлекаемая из результатов двумерного метода анализа*

Между химическими и физическими методами не всегда можно провести строгую границу. И в химических методах сигнал регистрируют, используя физические свойства продуктов реакции. Например, аквакомплексы циркония не *люминесцируют* (не *светятся*) под действием ультрафиолетового света, а комплекс циркония с индикатором морином способен люминесцировать, поэтому сначала проводят химическую реакцию комплексообразования, а затем используют физическое свойство комплекса светиться под действием ультрафиолетового излучения. Сигнал, основанный на физическом свойстве вещества, можно наблюдать и визуально, например, желтую окраску пламени, возникающую при испускании квантов света возбужденными атомами натрия.

*При обнаружении **какого-либо вещества** надежно фиксируют появление аналитического сигнала, при определении **количества вещества** измеряют величину сигнала.*

По количеству вещества или смеси веществ (пробы), используемой для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ. Ниже приведены диапазоны массы и объема растворов пробы, рекомендуемые отделением аналитической химии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Таблица 1.1

Масштабы аналитического эксперимента

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	>0,1	10- 10^3
Полумикроанализ	0,01-0,1	10^{-1} -10
Микроанализ	<0,01	10^{-2} - 1
Субмикроанализ	10^{-4} - 10^{-3}	$<10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$<10^{-4}$	$<10^{-3}$

Функциональная зависимость аналитический сигнал - содержание компонента (y=f (C)) устанавливается расчетным или опытным путем и может быть определена в виде формулы, таблицы или графика.

Важно при этом фиксировать *полезный аналитический сигнал,* равный разности измеренного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона.

***Аналитический сигнал фона** - это аналитический сигнал, обусловленный примесями определяемого компонента (в реактивах, растворителе), а также компонентов, мешающих определению (в том числе в матрице анализируемого образца).*

В аналитический сигнал фона включаются обычно также «шумы» приборов, то есть сигналы, возникающие в измерительных приборах, усилителях и другой аппаратуре, не имеющие отношения к определяемому компоненту, но накладывающиеся на его собственный аналитический сигнал. Задача аналитика состоит в том, чтобы максимально снизить величину аналитического сигнала фона и сделать стабильными и минимальными его колебания. Часто величину аналитического сигнала фона учитывают при проведении *контрольного опыта* («холостого опы-

та»), при котором через все стадии химического анализа проводится проба, не содержащая определяемого компонента.

1.4.4.Чистота вещества

Возможности обнаружения примесей лежат в основе представлений о *чистоте вещества.*

Абсолютно чистых веществ не может быть в принципе.

Этот вывод следует из термодинамики, так как если концентрация какого-либо реагента (примеси, от которой мы хотим избавиться) стремится к нулю, то $\triangle G$ любой реакции, приводящей к ее удалению, стремится к бесконечности, и полная очистка вещества становится термодинамически невозможной.

В России для химических реактивов установлены следующие квалификации:

- *«чистый» (ч.)* - реактивы, предназначенные для самого широкого производственного и лабораторного применения;
- *«чистый для анализа» (ч.д.а.)* - название говорит само за себя;
- *«химически чистый» (х.ч.)* - для исследовательских работ и приготовления аналитических стандартов;
- *«особо чистый» (ос.ч.)* - для особых целей, например, материалы для квантовой электроники, полупроводники и т.п.

Требования к чистоте продажных реактивов определяются соответствующими стандартами. Они различны для разных веществ. Например, серная кислота должна представлять собой бесцветную маслянистую жидкость с плотностью от 1,8300 до 1,8350 кг/л и содержанием H_2SO_4 93,56 -95,60%. Кроме того, она не должна содержать примесей, восстанавливающих $KMnO_4$. Наибольшие допустимые количества (% мас.) некоторых примесей приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Допустимые количества (%) некоторых примесей в реактивах

Примеси	х.ч.	ч.д.а.	ч.
нелетучий остаток	0,001	0,002	0,01
ионы Cl^-	0,0001	0,0002	0,0005
ионы NO_3^-	0,0001	0,0002	0,0005
тяжелые металлы	0,0002	0,0005	0,0005

Очевидно, что чем чище реактив, тем он дороже. Например, хлорид натрия 99,999% чистоты стоит в 15 раз дороже, чем реактив, содержащий 99% основного продукта. Снижение содержания примесей ниже 10^{-3} % , как правило, недостижимо обычными методами химической очистки и требует методов, специально разрабатываемых для определенных групп веществ или даже отдельных веществ.

1.4.5. Обработка и представление данных.

Важной частью процесса анализа является обработка измеренных величин сигналов и преобразование их в *аналитическую информацию,* касающуюся природы и количества вещества, его химической структуры или пространственного распределения в образце. Благодаря объединению аналитической и вычислительной техники значительную часть этой работы теперь выполняет компьютер. Тем более необходимой становится *проверка правильности* результатов анализа и их *оценка* статистическими методами, выполняемая химиком-аналитиком. Основы наиболее важных из таких методов рассмотрены ниже.

Результаты анализа, включая их оценку, следует представить в виде отчета и обсудить в соответствии с сутью поставленной задачи. Все возрастающее значение правильности результатов анализа (хотя бы по причине высокой ответственности принимаемых на их основе решений) делает чрезвычайно актуальной проблему *обеспечения качества* результатов анализа на максимально высоком уровне.

При обсуждении качества анализа (особенно *количественного)* аналитик оперирует целым рядом величин и понятий. К ним относятся те, которые можно оценить в результате градуировки и статистической обработки данных: *чувствительность, точность, воспроизводимость, правильность,* а также *предел обнаружения* и *граница определяемых содержаний.* Характеристикой, определяющей возможности определения компонента в присутствии посторонних веществ, служит *селективность (избирательность),* а экономическими показателями — *затраты ресурсов, стоимость* и *время* анализа.

Градуировочный график.
Цель градуировки *— описание связи между величиной (интенсивностью) аналитического сигнала и массой, относительным содержанием либо концентрацией определяемого компонента с помощью градуировочной функции — как правило, прямолинейной (рис. 1.7).*

Для определения содержания компонента на основе результатов измерений необходимо в процессе анализа хотя бы один раз выполнить градуировку.

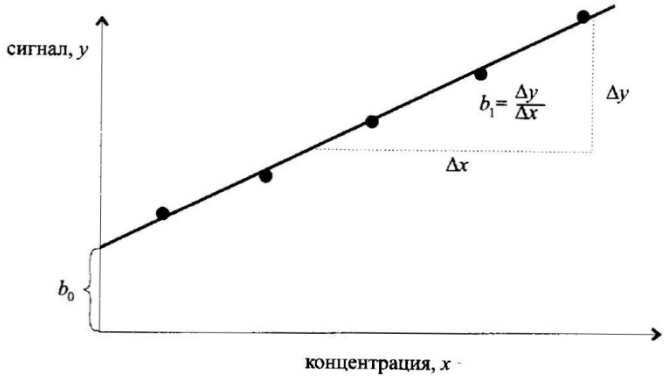


Рис. 1.7. *Линейная градуировочная функция, построенная по пяти значениям концентраций x и соответствующим величинам сигнала y*

Выражают градуировочную функцию в виде следующего уравнения:

$$y = b_0 + b_1 x \qquad (1.1)$$

Свободный член b_0 (отрезок, отсекаемый градуировочной прямой на оси ординат), представляет собой сигнал фона.

> *Сигнал фона — это величина аналитического сигнала, соответствующая нулевой концентрации определяемого компонента.*

Следует иметь в виду, что при обработке градуировочных данных численными методами сигнал фона всегда отличен от нуля. Если сигнал фона можно экспериментально измерить, то его можно вычитать из всех сигналов и представить уравнение градуировки в виде $y = b_1 x$.

Тангенс угла наклона градуировочной прямой, b_1, называют *коэффициентом чувствительности.* В случае *искривленной* градуировочной функции значения коэффициента чувствительности в разных ее точках разные. В этом случае обычно используют значение, соответствующее середине диапазона определяемых концентраций.

Термин «чувствительность обнаружения» *не следует* использовать, поскольку он не имеет однозначного истолкования.

Среди методов анализа различают *абсолютные* и *относительные*. К *абсолютным методам* относят те, в которых концентрацию определяют при помощи фундаментальных физических постоянных и законов,

таких, как молярные массы и соотношения стехиометрии в гравиметрии и титриметрии, постоянная Фарадея и законы электролиза в кулонометрии (часть II). Абсолютные методы не нуждаются в градуировке (в самом крайнем случае градуировку можно выполнить один раз). В относительных методах параметры градуировочной функции (*коэффициент чувствительности и сигнал фона*) следует каждый раз заново определять экспериментально. Методы, основанные на физических явлениях, как правило, являются относительными и требуют градуировки.

Для нахождения неизвестной концентрации по измеренному значению аналитического сигнала y_A необходимо решить уравнение (1.1) относительно концентрации x_A. В результате получим аналитическую функцию:

$$x_A = \frac{y_A - b_0}{b_1} \qquad (1.2)$$

•Применение метода добавок для учета матричных эффектов. Особым способом градуировки является метод добавок. Применение этого метода призвано исключить *влияние матрицы* (неконтролируемой основы анализируемого объекта) на результаты анализа, например, при анализе плазмы крови. В этом случае градуировочную функцию строят не отдельно от образца, используя серию специально приготовленных растворов различной концентрации, а непосредственно *добавляют* известные количества определяемого компонента к отдельным порциям раствора образца. Из результатов измерения растворов образца без добавок и с различными добавками находят неизвестную концентрацию компонента в образце, как показано на рис. 1.8.

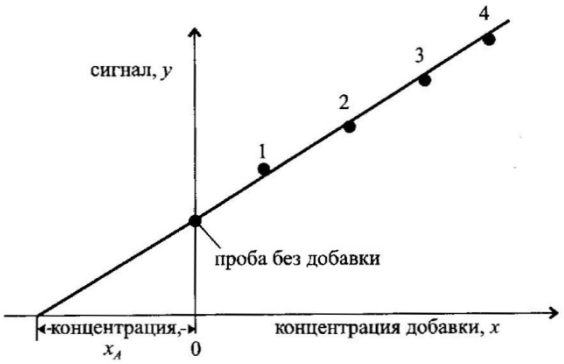


Рис. 1.8*. Градуировка по методу добавок: к пробе добавлены четыре раствора определяемого компонента известной концентраци.*

Из рис. 1.8 можно убедиться, что метод добавок позволяет проводить определение и в случае изменения *коэффициента чувствительности,* обусловленного влиянием матрицы. Однако величина *сиг-*

нала фона с помощью метода добавок не может быть найдена. При использовании метода добавок она должна быть точно известна.

•Внутренний и внешний стандарт. Для учета влияния различных внешних условий на результаты анализа следует измерять аналитический сигнал по отношению к сигналу некоторого стандарта. Если сигнал компонента, служащего стандартом, измерен отдельно от образца, такой стандарт называют *внешним.* Например, в анализе металлов на содержание микропримесей в качестве внешнего стандарта используют сплавы с точно известным содержанием примесей.

Если же стандарт вносится непосредственно в пробу либо в качестве стандарта используют один из компонентов самой пробы, он называется *внутренним стандартом.* Метод внутреннего стандарта можно использовать и для проверки методик, если, к примеру, необходимо проконтролировать весь ход анализа от пробоподготовки до обработки результатов. В этом случае внутренний стандарт вносится в исходную пробу до начала выполнения анализа. Например, при анализе сточной воды на содержание меди кулонометрическим методом, в качестве внутреннего стандарта вводят строго определенное количество стандартного раствора соли меди (П). Специальные требования, предъявляемые к внутренним и внешним стандартам, будут рассмотрены при обсуждении отдельных методов анализа.

Статистическая обработка результатов. Результат анализа, не обработанный статистически, имеет малую ценность. Для ответа на этот вопрос рассмотрим следующую ситуацию.

В образце сточной воды трижды определено содержание фенола с помощью стандартной методики (германский стандарт DIN 38 409 H 16). Найденное среднее значение составляет 0,51 г/л. *Предельно допустимая концентрация* фенолов в сточных водах в странах ЕС составляет 0, 5 г/л. Можно ли утверждать, что эта концентрация превышена? Без применения статистических тестов на этот вопрос ответить невозможно, поскольку величина 0,51 г/л есть *среднее* значение; в то же время необходимо учесть и степень разброса данных относительно этого среднего.

