Лекция №1.

Качественный анализ.

Метрология анализа

Лектор: Егоров В.В.

Аналитическая химия – наука о качественном и количественном исследовании состава веществ.

Качественный анализ – обнаружение элементов (ионов, соединений или групп в их составе).

Количественный анализ – определение их содержания в веществе.

Теоретические основы аналитической химии – физико-химические законы и теории химии.

Методы качественного анализа:

1) физические (определение массы, цвета, спектра);

2) физико-химические (определение физико - химических параметров: температуры кипения, плавления, адсорбции, давления пара и др.);

3) химический (основаны на химических реакциях образования характерных продуктов).

Аналитические реакции – химические процессы, лежащие в основе анализа и сопровождающиеся внешним эффектом (цвет, осадок, запах).

Реагенты (реактивы) – вещества, используемые в анализе для определения других веществ.

Компоненты – составные части анализируемой системы.

Компоненты (вещества) делят на ***макро*** > 0,01% и ***микро*** < 0,01%

По способу выполнения аналитические реакции проводят «мокрым» (раствор) или «сухим» путем.

«Сухой»: 1) цвет пламени;

2) окрашивание стекла при сплавлении;

3) растирание вещества с реактивом → окраска или газ.

Аналитические реакции в растворе – это реакции между ионами.

Выполнение аналитических реакций требует соблюдения условий:

1) среда
2) температура
3) концентрация иона

Обнаруживаемый min – минимальное количество иона, которое может быть определено в данном растворе.

$m \leq 50$ мкг $= 5 \cdot 10^{-5}$ г

Минимальная концентрация – величина, показывающая при каком количестве вещества (г) в 1 мл раствора реакция еще дает положительный эффект ($T = m/V$)

$T \leq 10^{-3}$ г/мл

Предельное разбавление – максимальный объем (мл) раствора, содержащий 1 г иона, который дает положительный эффект в данной реакции ($1/T = V/m$).

$1/T$ больше 1000:1

Методы повышения чувствительности реакций. Повысить чувствительность, т.е. обогатить раствор определяемым ионом:

1) упаривание;
2) ионный обмен (прямой, обратный);
3) экстракция;
4) соосаждение (адсорбция, сокристаллизация).

Специфичность реакции – возможность обнаружения определенных ионов в присутствии других ионов.

Селективность (избирательность) реакции – обнаружение групп ионов на фоне других ионов с помощью группового реагента.

Дробный анализ – обнаружение ионов с помощью специфических реакций в отдельных порциях раствора (если не мешают другие ионы). Но если мешают, то → систематический анализ.

Систематический ход анализа – определенная последовательность выполнения аналитических реакций, при которых каждый ион определяется после того, как обнаружены и удалены мешающие ионы.

Аналитические группы ионов (по Меншуткину)

I (Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}, Li^+) – группового реагента нет (карбонатный раствор в воде).

II (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) + $(NH_4)_2CO_3$ → ↓ карбонатов в воде.

III (Al^{3+}, Cr^{3+}, $Fe^{2+,\ 3+}$, Mn^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) + $(NH_4)_2S$ → ↓ сульфидов в разбавленных кислотах.

IV 1-я подгруппа (Ag^+, Pb^{2+}, Hg^{2+}, W^{2+}) + HCl → ↓

2-я подгруппа (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}) + HCl → хлориды растворимы в воде

V (As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}) + Na_2S → сульфидный раствор в Na_2S

Качественные реакции

Катионы

I гр

Li^{+} 1) $3LiCl + Na_2HPO_4 \rightarrow 2NaCl + HCl + Li_3PO_4\downarrow$ (белый)

2) $+ Na_2CO_3 \rightarrow NaCl + Li_2CO_3\downarrow$ (белый)

3) +8-оксихинолин → зелено-голубая флуоресценция (в УФ)

4) **пламя → красное**

NH_4^{+} 1) $+ NaOH \rightarrow NH_3\uparrow$ (запах, окрашивание индикаторной бумаги)

индикаторная бумага + $HgI \rightarrow Hg\downarrow$ (черный)

2) + реактив Несслера (K_2HgI_4)→ оранжевый осадок

Na^{+} 1) $+ K[Sb(OH)_6] \rightarrow Na[Sb(OH)_6]\downarrow$ (белый)

