

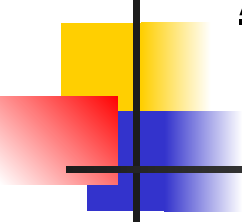
Лекция №1.

# 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:

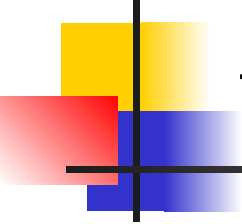


1) физические (определение массы, цвета, спектра);

---

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

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

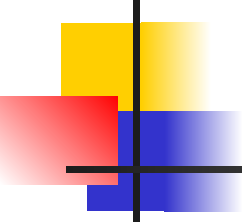


**Аналитические реакции** – химические процессы, лежащие в основе анализа и сопровождающиеся внешним эффектом (цвет, осадок, запах).

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

**Компоненты** – составные части анализируемой системы.

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



---

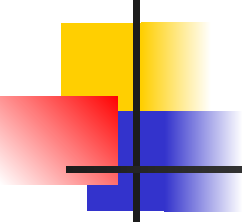
По способу выполнения аналитические реакции проводят «мокрым» (раствор) или «сухим» путем.

«Сухой»: 1) цвет пламени;

2) окрашивание стекла при сплавлении;

3) растирание вещества с реактивом →

окраска или газ.

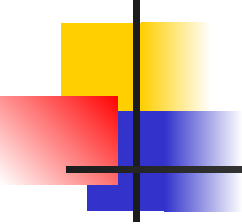


---

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.

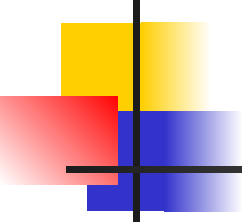
$$m \leq 50 \text{ мкг} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

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

$$T \leq 10^{-3} \text{ г/мл}$$

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

$$1/T \text{ больше } 1000:1$$



---

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.