При выполнении любого аналитического измерения, например, при определении фенола в сточной воде, могут возникнуть погрешности двух видов. В одном случае результаты измерений при их повторении случайным образом разбросаны друг относительно друга. Такая погрешность называется *случайной.* Величину случайной погрешности результатов анализа характеризует понятие *воспроизводимость* (рис. 1.9). В другом случае результаты анализа отклоняются от истинного значе-

ния на постоянную величину. Такая погрешность называется *систематической,* ее характеризует понятие *правильность.*

Воспроизводимость результатов анализа можно оценить, выполнив независимую серию повторных измерений (параллельных определений) одной и той же пробы и рассчитав величину стандартного отклонения результатов относительно среднего.

Среднее значение обобщенно характеризует результат измерения, т.е. положение точки на некоторой числовой оси (применительно к измерению сигнала это будет ось ординат, y). Среднее из *n* параллельных определений равно

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \,. \qquad (1.3)$$

Стандартное отклонение s есть мера разброса значений измеряемой величины относительно среднего:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \,. \qquad (1.4)$$

Стандартное отклонение можно выразить и в относительной форме, разделив его на среднее значение. *Относительное стандартное отклонение* s_r вычисляется как

$$s_r = \frac{s_y}{\bar{y}} \,. \qquad (1.5)$$

Его можно выразить и в процентах: s_r *(%)* = s_r • 100.

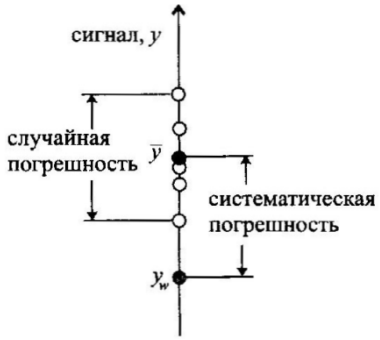


Рис. 1.9*. Случайные погрешности измерения сигнала y и систематическое отклонение среднего значения y от истинного значения* y_w

Все величины (среднее, стандартные отклонения), рассчитанные по формулам (1.3)—(1.5), относятся к величине *сигнала y.* Чтобы охарактеризовать воспроизводимость применительно к *концентрации x,* на-

до использовать соответствующую величину s_x. Ее можно рассчитать, используя градуировочную зависимость:

$$S_x = \frac{s_y}{b_1}. \qquad (1.6)$$

Величину s_x называют *стандартным отклонением методики.*

Общая погрешность процесса анализа определяется не только погрешностью измерения соответствующим образом подготовленной пробы, но и погрешностями пробоотбора, пробоподготовки и обработки данных. Некоторую погрешность может внести даже процесс считывания результатов со шкалы измерительного прибора или оцифровка измеряемой величины. Для оценки общей погрешности служит *закон распространения погрешностей.* При наличии нескольких суммирующихся независимых друг от друга источников погрешностей для оценки общей погрешности следует сложить квадраты стандартных отклонений — *дисперсии* — отдельных составляющих. Для оценки погрешности произведения или частного следует сложить квадраты относительных случайных погрешностей.

Пусть общая погрешность результатов анализа s^2, состоит из погрешности пробоотбора s_p^2 и погрешности измерения s_M^2. При этом было отобрано *m* проб и каждая была проанализирована *n* раз. В этом случае

$$S^2 = \frac{s_p^2}{m} + \frac{s_M^2}{n \cdot m}. \qquad (1.7)$$

Множество отдельных источников погрешностей надо особенно тщательно учитывать для *многостадийных* методик анализа, т. е. таких, где проба от отбора до измерения сигнала проходит через множество операций: разложение, концентрирование, разделение компонентов.

Воспроизводимость — это лишь одна из составляющих точности результатов анализа. Может так случиться, что достаточно хорошо воспроизводящиеся результаты тем не менее не соответствуют действительности: найденная концентрация компонента значительно отличается от его истинного содержания в образце. Подобное *систематическое отличие* измеренной величины от истинной характеризуется понятием *правильность*. Общая *погрешность* одного единичного результата анализа, e_i, складывается из случайной и систематической составляющей:

$$e_i = \underbrace{(x_i - \bar{x})}_{\text{случайная погрешность}} + \underbrace{(\bar{x} - x_{ист})}_{\text{систематическая погрешность}}. \qquad (1.8)$$

*Под **истинным** значением следует понимать значение, известное с высокой точностью и потому принимаемое в качестве истинного.*

Истинное значение можно получить путём анализа образца множеством различных, независимых друг от друга, методов, либо при помощи стандартных образцов, для которых значение содержания официально удостоверено. Анализ образца независимыми методами обычно проводят в форме *межлабораторного* («кругового») *эксперимента.* Для этого образец рассылают в разные лаборатории и там анализируют. Истинное значение находят в результате анализа и оценки массива полученных данных. Содержание компонентов в *стандартном образце* находят подобным же образом: кроме того, состав стандартных образцов тщательно контролируют уже на стадии их приготовления.

При представлении результатов анализа требуется указать и оценку их неопределенности. Неопределенность результатов выражают в форме *доверительного интервала.* Для *абсолютных методов* таких, как титриметрия, доверительный интервал рассчитывают из стандартного отклонения *s* и числа параллельных определений *n* при помощи специального статистического коэффициента – коэффициента Стьюдента *t* для выбранной доверительной вероятности *P* и числа степеней свободы *f*:

$$\Delta x = \frac{t(P,f)s}{\sqrt{n}}. \qquad (1.9)$$

Для результатов анализа одной пробы $f = n - 1$. Оценку величины стандартного отклонения *s*, как правило, находят из той же самой серии параллельных результатов, либо определяют отдельно. Значения коэффициентов Стьюдента *t* берут из справочных таблиц.

Для *относительных методов* при расчете доверительного интервала необходимо учитывать и погрешность, вносимую градуировочной функцией:

$$\Delta x = s \cdot t(P,f) \cdot \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y}-\bar{\bar{y}})^2}{b_1^2 \sum_{i=1}^{m}(x_i-\bar{x})^2}}, \qquad (1.10)$$

где $\bar{\bar{y}}$ - среднее значение сигнала для *n* параллельных анализов пробы, а $\bar{y}$ - среднее значение сигналов для всех *m* точек градуировочного графика.

Результат анализа представляют в форме среднего значении из серии параллельных определений с рассчитанным доверительным Интервалом:

$$\bar{x} \pm \Delta x. \qquad (1.11)$$

1.4.6. Предел обнаружения

В разделе 1.1 показано, что возможности обнаружения вещества с помощью любой аналитической методики ограничены. Предел обнаружения является важнейшей характеристикой эффективности метода анализа и реакции. Знание величины *предела обнаружения* особенно важно при анализе *следовых количеств.*

Аналитический сигнал y_{min} , соответствующий пределу обнаружения, складывается из величины сигнала фона y_B и стандартного отклонения сигнала фона s_B как

$$y_{min} = y_B + 3s_B \ . \qquad (1.12)$$

С помощью градуировочной функции можно выразить предел обнаружения непосредственно в единицах концентрации:

$$x_{min} = \frac{y_{min} - b_0}{b_1}. \qquad (1.13)$$

Таким образом, предел обнаружения тем ниже, чем выше коэффициент чувствительности b_1 и чем меньше случайная погрешность методики.

> ***Предел обнаружения*** *— наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным.*

Для уверенного обнаружения доверительная вероятность должна быть близка к единице. Поэтому на практике в основном пользуются пределом обнаружения при P=0,95.

Предел обнаружения особенно удобен при оценке результатов анализа твердых образцов. При анализе растворов нужно указывать предел обнаружения в определенном объеме *V.* Объем анализируемой пробы определяется способом проведения анализа.

Предел обнаружения не является постоянной характеристикой химической реакции, используемой для анализа, и в значительной степени зависит от условий протекания реакции: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия посторонних веществ, температуры, времени наблюдения и др.

Современный качественный анализ располагает большим числом реакций с низким пределом обнаружения. Обычно для обнаружения ионов применяют реакции с пределом обнаружения $n \cdot 10^{-7}$ г в 1 мл раство-

ра. Широкие возможности понижения предела обнаружения в химических методах качественного анализа связаны с применением органических реагентов и смешанолигандных комплексных соединений. Например, предел обнаружения ионов серебра в растворе с органическим веществом n-диметиламинобензилиденроданином составляет 0,02 мкг. Реакция с K_2CrO_4 позволяет обнаружить только 2 мкг серебра. Например, дитизонат никеля может координировать различные органические основания. Включение в координационную сферу никеля 1,10-фенантролина приводит к образованию смешанолигандного комплекса с более интенсивной окраской, чем у дитизоната никеля. При образовании смешанолигандных комплексов изменяется электронная структура центрального атома, заряд и симметрия молекулы комплекса.

Физические методы позволяют обнаружить элементы в твердых образцах с еще более низким пределом обнаружения (*менее* 10^{-15} *г*). Методом лазерной спектроскопии возможно селективное обнаружение десятков отдельных атомов, а с помощью электронного микроскопа можно обнаружить отдельные атомы.

Для обеспечения *низкого* предела обнаружения используют ряд приемов. Рассмотрим некоторые из них на примере отдельных реакций.

1. *Микрокристаллоскопический анализ.* Для обнаружения ионов магния применяют реакцию осаждения его в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, предел обнаружения — 10 мкг магния. При проведении этой реакции предел обнаружения понижается до 0,6 мкг.

2. *Капельный анализ.* Диметилглиоксим образует с ионами никеля в нейтральных, уксуснокислых и аммиачных растворах ярко-красный осадок. При выполнении реакции на фильтровальной бумаге или капельной пластинке предел обнаружения никеля — 0,16 мкг; в пробирке можно обнаружить 1,4 мкг никеля в 1 мл. Предел обнаружения можно снизить до 0,015 мкг, если каплю анализируемого раствора нанести на фильтровальную бумагу, пропитанную диметилглиоксимом.

3. *Флотация.* Осадок диметилглиоксимата никеля флотируется на границе раздела фаз вода — изоамиловый спирт или вода — диэтиловый эфир. При этом предел обнаружения никеля понижается до 0,002 мкг.

4. *Экстракция.* Диэтилдитиокарбаминаты образуют с ионами меди (II) внутрикомплексное соединение красного цвета, хорошо растворимое в хлороформе и тетрахлориде углерода, предел обнаружения меди(II) — 0,01 мкг.

5. *Метод «умножающихся реакций».* «Умножающиеся реакции» — ряд последовательных реакций, в результате которых получается новое вещество в количестве, во много раз превышающем первоначальное количество обнаружимаемого вещества. Например:

$$Cl^- + AgIO_3 = AgCl\downarrow + IO_3^-$$
$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ = 3I_2 + 3H_2O$$

Как видно, количество выделившегося в результате реакций иода в 6 раз больше количества хлорид-ионов. Коэффициент умножения равен 6. Коэффицицент умножения может достигать десятков и сотен.

5. *Каталитические реакции.* Окисление тиосульфат-ионов ионами железа (III) ускоряется в присутствии ионов меди:

$$Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-} = Fe(S_2O_3)_2^-$$
$$Fe(S_2O_3)_2^- + Cu^{2+} = Cu^+ + Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$
$$Cu^+ + Fe^{3+} = Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

Время обесцвечивания тиоцианата железа тиосульфатом натрия в отсутствие меди около 2 мин. В присутствии ионов меди раствор обесцвечивается мгновенно. Предел обнаружения меди — 0,02 мкг.

7. *Люминесцентные реакции.* В нейтральных и уксуснокислых растворах ионы алюминия образуют с индикатором морином комплексное соединение, способное к интенсивной зеленой флуоресценции при дневном и ультрафиолетовом освещении. Предел обнаружения алюминия — 0,2 мкг. Предел обнаружения можно снизить до 0,005 мкг, если нанести каплю анализируемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором морина. После обработки пятна раствором HC1 наблюдают светло-зеленую флуоресценцию.

8. *Реакции на носителях.* В присутствии ионов германия на поверхности анионообменника, обработанного раствором гематоксилина, появляется фиолетовое или черное окрашивание. Поверхность сорбента в отсутствие германия окрашена в желтый цвет. Предел обнаружения германия — 0,003 мкг.