2) $+ Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8 \rightarrow$ кристаллы $NaZn(UO_2)(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ флуоресценция зеленая

$\underline{K^{+}}$ 1) + $NaHC_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6\downarrow$ (белый)
2) + $Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$ (желтый)

$\underline{Mg^{2+}}$ 1) + $Na_2HPO_4 + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow$ (белый)
2) + хинализарин → синий осадок
3) 8-оксихинолин → зеленая флуоресценция

II гр

$\underline{Ca^{2+}}$ 1) + $(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$ (белый)
2) + $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O\downarrow$ (белый)
3) + $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KNH_4Ca\,[Fe(CN)_6]\downarrow$ (белый)
4) **пламя → оранжевое**

$\underline{Sr^{2+}}$ 1) +$CaSO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow$ (белый)
2) **пламя → красное**

$\underline{Ba^{2+}}$ 1) + $K_2CrO_7 \rightarrow BaCrO_4\downarrow$ (желтый)
2) + $H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow$ (белый)
3) **пламя → желто-зеленое**

III гр

$\underline{Ag}^{\pm}$ 1) + $H_2S \rightarrow Ag_2S\downarrow$ (черный)
2) + $HCl \rightarrow AgCl\downarrow$ (белый)
3) дитизон → желтый осадок
4) + $H_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4\downarrow$ (оранжевый)

$\underline{Hg}_2^{2+}$ 1) + $H_2S \rightarrow Hg\downarrow + HgS\downarrow$ (черный)
2) + $NH_3 \rightarrow HgNH_2Cl + Hg\downarrow$ (черный)
3) + $HCl \rightarrow HgCl_2$ оранжевая люминесценция в УФ

$\underline{Pb}^{2\pm}$ 1) + $H_2CrO_4 \rightarrow PbCrO_4\downarrow$ (желтый)
2) + $KI \rightarrow PbI_2\downarrow$ (желтый)
3) + $HCl \rightarrow PbCl_2\downarrow$ синяя люминесценция
4) дитизон → красный осадок

IV гр

$\underline{Zn}^{2+}$ 1) + $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4] \rightarrow Zn[Hg(SCN)_4]\downarrow$ (белый)
2) + дитизон → красный осадок

$\underline{Al}^{3+}$ 1) + $NH_4OH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow$(белый)
2) + алюминон → красный комплекс
3) + ализарин → красный осадок
4) + 8-оксихинолин → желтый осадок → зеленая флуоресценция

$\underline{Sn}^{2+}$ 1) + $H_2S \rightarrow SnS\downarrow$ (коричневый)
2) + $HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2\downarrow$ (белый)

$\underline{Sn}^{4+}$ 1) + Fe → Sn (II)

$\underline{Cr}^{3+}$ 1) + $H_2O_2 \rightarrow CrO_4^-$ (желтый раствор)
2) + ЭДТА → фиолетовый комплекс

V гр

<u>Fe^{2+}</u> 1) + $K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$ (синий)

2) + диметилглиоксим → красный комплекс

<u>Fe^{3+}</u> 1) + $K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$ (синий)

2) + $NH_4SCN \rightarrow Fe(SCN)_3$ (красный раствор)

VI гр

$\underline{Co}^{2+}$ 1) + NH_4SCN → синий раствор

$\underline{Ni}^{2+}$ 1) + диметилглиоксим → красный комплекс

$\underline{Cu}^{2+}$ 1) + $K_4[Fe(CN)_6]$ → $Cu_2[Fe(CN)_6]$↓ (красный)
2) + NH_3 → $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]SO_4$ (синий раствор)
3) + дитизон → красный осадок

$\underline{Hg}^{2+}$ 1) + H_2S → HgS↓ (черный)
2) + KI → HgI_2↓ (красный)
3) + CuI_2 → $Cu_2[HgI_4]$ (оранжевый раствор)

анионы

BO_3^{3-} **пламя → зеленое**

CO_3^{2-} + кислоты → $Ca(OH)_2$ → $CaCO_3$ ↓

PO_4^{3-} $MgCl_2 + NH_3 \rightarrow MgNH_4PO_4$ ↓(белый)

SO_4^{2-} + $BaCl_2 \rightarrow BaSO_4$ ↓(белый)