1.4.7. Селективность методики анализа

Существенной характеристикой анализа является *селективность* (*избирательность*). Согласно рекомендации ИЮПАК различают *специфические* и *избирательные (селективные) методы, реакции и реагенты.*

> ***Специфическими*** *называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в данных условиях можно обнаружить только одно вещество, а* ***селективными*** *— небольшое число веществ.*

Селективность достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий реакции. Реакцию можно сделать более избирательной или даже специфической варьированием pH, концентрации, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры. По избирательности реагенты можно разделить на три группы.

1. *Специфические реагенты.* Например: крахмал для обнаружения I_2; NaOH или KOH для обнаружения NH_4^+; миндальная кислота в 7 M HCl для обнаружения Zr (IV).

2. *Избирательные (селективные) реагенты.* Например: диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr(lV), Th(IV); H_2O_2 в кислой среде — с Ti(IV), V(V), Mo(VI); фениларсоновая кислота в сильнокислой среде — с Zr(IV), Nb(V), Ta(V)

3. *Групповые реагенты,* используемые в систематическом анализе смеси катионов. Например: HC1 на Ag(I), Hg(I), T1(I), Pb(II); H_2SO_4 на Ca(II), Sr(II), Ba(II), Pb(II), Ra(II); H_2S в кислой среде на Cu(II), Zn(II), Cd(II), Sn(H, IV), Sb(III, V), Hg(II), Bi(III).

Групповые и селективные реагенты, образующие малорастворимые соединения с ионами, *используют при разделении катионов на аналитические группы и для селективного осаждения некоторых ионов.*

Последовательное разделение ионов на отдельные аналитические группы методом осаждения групповыми реагентами является первым и наиболее вероятным этапом *систематического качественного химического анализа* исследуемого образца. Метод *дробного обнаружения* ионов основан на применении специфических и селективных реагентов. Дробное обнаружение ионов с использованием селективных реагентов

без разделения на группы возможно благодаря *маскированию* мешающих ионов, изменению pH и других условий.

Решающую роль при дробном обнаружении ионов играют органические реагенты. Конечно, еще нет такого органического реагента, который бы взаимодействовал только с одним элементом. Но хотя этот идеал, по-видимому, представляется недостижимым, некоторые реагенты приближаются к нему. Например, арсеназо III реагирует в 8 М HCl с Zr(IV) с образованием комплексов зеленого цвета, мешают реакции только Th(IV) и Ti(IV). Реакции иридия (IV) с малахитовым зеленым в 2 М CH_3COOH мешают только рутений и золото. Широкие возможности органических реагентов связаны, во-первых, с их многообразием, и следовательно, возможностью выбора подходящего реагента. Во-вторых, с разнообразием свойств комплексов, таких как устойчивость, растворимость, летучесть, окраска, окислительно-восстановительные свойства.

> ***Обнаружение элементов в смеси*** *— трудная аналитическая задача, поскольку обнаруживаемые ионы и сопутствующие им ионы могут вступать в реакции со сходным внешним эффектом*.

Помехи со стороны сопутствующих ионов начинают проявляться при определенном соотношении обнаруживаемых и мешающих ионов и усиливаются с увеличением концентрации последних. Для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов используют, главным образом, два пути.

1. *Маскирование мешающих ионов*. Для этого используют химические реакции, протекающие в той же фазе, что и реакции с обнаруживаемым ионом, и приводящие к уменьшению концентрации мешающих ионов или реагента. Для маскирования и демаскирования применяют реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

2. *Избирательное распределение компонентов анализируемой системы между двумя разделяющимися фазами* (*методы разделения*). Наибольшее значение в практике анализа имеют осаждение, экстракция и хроматография.

В случае *неполностью селективных методик* в двумерных методах анализа имеет место наложение аналитических сигналов отдельных компонентов. Для получения правильных результатов требуется отделять мешающие компоненты или вводить необходимые поправки рас-

четным путем. Полностью селективные (*специфичные по отношению к определенному компоненту*) методики встречаются крайне редко. На практике оказывается достаточным, чтобы концентрация мешающего компонента была достаточно мала и не вызывала (в пределах погрешности измерений) искажений аналитического сигнала.

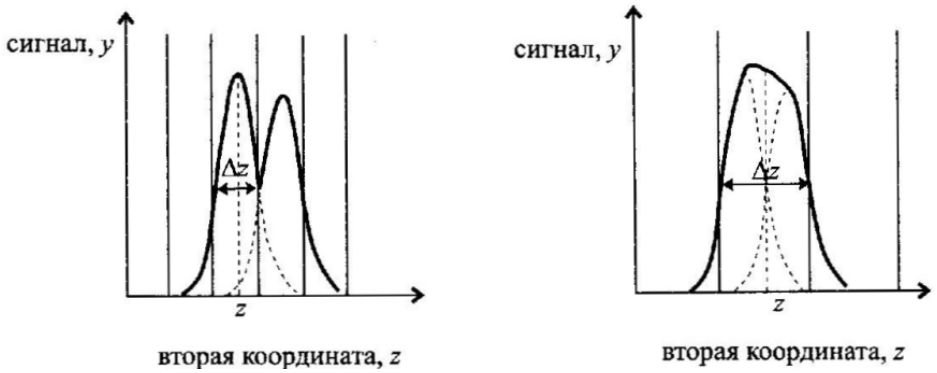


Рис. 1.10. *Двумерные методы анализа с различными значениями разрешающей способности N*

В качестве количественной характеристики селективности в разных методах применяют разные величины. К ним относятся *коэффициент селективности* в потенциометрии или *разрешение в хроматографии*. Для наиболее общего описания степени разрешения двух аналитических сигналов используют величину, называемую *разрешающей способностью* (рис.1.10.). Два пика считаются различимыми, если они отстоят друг от друга на величину, равную их полуширине (т.е. ширине на половине высоты) Δz. Разрешающая способность определяется как отношение положения пика z к его полуширине Δ*z:*

$$N = \frac{z}{\Delta z}. \qquad (1.14)$$

Эта величина может изменяться в зависимости от положения пика *z*.

1.4.8. Экономические характеристики методики

Процесс анализа необходимо оценивать и с экономической точки зрения. Всемерное сокращение *затрат* и *времени* анализа является непременной задачей при разработке методик. В этом большую помощь может оказать механизация и *автоматизация* анализа (часть II).

Стоимость анализа включает в себя, например, производственные расходы по приобретению, установке и эксплуатации необходимого оборудования, затраты на покупку стандартных образцов и специальной литературы, оплату труда сотрудников соответствующей квалификации.

Глава 2

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ

Качественный анализ неорганических и органических веществ, осуществляемый *химическими методами,* основан на реакциях образования осадка определенного цвета, формы и свойств, окрашенного растворимого соединения или окрашенного продукта окислительно-восстановительной реакции, а также газа со специфическими химическими и физическими свойствами.

Химические реакции обнаружения различаются по *технике и методике выполнения и способу наблюдения.*

Реакции можно выполнять *«мокрым» и «сухим»* путем. Реакции «сухим» путем иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний. Чаще применяют анализ «мокрым» путем; при этом исследуемое вещество необходимо предварительно растворить в воде, кислоте или щелочи. Если вещество нерастворимо, следует сплавить его, например, со щелочью, а затем уже полученный плав растворить в воде или кислоте.

Реакции, выполняемые «мокрым» путем, проводят преимущественно в пробирках, и результат реакции наблюдают визуально. Если реакцию проводят в гетерогенной системе из двух несмешивающихся растворителей (*экстракция*), то используют делительные воронки или пробирки с притертыми пробками. Образующиеся при встряхивании соединения переходят в один из растворителей. Особенно часто используют реакции, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений. Использование экстракции обычно обеспечивает относительно низкий предел обнаружения и повышает избирательность.

Для обнаружения *ионов* можно использовать реакции, в результате которых образуются соединения с характерной формой кристаллов (*микрокристаллоскопические реакции*). При анализе микрокристаллоскопическим методом реакции проводят на предметном стекле. Форму и цвет образующихся кристаллов рассматривают под микроскопом.

Для обнаружения *веществ* используют также *капельный метод* анализа. Методика выполнения капельных реакций заключается в нанесении капель испытуемого раствора и раствора реагента на поверхность пористых материалов (фильтровальная бумага), на непроницаемые среды (капельные пластинки), в микротигли, на часовые стекла и в пробирки для микроанализа. Некоторые химические, особенно цветные, реак-

ции имеют более низкий предел обнаружения, если их выполнить на бумаге, а не на капельной пластинке или в пробирке. Хорошим примером в данном случае может служить обнаружение Mn(2+) по реакции:

$$Mn^{2+} \xrightarrow{OH^-} Mn(OH)_2 \xrightarrow{O_2} MnO(OH)_2 + \text{Бензидин} \rightarrow \text{Бензидиновая синь}$$

Эту реакцию можно применять для обнаружения на бумаге малых количеств марганца; предел обнаружения — 0,15 мкг. Если реакцию проводить на капельной пластинке или в пробирке, можно обнаружить только 3 мкг в капле раствора.

2.1. Техника выполнения реакций

•***Реакции в пробирке***. Исследуемый раствор (2 — 3 капли) вносят в пробирку капиллярной пипеткой так, чтобы кончик пипетки не коснулся стенок пробирки. Соблюдая условия проведения реакции, прибавляют 2 — 3 капли раствора реагента. Наблюдают внешний эффект реакции.

•***Микрокристаллоскопические реакции.*** Каплю исследуемого раствора помещают на чистое и сухое предметное стекло, рядом помещают каплю реагента и соединяют их стеклянной палочкой. Капля должна быть небольшой *(d*= 5-10 мм). Под микроскопом наблюдают форму кристаллов. Наблюдение начинают через некоторое время после внесения реагента. В различных точках капли условия роста кристаллов различны. По периферии, где в большей степени испаряется растворитель, кристаллы образуются в первую очередь. В центре капли, где испарение не имеет большого значения, кристаллы появляются позже.

•***Капельные реакции.*** Каплю раствора реагента наносят на полоску фильтровальной бумаги капилляром (конец должен быть ровным). Для этого концом капилляра слегка прикасаются к бумаге. Пятно должно быть круглой формы (d =2-3 мм). В центр полученного пятна аналогичным образом наносят каплю исследуемого раствора.

•***Реакции методом растирания.*** Небольшое количество исследуемого твердого вещества растирают на фарфоровой пластинке или в ступке с примерно равным количеством твердого реагента. Если в исследуемом веществе присутствуют ионы обнаруживаемого элемента, растертая смесь приобретает характерную окраску продукта взаимодействия этих ионов с реагентом. Например, при растирании минерала, со-

держащего Fe(III) и NH_4SCN, вследствие образования $(NH_4)_mFe(SCN)_n$ смесь приобретает красную окраску. Следует заметить, что большинство реакций при растирании твердых веществ идет с участием воды, адсорбированной из воздуха или содержащейся в данном соединении в виде кристаллизационной воды, и к реакциям сухим путем они могут быть отнесены лишь условно.

•Обнаружение с использованием экстракции. Реакции проводят в пробирках с притертыми пробками. Для понижения предела обнаружения вещества соотношение объемов органической и водной фаз обычно берут 1:3 или 1:4. К нескольким каплям испытуемого раствора в пробирке добавляют все необходимые реагенты и органический растворитель (5 — 10 капель), закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1 — 2 минут. После расслаивания наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя.

•Люминесцентные реакции. Люминесцентные реакции обычно проводят в виде капельных на предметном стекле или на фильтровальной бумаге. Выполнение этих реакций требует большой тщательности, так как само свечение (*флуоресценция или фосфоресценция*) существенно зависит от присутствия примесей, концентрации реагента и определяемого вещества, природы растворителя, температуры. При выполнении люминесцентных реакций (особенно с органическими реагентами) необходимо проводить *контрольный опыт.* Для этого рядом с каплей анализируемого раствора наносят каплю контрольного раствора, содержащего все компоненты, кроме определяемого. Техника нанесения на бумагу капель исследуемого раствора и реагента обычная. Влажное пятно высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете.

•Нагревание и выпаривание. При проведении многих реакций требуется нагревание. Нагревать растворы на открытом пламени горелки нельзя. Пробирки нагревают на водяной бане (в сосуде, заполненном кипящей дистиллированной водой).

Выпаривание растворов для их концентрирования или упаривания досуха проводят в фарфоровых чашках или тиглях. Рекомендуется выполнять эту операцию на песочной бане.

2.2. Реакции обнаружения катионов.

Аналитическая классификация катионов связана с их разделением на аналитические группы при последовательном действии групповыми реагентами.

В качестве групповых реагентов для разделения катионов применяют как неорганические (табл. 2.1 — 2.4), так и органические осадители (8-оксихинолин, диметилглиоксим, купферон). Для разделения анионов обычно используют различную растворимость солей бария и серебра. С помощью групповых реагентов смесь катионов разделяют на группы и подгруппы, а затем в каждой обнаруживают ионы характерными для них реакциями.

Название систематического хода анализа и состав аналитических групп катионов определяются групповыми *реагентами.* Состав групп катионов *меняется с изменением групповых* реагентов.

Для разделения катионов наиболее известны сероводородная, аммиачно-фосфатная и кислотно-щелочная схемы анализа.

Сероводородная схема анализа основана на различной растворимости сульфидов, хлоридов, гидроксидов и карбонатов металлов (табл. 2.1). Эта схема в настоящее время утратила свое значение из-за ядовитого газа сероводорода.

Аммиачно-фосфатная схема основана на различной растворимости фосфатов и хлоридов металлов (табл. 2.2). Обычно эту схему используют для анализа объектов, содержащих фосфат-ионы (почвы, удобрения и др.). Во всех других схемах анализа фосфат-ион необходимо отделить. С этой целью его либо осаждают в виде фосфата циркония, либо отделяют ионообменным методом.

Кислотно-щелочная схема основана на различной растворимости хлоридов, сульфатов и гидроксидов катионов в минеральных кислотах, гидроксиде натрия и аммиаке (табл. 2.3). В настоящем пособии эта схема изложена наиболее подробно. Поскольку катион Mg(II) практически всегда встречается с катионами I и II групп и по аналитическим свойствам занимает промежуточное положение, характерные реакции катиона магния изучают после реакций катионов I группы.

Некоторые специфические и характерные реакции катионов всех групп представлены в таблицах 4.3 – 4.8 (глава 4).

Таблица 2.1

Классификации катионов по сероводородной схеме анализа

Номер группы	Катионы	Группо-вой реагент	Образующиеся соединения	Характеристика группы
I	NH_4^+, Na(I), Mg(II), K(I)	Нет		Сульфиды и карбона-ты растворимы в воде; основной карбонат магния растворим в растворах солей ам-
II	Ca(II), Sr(П), Ba(II)	$(NH_4)_2CO_3$	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$	Сульфиды раствори-мы в воде; карбонаты нерастворимы в воде
III	Al(III), Cr(III), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Co(П), Ni(II) Zn(II)	H_2S (при pH≥7)	$A1_2O_3 \cdot nH_2O$, $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$, MnS, Fe_2S_3, FeS, CoS, NiS, ZaS	Сульфиды (или гидро-ксиды) нерастворимы в воде, растворимы в разбавленных кисло-тах
IV	*1-я подгруппа:* Cu(II),Cd(II), Hg(II),Bi(III) *2-я подгруппа:* As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Sn(II), Sn(IV)	H_2S (при pH 0,5)	CuS, CdS, HgS, B_2S_3, As_2S_3, Sb_2S_3, SnS, SnS_2	Сульфиды нераство-римы в разбавленных кислотах; сульфиды катионов 2-й под-группы растворимы в полисульфиде аммо-ния с образованием тио-авионов
V	Ag(I), Hg(I), Pb(II)	HCl	AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	Хлориды и сульфиды нерастворимы в воде и разбавленных кисло-

Таблица 2.2

Классификация катионов по аммиачно-фосфатной схеме анализа

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Образующиеся соединения	Характеристика группы
I	NH_4^+, Na(I), K(I)	Нет		Фосфаты растворимы в воде
II	*1-я подгруппа:* Mg(II), Ca(II), Mn(II), Fe(II), Sr(II), Ba(II)	$(NH_4)_2HPO_4NH_3$	$MgNH_4PO_4$ $CaHPO_4$ $MnNH_4PO_4$ $FeHPO_4$ $SrHPO_4$ $BaHPO_4$	Фосфаты нерастворимы в воде и NH_4OH. Фосфаты катионов I подгруппы растворимы вCH_3COOH
	2-я подгруппа: Al(III),Cr(III), Fe(III), Bi(III)		$AlPO_4$ $CrPO_4$ $FePO_4$ $BiPO_4$	Фосфаты катионов 2-й подгруппы нерастворимы в CH_3COOH, растворимы в HCl
III	Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)	NH_3	$Co(NH_3)_6^{2+}$ $Ni(NH_3)_6^{2+}$ $Cu(NH_3)_4^{2+}$ $Zn(NH_3)_4^{2+}$ $Cd(NH_3)_4^{2+}$ $Hg(NH_3)_4^{2+}$	Фосфаты растворимы в водном растворе NH_3
IV	As(III), As(V), Sb(III), Sb(V), Cn(II), Cn(IV)	HNO_3	$HSbO_3$, H_2SnO_3, H_3AsO_4	Метасурьмяная и метаоловянная кислоты нерастворимы в воде и адсорбируют мышьяковую кислоту
V	Ag (I), Hg_2(I), Pb(II)	HCl	AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах

Таблица 2.3

Классификация катионов по кислотно-щелочной схеме анализа

Номер группы	Катионы	Групповой реагент	Образующиеся соединения	Характеристика группы
I	NH_4^+. Na(I), K(I), (Mg(II))	Нет		Хлориды, сульфаты, гидроксиды растворимы в воде
II	Ca(II), Sr(II), Ba(II)	H_2SO_4	$SrSO_4$,$BaSO_4$, $CaSO_4$	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
III	Ag(I), Hg(I), Pb(II)	HCl	AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных кислотах
IV	Zn(II), Al(III), Sn(II,IV), Cr(III)	NaOH, H_2O_2	$Zn(OH)_4^{2-}$, $Al(OH)_4^-$, $Sn(OH)_6^{2-}$, CrO_4^{2-}	Гидроксиды нерастворимы в избытке щелочи
V	Sb(III,V), Bi(III), Mn(II), Fe(II,III)	NH_3, H_2O_2	$HSbO_3$, $Bi_2O_3 \cdot xH_2O$, $MnO(OH)_2$, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$	Гидроксиды нерастворимы в избытке аммиака
VI	Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Hg(II), (Mg(II))	NH_3, H_2O_2	$Co(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$, $Cd(NH_3)_4^{2+}$, Mg(II)	Гидроксиды растворимы в избытке аммиака; гидроксид магния растворим в растворах солей аммония

2.3. Реакции обнаружения анионов

В основу классификаций анионов положены либо их *окислительно-восстановительные свойства*, либо *отношение анионов к Ag(I), Ba(II), Ca(II),* либо *способность образовывать газообразные вещества при действии кислот* и т.д. В таблице 2.4 приведена классификация анионов, основанная на различной растворимости солей бария и серебра. Такой тип классификации наиболее часто используется в качественном неорганическом анализе на анионы.

Таблица 2.4

Классификация анионов

Номер группы	Анионы
I	$B(OH)_4^-$, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, F^-, $S_2O_3^{2-}$
II	S^{2-}, Cl^-, Br^-, I^-, IO_3^-, SCN^-
III	NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-

Специфические и характерные реакции анионов всех групп представлены в таблице 4.9 (глава 4).

2.4. Обнаружение органических соединений

Функциональные группы в органических соединениях обнаруживают примерно с той же целью, что и катионы или анионы в неорганических соединения. Сравнительно немногие функциональные группы можно обнаружить химическими методами непосредственно. Редко в реакции образуются соединения, имеющие характерную растворимость, определенную окраску при дневном или ультрафиолетовом свете или другие свойства, которые могут служить основой для их идентификации. Часто необходимо предварительно подвергнуть вещество реакциям конденсации, окисления и другим, чтобы образовались соединения, которые можно легко обнаружить с помощью подходящего реагента.

Остальная часть молекулы, в которой содержится функциональная группа, может влиять на растворимость соединения и продуктов его реакции в воде или органических растворителях, скорость и полноту протекания реакции, цвет продуктов реакции и другие свойства. Таким образом, для одной и той же реакции величина предела обнаружения может очень сильно колебаться даже при исследовании в одинаковых условиях соединений, содержащих одну и ту же функциональную группу.

Не рекомендуется начинать химическое исследование органического вещества с проб на типичные функциональные группы. Лучше так же, как и в качественном неорганическом анализе, провести ряд предварительных исследований, которые могут дать ориентировочные

данные о наличии или отсутствии той или иной функциональной группы.

Основной целью предварительных исследований в качественном органическом анализе является обнаружение некоторых элементов, установление кислотного или основного характера исследуемого вещества, знакомство с его окислительно-восстановительными свойствами и с другими характеристиками (окраска, запах, плавление, растворимость и др.). Например, если при помощи простого предварительного исследования (прокаливание с CaO с образованием аммиака) установлено отсутствие азота, то нет необходимости проводить исследования на присутствие амино-, нитро-, нитрозо-, оксиамино- и других азотсодержащих групп.

Кроме того, при определении функциональных групп всегда рекомендуется проводить контрольные опыты. Для этого проводят опыты с разными концентрациями соединений, содержащих данную функциональную группу. Если существует несколько способов обнаружения данной функциональной группы, нельзя ограничиваться только одной пробой. Примеры обнаружения некоторых органических соединений приведены в таблицах 2.5 – 2.7

Таблица 2.5

Обнаружение фенолов реакцией Либермана

Фенол	Формула	Окраска в кислом и щелочном растворах	$C_{мин}$, мкг
Фенол	C_6H_5OH	синяя→красная→зеленая	1
Резорцин	1,3-$C_6H_4(OH)_2$	красная→синяя	5
Пирокатехин	1,2-$C_6H_4(OH)_2$	зеленая→красная→кроваво-красная	5
Гидрохинон	1,4-$C_6H_4(OH)_2$	зеленая→красная	10
Пирогаллол	1,2,3-$C_6H_3(OH)_3$	фиолетовая→бурая	10
Орсин	3,5-$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$	желтая→красная→пурпурная	5
Флороглюцин	1,3,5-$C_6H_3(OH)_3$	кроваво-красная	10
Тимол	1,5,3-$C_6H_3(OH)(CH_3)(C_3H_7)$	зеленая→красная→синяя	5
Фенилсалицилат (салол)	1,2-$C_6H_4(OH)(COOC_6H_{5)}$	зеленая→красная→синяя	4

Таблица 2.6

Обнаружение альдегидов по реакции с *о*-дианизидином

Альдегид	Формула	Окраска		$C_{мин}$, мкг
		на холоду	при нагревании	
Формальдегид	HCHO	бледно-желтая	оранжево-бурая	50
Ацетальдегид	CH_3CHO	оранжевая	темно-бурая	30
Паральдегид	$(CH_3CHO)_3$	оливково-зеленая	красно-бурая	4
Акролеин	CH_2CHCHO	красно-бурая	фиолетово-бурая	0,1
Кротоновый	$CH_3CH=CHCHO$	темно-красная	буро-красная	2
Пропионовый	CH_3CH_2CHO	оливково-зеленая	красная	20
Энантовый	$CH_3(CH_2)_5CHO$	красно-бурая	красная	9
Анисовый	1,4-$C_6H_4(CHO)(OCH_3)$	темно-оранжевая	красная	2
Бензальдегид	C_6H_5CHO	оранжевая	красно-оранжевая	3
Салициновый	$C_6H_4(CHO)(OH)$	оранжевая	оранжевая	5
о-Нитробензаль-дегид	$C_6H_4(CHO)(NO_2)$	зелено-бурая	красно-бурая	5
Фурфурол	$C_4H_3O(CHO)$	красно-фиолетовая	сине-фиолетовая	0,02

Таблица 2.7

Обнаружение карбоновых кислот переводом их в гидроксамовые

Кислота	Формула	Окраска комплекса с Fe(III)	$C_{мин}$, мкг
Уксусная	CH_3COOH	фиолетово-красная	100
Монохлоруксусная	$ClCH_2COOH$	Фиолетовая	12
Дихлоруксусная	$Cl_2CHCOOH$	красно-фиолетовая	11
1-Аминоуксусная	H_2NCH_2COOH	лиловая	15
Пальмитиновая	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	буро-фиолетовая	16
Стеариновая	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	буро-фиолетовая	20
Кротоновая	$CH_3CH=CHCOOH$	фиолетовая	33
Олеиновая	$CH_3(CH_2)_7CH=$ $=CH(CH_2)_7COOH$	красно-фиолетовая	11
Янтарная	$HOOCCH_2CH_2COOH$	фиолетовая	11
Лимонная	$HOOCCH_2C(OH)\times$ $\times(COOH)CH_2COOH$	фиолетово-красная	-
Фенилуксусная	$C_6H_5CH_2COOH$	красно-фиолетовая	11
Коричная	$C_6H_5CH=CHCOOH$	фиолетовая	33
Антраниловая	$1,2\text{-}C_6H_4(NH_2)(COOH)$	темно-фиолетовая	12
Тиоуксусная	CH_3COSH	фиолетово-красная	-

Глава 3

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Подготовленная для анализа проба представляет собой однофазную систему, в которой могут присутствовать несколько компонентов в различных соотношениях. Используя *специфические* реакции, можно обнаружить некоторые вещества такой смеси *дробным* методом в отдельных порциях пробы. Применяя различные приемы повышения селективности, можно значительно расширить круг обнаруживаемых компонентов. К сожалению, обнаружение многих веществ дробными реакциями не очень надежно или просто невозможно. В этом случае приходится прибегать к предварительному разделению компонентов смеси. Для этого используют методы осаждения, соосаждения, экстракции, хроматографии, электролиза, электрофореза, дистилляции, сублимации, зонной плавки, флотации и др.