SO_3^{2-} 1) + $BaCl_2 \rightarrow BaSO_4$ ↓(белый)

2) + кислоты → SO_2 (запах серы, обесцвечивание I_2 или $KMnO_4$)

F^- + $Ca\,Cl_2 \rightarrow CaF_2$↓ (белый)

Cl^-, Br^-, I^- + $Ag^+ \rightarrow$ ↓

S^{2-} + $Ag^+ \rightarrow Ag_2S$↓ (черный)

NO_3^- + $Fe^{2+} \rightarrow NO$↑ $\rightarrow [Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ (бурый)

+ Al → NH_3 (запах, лакмус)

NO_2^- + KI → I_2↓

Количественный анализ

Методы количественного анализа:

1) химические: гравиметрия, волюмометрия, газоволюметрия

2) физические и физико-химические: денсиметрия, спектроскопия, эмиссионный спектральный анализ, абсорбционный спектральный анализ:

-спектрофотометрия

-фотометрия

-колориметрия

-нефелометрия

-турбидиметрия

-фотометрия

-атомно-абсорбционный

-люминесцентный (флуоресцентный)

электрохимический метод:

-потенциометрия

-кондуктометрия

-полярография

-электрогравиметрия

радиометрические методы:

-калориметрический

-фотографический

-сцинцилляционный

-ионизационный

хроматографические методы:

-ионообменный

-распределительный

-адсорбционный

Метрология химического анализа

Точность – разброс показаний прибора при многократном повторении измерения.

У весов: 1) технических от 0,05 до 0,5 г.
2) аналитических от 0,0001 до 0,002 г.

Предел определения – максимальное количество вещества, которое может быть измерено.

Систематические ошибки – связаны с особенностью применяемого метода анализа. Они воспроизводятся при повторных измерениях, близки по знаку и величине. Чтобы избежать систематических ошибок – изменяют метод определения.

Случайные ошибки – ошибки, связанные со случайными отклонениями в измерении, не связанными с методом измерения. Уменьшаются при повторных измерениях.

Грубые ошибки – промахи, связанные с небрежностью, некомпетентностью оператора.

Измеренное значение – значение единичного измерения, найденное при анализе.

Результат единичного определения – конечное измеренное значение определенной величины, полученное в процессе первого измерения измеренного значения и всех вспомогательных операций и вычислений.

Результат анализа – среднее значение из результатов параллельных единичных определений данной величины.

Абсолютная ошибка (абсолютная погрешность) – разность между средне арифметическим значением измеряемой величины и ее истинным значением (без учета знака).

Относительная ошибка (относительная погрешность) – ошибка, выраженная в долях или процентах от истинного значения – абсолютная ошибка, отнесенная к истинной измеряемой величине.

Воспроизводимость (точность, погрешность) – характеристика случайных ошибок химического анализа.

Доверительный интервал – верхняя и нижняя границы точности определения измеряемой величины.

Доверительная вероятность (надежность) определения – вероятность нахождения результата анализа в данном доверительном интервале.

Расчет доверительного интервала

Случайная величина (x_i) – измеренное значение или результат единичного определения искомой величины.

Выборка – множество случайных величин, взятых для статистической обработки и эквивалентных с точки зрения статистики (результаты повторных анализов, выполненные один методом в одних условиях).

X_i : X_1, X_2, X_3…X_n общее число «n»

Среднее значение выборки – сумма случайных величин, деленная на их число.

$$\overline{X} = \frac{1}{n} \Sigma X_i$$

Отклонение (от среднего)

$$d = | x_i - \bar{x} |$$

Стандартное отклонение (среднее квадратичное отклонение)

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma (x_i - x)^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\Sigma d^2}{n - 1}}$$

Относительное стандартное отклонение

$$S_r = \frac{S}{x}$$

Стандартное отклонение среднего значения

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$$

Доверительный интервал

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha} = S_{\bar{x}} \cdot t_{\alpha}$$

t_{α} - критерий Стьюдента зависит от числа определений (n) и уровня вероятности (α), которые принимаются в аналитической химии: $n_{min} = 5$, $\alpha = 0{,}95$.

Результат $a = \bar{x} \pm \boldsymbol{\varepsilon}_{\alpha}$