> *В основе большинства методов разделения лежит* ***один и тот же принцип — избирательное распределение компонентов*** *анализируемой пробы между двумя разделяющимися фазами. Обнаруживаемый компонент смеси переводят по возможности полностью в одну из фаз.*

Наиболее широко в качественном анализе для разделения веществ используют осаждение, экстракцию, бумажную хроматографию и ионный обмен. Эти методы разделения лежат в основе *систематического анализа* смесей катионов и анионов.

> ***Систематический анализ*** *основан на последовательном выделении небольшого числа ионов, их групп с помощью групповых реагентов с последующим дробным обнаружением, а при необходимости с дополнительным разделением в каждой группе.*

Существует несколько схем систематического анализа смесей катионов и анионов. Любая схема разделения предусматривает *строгую последовательность отделения* групп. На практике для анализа смесей элементов используют сочетание дробного и систематического хода анализа.

Метод дробного обнаружения ионов *основан на применении специфических и селективных реагентов.*

3.1. Осаждение

Разделение методом осаждения основано на различной растворимости соединений разделяемых ионов при действии специфических или групповых реагентов. Этот метод наиболее широко используется в практике неорганического качественного анализа. Для повышения селективности осаждения варьируют pH раствора, используют комплексообразование, изменение степени окисления элементов и др. При правильном подборе *осадителей* и *условий осаждения* удается разделить практически любые смеси катионов и анионов. При анализе отдельных групп в любой схеме вместо разделений с помощью осадителей можно использовать экстракцию и хроматографию.

3.1.1. Анализ смеси катионов кислотно-щелочным методом

Наиболее часто используемый метод. Групповыми реагентами являются HCl, H_2SO_4, NaOH и NH_3 (табл. 2.3). В основе метода лежит различная растворимость в воде хлоридов, сульфатов и гидроксидов, амфотерные свойства гидроксидов некоторых металлов и способность к образованию растворимых аммиачных комплексных соединений.

Анализируемый образец может представлять собой смесь твердых солей (возможно присутствие оксидов), раствор или раствор с осадком. Половину образца отделяют и сохраняют до конца анализа. Это неприкосновенный запас, который используют в случае повторения анализа.

Прежде чем приступить к систематическому ходу анализа, выполняют некоторые предварительные испытания, которые помогают при интерпретации результатов. Следует также обнаружить ряд катионов дробным методом, используя специфические и селективные реакции, маскируя мешающие ионы.

•Предварительные испытания. 1. Обращают внимание на окраску образца и делают предварительные выводы о возможном присутствии или отсутствии окрашенных катионов.

2. Определяют pH с помощью универсального индикатора (если анализируют раствор).

3. Проверяют отношение образца к действию кислот и щелочей. Для этого отбирают в пробирку немного твердого образца или 1 – 2 кап-

ли раствора с осадком, добавляют 2 – 3 капли 6 М HC1. Если осадок растворился полностью, в его состав, вероятно, входят карбонаты и гидроксиды катионов. Если полного растворения не происходит, возможно присутствие SbOCl, BiOCl, $PbCl_2$, AgCl, $BaSO_4$ и $PbSO_4$.

Аналогично проверяют отношение образца к действию избытка 2М NaOH или КОН. Если осадок растворяется, в его состав входят гидроксиды алюминия, цинка, хрома, свинца и олова.

Анализируемый образец помещают в пробирку и растворяют в минимальном количестве 2 М HC1. В отдельных порциях полученного раствора обнаруживают катионы дробным методом (см. табл. 4.3 – 4.8).

Систематический ход анализа представлен в таблицах 3.1. – 3.2.

3.1.2. Анализ смеси анионов

Систематический ход анализа анионов основан на различной растворимости солей бария и серебра в воде и разбавленных минеральных кислотах (табл. 3.3). Групповыми реагентами являются хлорид бария и нитрат серебра.

Как и при анализе смеси катионов, систематическому ходу анализа предшествуют предварительные испытания. Большинство анионов можно обнаружить в отдельных порциях анализируемого раствора или твердого вещества дробным методом. Обнаружению анионов не мешают катионы калия, натрия и аммония. Если в анализируемом растворе присутствуют другие катионы, их удаляют кипячением с карбонатом натрия.

•***Предварительные испытания.*** 1) Определение pH раствора. В кислой среде отсутствуют CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^-, S^{2-}. В кислой среде не могут одновременно присутствовать I^-и NO_2^-, NCS^- и IO_3^-, I^- и IO_3^-. В щелочной среде могут присутствовать все анионы. Не могут одновременно находиться IO_3^- и S^{2-}.

2) Проба на совместное присутствие окислителей и восстановителей. К 3 – 4 каплям анализируемого раствора добавляют 2М CH_3COOH до кислой реакции. При одновременном присутствии NO_2^- и I^- или IO_3^- и I^- раствор становится красно-бурым из-за выделившегося иода. При добавлении крахмала появляется синяя окраска. При добавлении к 2 – 3 каплям исследуемого раствора 2 М HCI в присутствии I^- и ClO_3^- также выделяется иод. В присутствии $S_2O_3^{2-}$ или смеси SO_3^{2-} и S^{2-} раствор медленно мутнеет.

Таблица 3.1

Схема разделения катионов на группы действием групповых реагентов

На раствор или раствор с осадком смеси катионов I-VI групп действуют 6М HCl и 1 М H_2SO_4

Осадок 1
Хлориды и сульфаты катионов II и III групп AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, ($CaSO_4$), (SbOCl), (BiOCl),

Раствор 1
Катионы I, IV, V, VI групп и Ca(II).
На раствор 1 действует избыток 2М NaOH и 3%-ного раствора H_2O_2

Осадок 2
Гидроксиды, основные карбонаты катионов V и VI групп и Ca(II).
На осадок действуют 2 М HNO_3

Раствор 2
Катионы IV и I групп $[Al(OH)_4]^-$, $Zn(OH)_4^{2-}$, CrO_4^{2-}, $Sn(OH)_6^{2-}$,

Осадок 3
$HSbO_3$

Раствор 2
Катионы I, IV, V, VI групп и Ca(II).
На раствор 3 действуют 25%-ным раствором NH_3 и 1 М NH_4Cl

Осадок 4
Гидроксиды катионов V группы $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, $MnO(OH)_2$, BiOCl

Раствор 4
Катионы VI групп $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, Mg(II), Ca(II).
На раствор действуют $Na_2S_2O_3$ (крист.)

Осадок 5
Сульфиды Cu_2S и HgS

Раствор 2
Катионы Cd(II), Ni(II), Co(II), Ca(II), Mg(II)

Таблица 3.2

Анализ смеси катионов

Исследуемый объект	Реагент	Наблюдение	Вывод	Состав фазы после разделения	
				Осадок	Раствор
Раствор исходного образца	HCl+ H_2SO_4	Белый осадок	Содержатся сульфаты в хлориды катионов I и III групп	*осадок 1:* AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, (BiOCl, SbOCl)	*раствор I:* катионы I, IV, V, VI групп и Ca(II)
Осадок 1	Горячая вода	Частичное растворение осадка	Возможно присутствует Pb(II)	*осадок 2:* AgCl, Hg_2Cl_2, $PbSO_4$,$BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$, (BiOCl, SbOCl)	*раствор 2:* $PbCl_2$
Раствор 2	K_2CrO_4, ацетатный буфер	Желтый осадок	Присутствует Pb(II)		
Осадок 2	NH_3 (конц.)	Почернение осадка	Присутствует Hg(I)		
Осадок 2	HCl+ $Br_2 \cdot H_2O$	Частичное растворение осадка	»	*осадок 3:* AgCl, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ (BiOCl, SbOCl)	*раствор 3:* $HgCl_2$
Раствор 3	$SnCl_4^{2-}$	Белый шелковистый осадок	»		
Осадок 3	NH_3 (конц.)	Частичное растворение осадка	Присутствует Ag(I)	*осадок 4:* $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ $CaSO_4$ (BiOCl, SbOCl)	*раствор 4:* $Ag(NH_3)_2^+$
Раствор 4	HNO_3 (конц.)	Белый осадок	»		

Таблица 3.3

Классификация анионов

Номер группы	Анионы	Групповой реагент	Характеристика группы
I	$B(OH)_4^-$, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, F^-,	$BaCl_2$	Соли бария (II) нерастворимы в воде, соли серебра растворимы в кислотах
II	S^{2-},Cl^-,Br^-,I^-,IO_3^-, SCN^-	$AgNO_3$	Соли серебра (I) нерастворимы в воде и разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^-, NO_2^-, CH_3COO^-	нет	Соли бария (II) и серебра (I) растворимы в воде

3) Проба на присутствие анионов – восстановителей. К 2 – 3 каплям анализируемого раствора добавляют каплю 2М NaOH и 1 – 2 капли разбавленного раствора $KMnO_4$. Нагревают на водяной бане. В присутствии анионов – восстановителей SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, CNS^- , I^- выпадает бурый бурый осадок. Если анионы – восстановители обнаружены, то к другой порции анализируемого раствора добавляют 2М H_2SO_4 и 1 – 2 капли раствора I_2. В присутствии SO_3^{2-} и $S_2O_3^{2-}$ бурая окраска иода исчезает.

4) Проба на присутствие анионов – окислителей. К 3 – 4 каплям анализируемого раствора добавляют 2М H_2SO_4 до кислой реакции, несколько капель бензола или хлороформа и 1 – 2 капли раствора KI. Смесь встряхивают. В присутствии анионов – окислителей органический слой окрашивается в розово-фиолетовый цвет.

> *Следует помнить, что при одновременном присутствии окислителей и восстановителей* ***нельзя*** *делать окончательные выводы об отсутствии тех или иных анионов на основании отрицательных результатов предварительных испытаний.*

5) Проба на выделение газов. К нескольким каплям анализируемого раствора добавляют 1 – 2 капли 2М H_2SO_4 и нагревают. В присутствии CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^-, S^{2-} выделяется газ. *Следует обратить внимание на свойства газа.* CO_2 – бесцветный газ без запаха, вызывает

помутнение известкой воды (насыщенный раствор $Ca(OH)_2$). SO_2 – бесцветный газ с запахом горящей серы. NO_2 – бурый газ с резким запахом. H_2S – бесцветный газ с запахом тухлых яиц.

6) Проба на присутствие анионов I группы. К нескольким каплям анализируемого раствора (pH 7 – 9) добавляют 2 – 3 капли раствора $BaCl_2$. В присутствии анионов I группы образуется осадок. Следует помнить, что IO_3^-, $S_2O_3^{2-}$, F^-, BO_2^- осаждаются раствором $BaCl_2$ только из достаточно концентрированных растворов.

7) Проба на присутствие анионов II группы. К 2 -3 каплям анализируемого раствора добавляют 2 – 3 капли раствора $AgNO_3$ и 2 – 3 капли 2М HNO_3. В присутствии анионов II группы образуется осадок.

•***Обнаружение анионов дробным методом***. В отдельных порциях полученного раствора обнаруживают анионы дробным методом по реакциям, представленным в таблице 4.9.

3.2. Ионный обмен

> ***Ионный обмен*** *заключается в том, что некоторые вещества при погружении в раствор электролита поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное число других ионов с зарядом того же знака.*

Между *катионообменником* и раствором происходит обмен *катионов*, между *анионообменником* и раствором — обмен *анионов.* К природным анионообменникам относятся глины и цеолиты. Синтетические ионообменники представляют собой высокомолекулярные материалы. Почти все они имеют в качестве основы матрицу из сшитого полистирола. В качестве сшивающего реагента применяют обычно дивинилбензол (ДВБ). В матрице закреплены ионогенные группы — у катионообменников кислотного характера ($-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-PO_3H_2$, $-AsO_3H_2$), у анионообменников основного характера ($-N(CH_3)_3^+$, $=NH_2^+$ и другие).

Свойства ионообменников зависят от трех основных факторов: природы ионогенных групп, степени сшивания, характеризуемой процентом ДВБ, числа фиксированных ионов на 1 грамм ионообменника в данной форме.

Если матрицу с фиксированным ионом обозначить R, обратимый процесс обмена противоионов на ионы раствора можно записать в виде реакций

$$R - H + K^+ = R - K + H^+$$
$$R - Cl + A^- = R - A + Cl^-$$

Экспериментально установлено, что для ионов одинакового заряда разная сорбция обусловлена размером гидратированного иона, например,

$Li(I) < Na(I) < K(I) \sim NH_4^+$

$$Mg(II) < Ca(II) < Co(II) \sim Ni(II).$$

Ионообменник преимущественно *сорбирует (поглощает)* ион с наибольшим зарядом, если раствор разбавлен, и с наименьшим зарядом, если раствор имеет высокую концентрацию.

Современные представления об ионообменной селективности заключаются в следующем. Ионообменник рассматривают как концентированный раствор электролита. От обычного водного концентрированного водного раствора он отличается тем, что ионы одного типа неподвижно закреплены на матрице ионообменника. Матрица изменяет структуру воды внутри ионообменника. *Селективность ионного обмена определяется относительным сродством обменивающихся ионов к каждой фазе – ионообменника и раствора.*

Сильное взаимодействие одного из ионов с фиксированными группами ионообменника не гарантирует высокой селективности ионообменника по отношению к этому иону, потому что данный ион может столь же сильно взаимодействовать с ионами или молекулами воды в растворе.

Например, если из двух ионов А и Б ион А гидратирован сильнее, чем ион Б, значит ион А при прочих равных условиях будет находиться в водной фазе, где имеется больше «свободных» молекул воды для его гидратации, чем в концентрированной фазе ионообменника. Значит, ион Б переходит в фазу ионообменника не потому, что он обладает каким – то особым сродством к этой фазе, а потому, что склонность иона А к гидратации выражена сильнее. При этом селективность определяется комплексообразованием иона А в растворе , а не взаимодействием иона Б с ионообменником. Если противоионы неодинаково взаимодействуют с фиксированными группами ионообменника, т.е. ион А взаимодействует с ними сильнее, то селективность ионообменника к иону Б понизится.

Таким образом, селективность ионообменников определяется рядом конкурирующих реакций обменивающихся противоионов – их взаимодействием с фиксированными ионами ионообменника, ионами в растворе и молекулами растворителя в обеих фазах.

Явление селективности ионообменников используют в качественном анализе – для разделения и обнаружения окрашенных катионов в растворе; для отделения мешающих анализу анионов $(B(OH)_4)^-$,

PO_4^{3-}, SO_4^{2-} и др.); для отделения катионов тяжелых металлов от анионов в растворе. Наиболее часто ионообменное разделение для решения двух последних задач.

3.3. Экстракция

*Под **экстракцией** понимают переход вещества в раствор из другой жидкости или твердой фазы.*

При этом вещество, содержащееся в фазе 1, переходит (экстрагируется) в фазу 2. Основой теоретического описания распределения вещества между двумя фазами служит выражение для константы межфазного равновесия:

$$K = \frac{C_1}{C_2}.$$

Величина К называется константой распределения Нернста, C_1 и C_2 – концентрации (более строго - активности) вещества в фазах 1 и 2 соответственно. Уравнение известно, как закон распределения Нернста:

вещество распределяются между несмешивающимися фазами таким образом, что отношение его концентраций в обеих фазах есть величина постоянная при постоянной температуре.

Соединение (обычно в органической фазе), ответственное за образование экстрагируемого соединения, называется *экстрагентом.* Очень часто для экстракции применяют органические реагенты, образующие с ионами металлов внутрикомплексные соединения, которые мало растворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. В качестве экстрагентов наиболее часто используют дитизон, диэтилдитиокарбаминат натрия, 8-оксихинолин, ацетилацетон и другие. Инертные органические растворители, такие как хлороформ, тетрахлорид углерода, бензол, применяемые для улучшения физических и экстракционных свойств экстрагента, называют *разбавителями.* Выбор органического растворителя для экстракции зависит от состава соединения. Органическую фазу, отделенную от водной фазы и содержащую экстрагированные соединения, называют *экстрактом***.** Перевод вещества из органической фазы в водную называют *реэкстракцией, а* раствор, используемый для этого - *реэкстрагентом.*

Экстракцию проводят в *делительных воронках*. После сливания всех необходимых реагентов и экстрагента делительную воронку закрывают стеклянной пробкой и взбалтывают обычно в течение 2-3 минут.Если плотность органического растворителя больше плотности воды, органическая фаза находится снизу, а если плотность органического растворителя меньше плотности воды, то – сверху. После расслаивания фазы разделяют с помощью крана и работают с каждой фазой отдельно.

Для извлечения вещества из органической фазы используют реэкстракцию. К органической фазе в делительную воронку добавляют реэкстрагент, закрывают делительную воронку пробкой и взбалтывают в течение необходимого времени. После расслаивания разделяют фазы и обнаруживают искомый элемент в реэкстракте.Реэкстракция может быть использована и для разделения элементов, находящихся в органической фазе. Для этого используют селективные экстрагенты.

В таблице 3.4. приведена для примера схема разделения катионов Cu(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) с помощью экстракции.

Таблица 3.4

Схема анализа катионов меди, ртути, цинка и кадмия

<table>
<tr><td colspan="4">1. Обнаружение ионов Cu (II)</td></tr>
<tr><td colspan="4">2. Экстракция ацетилацетоном при pH 1–2</td></tr>
<tr><td>Органическая фаза: ацетилацетонат меди</td><td colspan="3">Водная фаза: ионы Hg(II), Zn(II), Cd(II)</td></tr>
<tr><td>Обнаружение Cu(II) в органической фазе</td><td colspan="3">3. Отделение Hg(II) и экстракция раствором дитизона в CCl_4 при pH 1–2</td></tr>
<tr><td></td><td>Органическая фаза: дитизонат ртути оранжевого цвета Обнаружение Hg(II)</td><td colspan="2">Водная фаза: ионы Zn(II), Cd(II)</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="2">4. Разделение Zn(II) и Cd(II) экстракцией раствором дитизона в CCl_4 при pH 4 в присутствии $Na_2S_2O_3$</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td>Органическая фаза: дитизонат цинка красного цвета</td><td>Водная фаза: ионы Cd(II) Обнаружение Cd(II)</td></tr>
</table>

3.4. Хроматографические методы

В основе хроматографии лежит процесс распределения разделяемых компонентов между двумя несмешивающимися фазами.

Пробу вводят в *подвижную фазу*, которой может быть жидкость или газ. Подвижная фаза движется относительно *неподвижной фазы*, находящейся на колонке или плоском тонком слое. Неподвижной (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (его часто называют *сорбентом*) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. Различия в силе взаимодействия компонентов пробы с неподвижной фазой (адсорбция или какой-либо другой механизм) приводят к тому, что при достаточно большом времени движения компоненты разделяются.

По технике выполнения выделяют *колоночную и плоскостную* хроматографию. В первом случае разделение проводится в специальных колонках, а во втором – разделение проводится на специальной бумаге (*бумажная* хроматография) или в тонком слое сорбента (*тонкослойная* хроматография).

В качественном анализе для *разделения* и *обнаружения* катионов и анионов часто используют *бумажную* и *тонкослойную* хроматографию. Достоинствами методов являются простота, экспрессность, наглядность разделения, возможность анализировать микрообъекты (малые количества веществ).

Бумажная и тонкослойная хроматография сходны по технике выполнения анализа. В методе бумажной хроматографии в качестве носителя неподвижной фазы, например, воды, используют целлюлозное волокно бумаги, а в методе тонкослойной хроматографии – различные сорбенты (оксид алюминия, силикагель и др.), нанесенные на пластинку тонким слоем. В качестве подвижной фазы используют различные растворители или их смеси, органические и неорганические кислоты. Разделение обусловлено переносом компонентов подвижной фазы вдоль слоя неподвижной фазы с различными скоростями.

•Нанесение пробы и получение хроматограмм. Слой тонкоизмельченного носителя толщиной 200-250 мкм с размером частиц 20мкм и более наносят на пластинки размером 10 х20 или 20 х20 см. Каплю раствора объемом до 5 мкл наносят на расстоянии 1-2 см от края пла-

стинки. Для качественного анализа диаметр образовавшегося пятна раствора не должен превышать 5 мм.

Для получения хроматограмм необходимо обеспечить движение подвижной фазы вдоль пластинки. Для этого пластинку помещают в закрытую хроматографическую камеру (рис.3.1).



Рис 3.1. *Хроматографическая камера для тонкослойной хроматографии*

На дно камеры наливают немного растворителя – подвижной фазы и насыщают ее парами. При установке пластинки необходимо следить, чтобы пятно пробы не касалось жидкого слоя растворителя. Под действием капиллярных сил растворитель начинает перемещаться вверх по пластинке. После того, как растворитель пройдет примерно две трети длины пластинки, пластинку вынимают из камеры. На этом получение хроматограммы заканчивается. Растворитель высушивают и детектируют пятна компонентов пробы.

- ***Детектирование.*** Разделяемые компоненты на пластинке или бумаге образуют отдельные зоны (пятна) (рис.3.2).

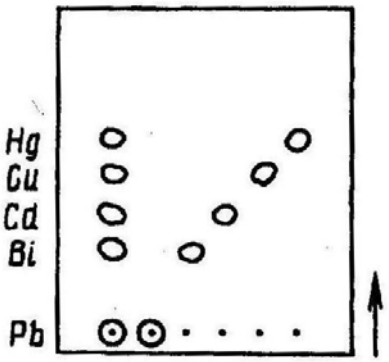


Рис 3.2. *Разделение диэтилдитиокарбаминатов металлов методом ТСХ*

По характерной окраске образующихся цветных зон судят о составе анализируемой пробы. Невидимые хроматограммы проявляют соответствующими реагентами, как правило, групповыми (рис.3.3).

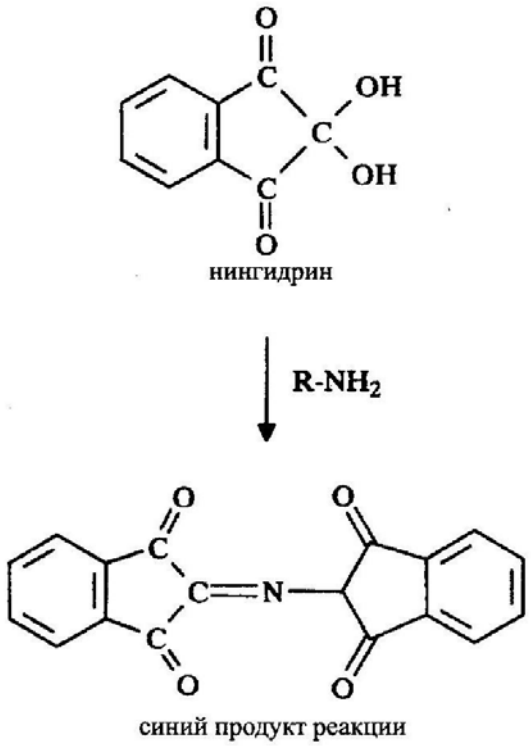


Рис 3.3 *Образование продукта, окрашенного в синий цвет, при взаимодействии нингидрина с NH_2-группами*

Примеры реагентов – проявителей для различных классов органических соединений приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Реагенты для проявления некоторых органических соединений

Класс соединений	Реагент	Окраска пятен
Кислоты	Бромкрезоловый зеленый	Зеленое пятно
Спирты	Нитрат церия-аммония	Коричневое пятно на желтом фоне
	8-оксихинолинат ванадия(V)	Красное пятно на зеленом фоне
Альдегиды	2,4-динитрофенилгидразин	От желтого до красного на бледно-оранжевом фоне
Амины	Тиоцианат кобальта	Голубое пятно на розово-белом фоне
Фенолы	Хлорид железа (III)	Красно-фиолетовое пятно

Идентификацию вещества по положение его пятна можно осуществить очень легко, если одновременно с пробой на той же пластинке для сравнения провести хроматографирование индивидуальных предполагаемых веществ. При этом в случае использования проявляющих реактивов должны совпасть не только положения пятен, но и их окраска.

Положение пятен на хроматограмме характеризуется относительной скоростью перемещения компонентов в твердом слое или по бумажной полоске. Экспериментально определяют как отношение расстояния, пройденного веществом к расстоянию, пройденному растворителем от старта до линии фронта (рис.3.4). Зависит от природы носителя (бумага, сорбент, толщина слоя сорбента), качества и природы растворителя, способа нанесения пробы, температуры и некоторых других факторов.

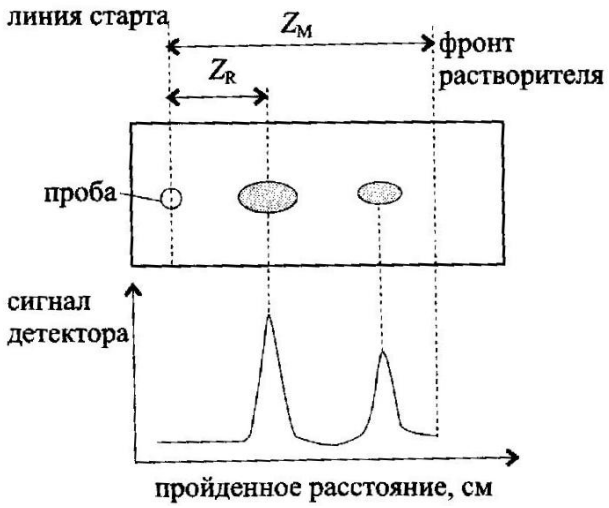


Рис 3.4. *К расчету характеристик удерживания в тонкослойной хроматографии*

Более подробно хроматографические методы анализа будут изложены во второй части пособия.

Глава 4

АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ

Перед выполнением анализа полезно рассмотреть образец под микроскопом, обращая внимание на цвет и форму отдельных частиц. Иногда это позволяет получить предварительные сведения об однородности образца и числе компонентов в нем.

Затем приступают к подготовке образца к анализу. Твердые вещества измельчают растиранием в агатовой ступке, так как измельченное вещество легче растворяется. При анализе смеси веществ или природных объектов (руд, минералов) измельчение необходимо для равномерного смешения всех составных частей объекта. Кусок сплава с помощью напильника или сверла превращают в стружки или опилки. Измельченный образец делят на три части. Одну используют для предварительных испытаний, другую – для обнаружения катионов и анионов, а оставшуюся часть сохраняют на случай повторения анализа. Оптимальным для исследования количеством вещества является 25 мг.

В качестве примера практического освоения материала по идентификации вещества рекомендуем лабораторную работу «Анализ соли неизвестного состава». В данной работе студенты получат навыки самостоятельной работы с веществами, освоят технику выполнения эксперимента и проявят свою индивидуальность и характер.

4.1. Анализ соли неизвестного состава

Химический анализ – это установление качественного и количественного состава изучаемой химической системы. *Качественный* химический анализ отвечает на вопрос: «Какие вещества присутствуют в анализируемой химической системе?». *Количественный* анализ устанавливает, сколько каждого из веществ имеется в системе.

Целью данной работы является выполнение качественного анализа простейшей системы, содержащей только одно неизвестное вещество. Такой анализ называется *идентификацией* вещества. При идентификации вещества требуется ответить на вопрос: «Какое вещество выдано Вам для анализа?». Для обнаружения вещества применяют реакции, сопровождающиеся легко наблюдаемыми явлениями, такими как выпадение осадка, окрашивание раствора, выделение газа и др. В качественном анализе различают групповые, характерные и специфические реакции. *Групповые* реакции – это реакции нескольких ионов с определенным

реагентом, который называется *групповым реактивом*, они сопровождаются одинаковым эффектом, например, выпадением осадка. *Характерные* – реакции, свойственные только данному веществу или иону. *Специфические* – реакции, которые дают возможность в определенных условиях обнаружить одни ионы в присутствии других по специфическому изменению цвета, образованию осадка и т.п.

Открытие ионов с помощью специфических реакций, производимых в отдельных порциях исследуемого раствора в произвольной последовательности, называется *дробным анализом*. Метод дает возможность быстро обнаруживать ограниченное число (от одного до пяти) ионов, содержащихся в смеси, состав которой предварительно известен. В этом случае нет необходимости в проведении полного качественного анализа исследуемого образца, требуется лишь установить наличие или отсутствие в нем некоторых компонентов. Если используемые в анализе реакции неспецифичны, а мешающее влияние посторонних ионов устранить невозможно, то проводят *систематический анализ.*

При выполнении систематического анализа соблюдают *определенный порядок разделения и последующего открытия искомых ионов. Разделение ионов на группы проводят в определенной последовательности.* Для этого используют сходства или различия действия групповых реагентов. Наиболее известно действие кислот и оснований на ионы. Согласно *кислотно-основному* методу разделения все катионы делятся на шесть, а анионы на три аналитические группы. В таблице 4.1 и 4.2 приведена классификация наиболее распространенных катионов и анионов по кислотно-основному типу.

Анализ соли неизвестного состава проводят в два этапа. Сначала определяют группы, в которых находятся катион и анион данной соли (таблицы 4.1 – 4.2). На втором этапе работы проводят качественные реакции, характерные для катиона и аниона определенной группы (таблицы 4.3 – 4.9). Поскольку катион Mg(II) практически всегда встречается с катионами I и II групп и по аналитическим свойствам занимает промежуточное положение, характерные реакции катиона магния изучают после реакций катионов I группы.

Получение устойчивого признака реакции свидетельствует о наличии в составе анализируемой соли одного из катионов и одного из анионов в изучаемых группах.

Таблица 4.1

Классификация катионов по кислотно-основным признакам.

№ груп-пы	Катионы	Групповой реагент	Продукты реакции	Признаки реакции
I	Na^+, K^+, NH_4^+ (Mg^{2+})	Группового реактива нет		Отсутствие признаков с групповыми реагентами других групп.
II	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	1M H_2SO_4	$CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$	Выпадение осадка белого цвета, нерастворимого в воде и разбавленных кислотах
III	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	2M HCl	AgCl, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Выпадение осадка белого цвета, нерастворимого в воде и разбавленных кислотах
IV	Zn^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}	4M NaOH или KOH	$Me(OH)_n$ $[Me(OH)_m]^{n-}$	Выпадение осадка, который растворяется в избытке щелочи.
V	Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}	25% NH_3	$Me(OH)_n$	Выпадение осадка, нерастворимого в избытке аммиака
VI	Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+},Cd^{2+}, Hg^{2+}, (Mg^{2+})	25% NH_3	$Me(OH)_n$ $[Me(NH_3)_m]^{2+}$	Выпадение осадков различного цвета, которые далее растворяются в избытке аммиака с образованием окрашенных и бесцветных (для Cd^{2+}) растворов. Гидроксид магния растворим в растворах солей аммония (NH_4Cl, NH_4NO_3 и другие).

Таблица 4.2

Классификация анионов по кислотно-основному типу

№ группы	Анионы	Групповой реагент	Продукты реакции	Признаки реакции
I	SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_3^{2-}, F^-	Раствор $BaCl_2$ в нейтральной или слабощелочной среде.	$BaSO_3$ $BaCO_3$ $BaSO_4$ $Ba_3(PO_4)_2$ $BaSiO_3$ BaF_2	Выпадение осадка. За исключением $BaSO_4$ все соли растворяются в CH_3COOH, HCl, HNO_3
II	Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, CNS^-.	Раствор $AgNO_3$	AgCl AgBr AgI Ag_2S AgCNS	Выпадение белого, желто-зеленого, желтого, черного осадков
Ш	NO_2^-, NO_3^- CH_3COO^-	Дифениламин		Темно-синее окрашивание раствора

Ход работы

1. Получите у преподавателя вещество для анализа.

2. Разделите вещество примерно на две части, одну из которых растворите в воде (если необходимо, то подогрейте раствор), а другую часть оставьте на случай неудачного исхода первой попытки анализа.

3. Отберите 5–6 капель анализируемого раствора и прибавьте 3 – 4 капли группового реактива 1М H_2SO_4 для II аналитической группы катионов. Если выпадает осадок белого цвета, то Вам повезло, и в растворе присутствует катион из этой группы. Запишите результат опыта:

исследуемый раствор + 1М H_2SO_4 = осадок белого цвета.

Далее нужно лишь определить катион из группы, проделав качественные реакции по таблице 4.4. Если же осадок не наблюдается, то катиона этой группы нет в анализируемом растворе. Запишите результат опыта:

исследуемый раствор + 1М H_2SO_4 = нет осадка

4. Переходите к исследованию свежей порции анализируемого раствора на содержание катионов III аналитической группы с групповым реагентом 2М HCl. Каждый раз записывайте результат опыта. Если нет признака реакции для катионов III группы, то переходите к исследованию свежей порции раствора на содержание катионов следующей группы и так далее. Если отсутствует видимая реакция (например, выпадение осадка) на групповые реагенты, то скорее всего, образец содержит катионы I группы.

5. После определения номера группы катионов проверьте результат у преподавателя и переходите к определению конкретного катиона в группе. Для этого воспользуйтесь качественными реакциями, которые представлены в таблицах 4.3 – 4.8.

6. Если Вы определили, например, III группу катионов, то проводите последовательно все качественные реакции, характерные для катионов этой группы. Каждый раз используйте свежую порцию исследуемого раствора. Например, к 5 – 6 каплям анализируемого раствора добавьте реактив K_2CrO_4, который образует с Ag^+ (III группа катионов) кирпично-красный осадок. Если осадок наблюдается, то в анализируемом растворе присутствует Ag^+. Запишите результат опыта:

исследуемый раствор + K_2CrO_4 = осадок кирпично-красного цвета

Для сравнения обязательно проведите реакцию с раствором соли Ag^+ из штатива и сравните осадки. Идентичность осадков свидетельствует о правильном решении!

Если осадок отсутствует, то приступайте к исследованию свежей порции анализируемого раствора. Добавьте, например, раствор KI, который дает ярко желтый осадок с катионом Pb^{2+}. Если осадок в исследуемом растворе наблюдается, то в растворе присутствует Pb^{2+}. Запишите результат опыта:

исследуемый раствор + KI = ярко-желтый осадок

Если осадок не наблюдали, то выполните характерную реакцию на катион Hg_2^{2+}. Результат опыта (окрашивание раствора, выпадение осадка, выделение газа и тому подобное) является основанием для вывода о присутствии в составе анализируемой соли одного из катионов III группы.

7. Для определения номера группы анионов проведите последовательно реакции с групповыми реагентами (таблица 4.2). Каждый раз используйте свежую порцию исследуемого раствора. Результат проверьте у преподавателя. Если верно определен номер группы анионов, то последовательно проводите опыты, характерные для анионов группы (таблица 4.9).

8. Если Вы определили, например, что анион соли относится к III аналитической группе, то проведите последовательно качественные реакции, характерные для анионов этой группы. Каждый раз используйте свежую порцию исследуемого раствора. Учтите, что NO_2^- и NO_3^- анионы можно различить по отношению к $KMnO_4$ (таблица 4.9). Запишите результаты опытов. На основании проведенных качественных реакций установите, какой анион входит в состав анализируемой соли.

9.Сделайте окончательный вывод о составе соли, выданной для анализа, запишите ее химическую формулу и предоставьте результат преподавателю.

Таблица 4.3

Качественные реакции на катионы I группы

Катион	Характерная реакция	Признаки реакции
Na^+	$Na^+ + KH_2SbO_4 = NaH_2SbO_4\downarrow + K^+$	Выпадает белый кристаллический осадок, если потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки
K^+	$2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2Na^+$	Выпадает желтый кристаллический осадок, если потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки
	$K^+ + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6\downarrow + Na^+$ (гидротартрат натрия)	Выпадает белый кристаллический осадок, если потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки
NH_4^+	$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$	При нагревании раствора появление запаха аммиака
	$NH_4^+ + 2\ K_2[HgI_4] + 4KOH =$ (реактив Несслера) $[Hg_2ONH_2]I\downarrow + K^+ + 7KI + 3H_2O$	Образуется оранжевый осадок. В присутствии следов NH_4^+ раствор окрашивается в оранжевый цвет

Таблица 4.4

Качественные реакции на катионы II группы

Катион	Характерная реакция	Признаки реакции
Ca^{2+}	$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} = CaC_2O_4\downarrow$	Выпадает белый осадок, нерастворимый в CH_3COOH
Sr^{2+}	$Sr^{2+} + CaSO_4 = SrSO_4\downarrow + Ca^{2+}$	Выпадает белый осадок в течение времени при нагревании раствора. Эта реакция позволяет различать ионы Ca^{2+} и Sr^{2+}.
Ba^{2+}	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4\downarrow$	Выпадает желтый осадок, нерастворимый в CH_3COOH в отличие от хроматов кальция и стронция

Таблица 4.5

Качественные реакции на катионы III группы

Катион	Характерная реакция	Признаки реакции
Ag^+	$2Ag^+ + 2OH^- = Ag_2O\downarrow + H_2O$ $2Ag^+ + CrO_4^- = Ag_2CrO_4\downarrow$	Выпадает серо-коричневый осадок Выпадает кирпично-красный осадок, который растворяется в NH_4OH и HNO_3, но не растворяется в CH_3COOH
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2\downarrow$	Выпадает ярко-желтый осадок, который растворяется в разбавленной CH_3COOH при нагревании и осаждается при охлаждении в виде золотых кристаллов
Hg_2^{2+}	$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2\downarrow$ $Hg_2^{2+} + 2OH^- = Hg_2O\downarrow + H_2O$	Выпадает белый осадок Выпадает серо-черный осадок

Таблица 4.6

Качественные реакции на катионы IV группы

Катион	Характерная реакция	Признаки реакции
Zn^{2+}	$3Zn^{2+} + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6] + 6K^+$	Образуется белый осадок, который растворяется в щелочи
	$3Zn^{2+} + 4Na_2HPO_4 = Zn_3(PO_4)_2\downarrow + 2NaH_2PO_4$	Образуется белый осадок, который в отличие от других фосфатов растворяется в NH_4OH или CH_3COOH
Al^{3+}	Al^{3+} + ализарин + NH_4OH + нагревание	Образуется осадок интенсивно красного цвета (алюминиевый лак), не растворяется в разбавленной CH_3COOH
Cr^{3+}	$Cr^{3+} + 3NaOH = Cr(OH)_3\downarrow + 3Na^+$	Выпадает сине-зеленый осадок, который растворяется в кислотах и щелочах
	$Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10OH^- = 2CrO_4^{2-} + 14H_2O$	Сине-зеленый цвет раствора становится желтым
Sn^{2+}	$3Sn^{2+} + 2Bi^{3+} + 18OH^- = 3SnO_3^{2-} + 2Bi\downarrow + 9\ H_2O$	Выпадает осадок черного цвета
Sn^{4+}	$Sn^{4+} + (NH_4)_2S = SnS_2\downarrow + 2\ NH_4^+$	Образуется осадок, который растворяется в $(NH_4)_2S$

Таблица 4.7

Качественные реакции на катионы V группы

Катион	Характерная реакция	Признаки реакции
Mn^{2+}	$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2\downarrow$ $2\ Mn(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O = 2Mn(OH)_4\downarrow$	Выпадает бежевый осадок, который быстро окисляется на воздухе и становится коричневым
Fe^{2+}	$Fe^{2+} + 2OH^- = Fe(OH)_2\downarrow$ $4Fe(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow$	Выпадает зеленый осадок, который быстро окисляется на воздухе и становится коричневым
	$Fe^{2+} + K_3[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$ «турнбулева синь»	Выпадает осадок ярко синего цвета
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$	Выпадает коричневый осадок
	$Fe^{3+} + 3\ CNS^- = Fe(CNS)_3$	Раствор окрашивается в ярко-красный цвет
	$Fe^{3+} + K_4[Fe(CN)_6] = KFe[Fe(CN)_6]$ «берлинская лазурь»	Образуется осадок интенсивно-синего цвета
Bi^{3+}	$2\ Bi^{3+} + 3SnCl_42 + 12NaOH = 3Na_2SnO_3 + 2Bi\downarrow + 6NaCl + 6\ H_2O$	Выпадает черный осадок

Таблица 4.8

Качественные реакции на катионы VI группы

Катион	Характерная реакция	Признаки реакции
1	2	3
Mg^{2+}	$Mg^{2+} + 2OH^- = Mg(OH)_2\downarrow$	Выпадает белый осадок, который растворяется только в кислотах
	$Mg^{2+} + NH_4OH + Na_2HPO_4 = MgNH_4PO_4\downarrow$	Выпадает белый кристаллический осадок
Co^{2+}	$Co^{2+} + \underset{\text{недостаток}}{OH^-} = [Co(OH)]^+$	Сначала выпадает синий осадок, который в дальнейшем становится розовым
	$[Co(OH)]^+ + \underset{\text{избыток}}{OH^-} = Co(OH)_2\downarrow$	
	$Co^{2+} + 6KNO_2 = \underset{\text{в присутствии } CH_3COOH}{K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow} + 3K^+$	Выпадает желтый кристаллический осадок
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + 2OH^- = Cu(OH)_2\downarrow$ $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$	Выпадает сине-голубой осадок, который чернеет при нагревании раствора
	$Cu^{2+} + 4\ NH_4OH = Cu[Cu(NH_3)_4] + 4H_2O$	Образуется ярко-синий раствор
Ni^{2+}	$Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2\downarrow$ (зеленый) $2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2OH^- = 2\ Br^- + 2Ni(OH)_3\downarrow$ (черный)	Зеленый осадок становится черным
	$Ni^{2+} + NH_4OH + \underset{\text{диметилглиоксим}}{2C_4H_7N_2O_2} = Ni[C_4H_7N_2O_2]_2 + H_2O + NH_3$	Образуется ярко-красное окрашивание раствора

Окончание таблицы 4.8

1	2	3
Cd^{2+}	$Cd^{2+} + 2OH^- = Cd(OH)_2\downarrow$ $Cd^{2+} + H_2S = CdS\downarrow + 2H^+$	Выпадает белый осадок Выпадает осадок лимонно-желтого цвета
Hg^{2+}	$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2\downarrow$ $HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]$	Выпадает красный осадок, растворимый в избытке KI

Таблица 4.9

Качественные реакции на анионы

Анион	Характерные реакции	Признаки реакции
1	2	3
SO_3^{2-}	$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = 2HI + SO_4^{2-}$	Обесцвечивание коричневого раствора иода
SO_4^{2-}	$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow$	Образуется белый осадок
CO_3^{2-}	$CO_3^{2-} + 2HCl = CO_2\uparrow + H_2O$ $CO_3^{2-} + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2OH^-$	Выделение углекислого газа Образуется белый осадок
SiO_3^{2-}	$SiO_3^{2-} + 2H^+ = H_2SiO_3\downarrow$	В присутствии NH_4Cl выпадает белый студенистый осадок

Продолжение таблицы 4.9

1	2	3
PO_4^{3-}	$PO_4^{3-} + Mg^{2+} + NH_4^+ = MgNH_4PO_4\downarrow$	Образуется белый кристаллический осадок
Cl^-	$Cl^- + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NO_3^-$ $AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$	Выпадает белый осадок, который растворяется в NH_4OH с образованием комплексного соединения
Br^-	$Br^- + AgNO_3 = AgBr\downarrow + NO_3^-$	Образуется желтоватый творожистый осадок, который растворяется в растворе $Na_2S_2O_3$, но малорастворим в NH_4OH
	$2Br^- + 2H_2SO_{4\,(конц.)} = Br_2 + SO_2 + 2H_2O + SO_4^{2-}$	Выделяются бурые пары брома
I^-	$I^- + AgNO_3 = AgI\downarrow + NO_3^-$	Образуется желтый творожистый осадок, который растворим только в $Na_2S_2O_3$
	$2I^- + 2H_2SO_{4\,(конц.)} = I_2 + SO_2 + 2H_2O + SO_4^{2-}$	Выделяются фиолетовые пары иода
	$10I^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5I_2\downarrow + 2Mn^{2+} + 8H_2O$	На холоду обесцвечивается розовый раствор $KMnO_4$ и выделяется коричневый осадок иода

Продолжение таблицы 4.9

1	2	3
NO_2^-	$6KNO_2 + Co^{2+} = K_3[Co(NO_2)_6] \downarrow + 3K^+$ (присутствие CH_3COOH)	Выпадает желтый кристаллический осадок
	$NO_2^- + (C_6H_5)_2NH + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$ (дифениламин)	Появляется ярко-синее окрашивание раствора
	$NO_2^- + KMnO_4 + H_2SO_4 = NO_3^- + K_2SO_4 + MnSO_4 + H_2O$	Розовый раствор $KMnO_4$ обесцвечивается
NO_3^-	$NO_3^- + (C_6H_5)_2NH + H_2SO_{4\ (конц.)} \rightarrow$ (дифениламин)	Появляется ярко-синее окрашивание раствора. В отличие от NO_2^- розовый раствор $KMnO_4$ не обесцвечивается
CH_3COO^-	$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$	В присутствии H_2SO_4 при нагревании смеси обнаруживается приятный запах уксусно-этилового эфира
	$CH_3COO^- + FeCl_3 = Fe(CH_3COO)_3 + Cl^-$	Чайно-красное окрашивание раствора. При нагревании выпадает осадок такого же цвета
	$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$	Запах уксусной кислоты усиливается при нагревании раствора

Окончание таблицы 4.9

1	2	3
S^{2-}	$S^{2-} + Ag^{+} = Ag_2S\downarrow$ $S^{2-} + 2H^{+} = H_2S\uparrow$	Выпадает черный осадок Появление запаха сероводорода
CNS^{-}	$CNS^{-} + Fe^{3+} = Fe(CNS)_3$	Появление ярко-красного цвета раствора

Список литературы

1. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 351 с.
2. Основы аналитической химии. Книга 2. Методы химического анализа. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 494с.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2001. – 463 с.
4. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. – М.: Наука, 1992. – 315 с.
5. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2002. – 412 с.
6. Методы обнаружения и разделения. Практическое руководство. / Под ред. И.П. Алимарина. – М.: МГУ, 1984. – 327 с.
7. Кунце У., Шведт Г. Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997. – 356 с.
8. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. – 258 с.
9. Катеман Г., Пийперс. Ф.В. Контроль качества химического анализа. Челябинск: Металлургия, 1989. – 412 с.
10. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). М.: Техносфера, 2003. – 416 с., 288 с.

Содержание

ВВЕДЕНИЕ 3

Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АНАЛИЗЕ 4

1.1. Предмет аналитической химии 4
1.2. Аналитик – исследователь 5
1.3. Элементный и вещественный анализ 6
1.4. Процесс анализа: от первой до последней стадии 10
1.4.1. Отбор пробы 12
1.4.2. Пробоподготовка 14
1.4.3. Измерение. Аналитический сигнал и его виды 16
1.4.4. Чистота вещества 19
1.4.5. Обработка и представление данных 20
1.4.6. Предел обнаружения 27
1.4.7. Селективность методики анализа 30
1.4.8. Экономические характеристики методики 32

Глава 2. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОБНАРУЖЕНИЯ 33

2.1. Техника выполнения реакций 34
2.2. Реакции обнаружения катионов 36
2.3. Реакции обнаружения анионов 39
2.4. Обнаружение органических соединений 40

Глава 3. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ 41
3.1. Осаждение 45
3.1.1. Анализ смеси катионов кислотно-щелочным методом 45
3.1.2. Анализ смеси анионов 46
3.2. Ионный обмен 50
3.3. Экстракция 52
3.4. Хроматографические методы 54

Глава 4. АНАЛИЗ ОБЪЕКТОВ 58
4.1. Анализ соли неизвестного состава 58

Учебное издание

Свинцова Людмила Дмитриевна

Химические методы анализа.
Часть I.
Идентификация вещества

Учебное пособие

Отпечатано в редакции автора

Подписано к печати 25.07.2008. Формат 60x84/16. Бумага «Классика».
Печать RISO. Усл.печ.л.4,36. Уч.-изд.л. 3,95
Заказ . Тираж 35 экз.

Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000

ИЗДАТЕЛЬСТВО ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.