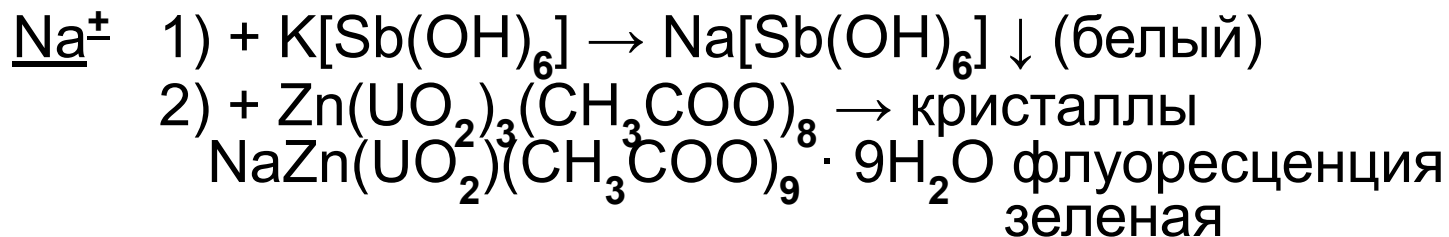
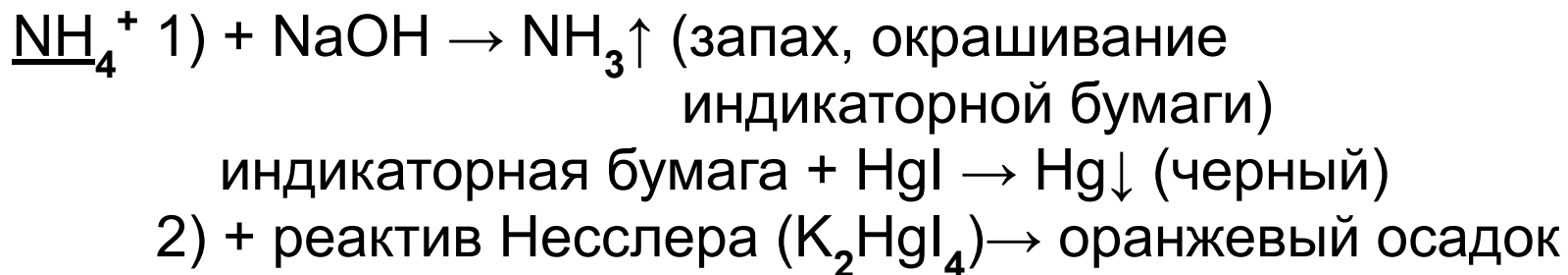
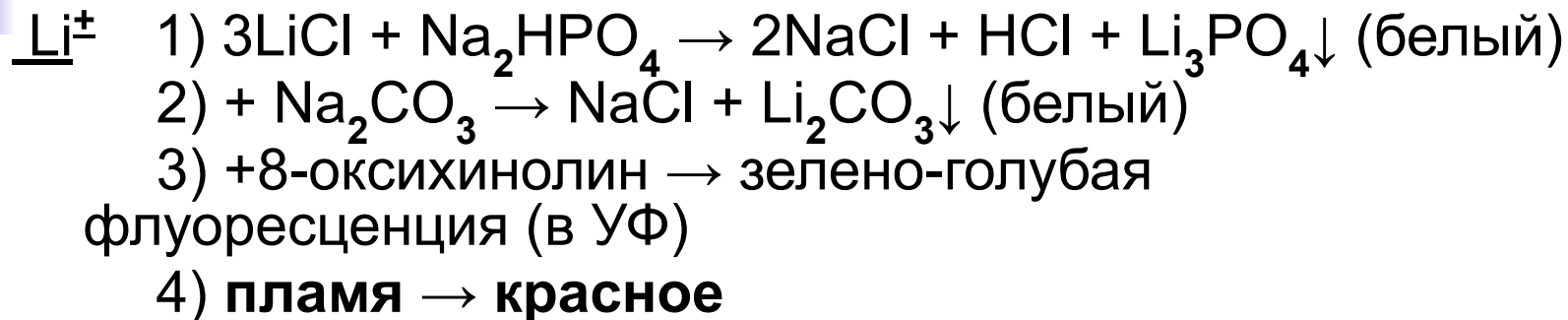
# Аналитические группы ионов (по Меншуткину)

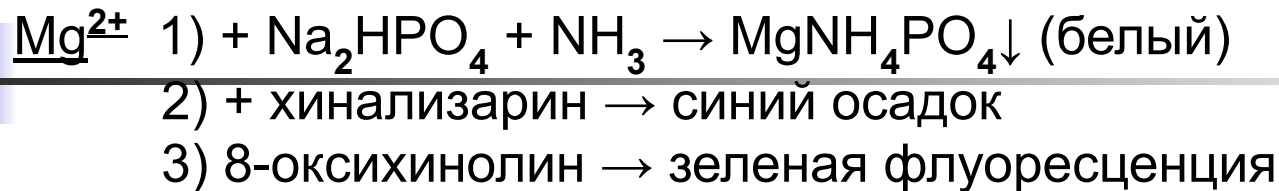
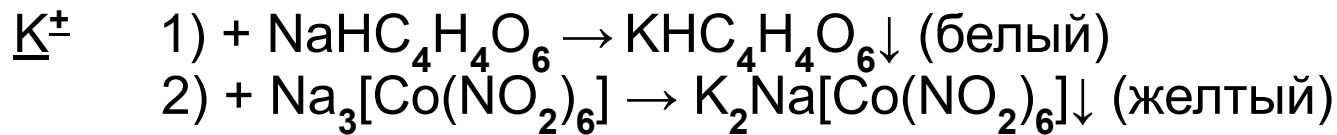
- I  $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+)$  – группового реагента нет (карбонатный раствор в воде).
- II  $(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \downarrow$  карбонатов в воде.
- III  $(\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+, 3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}) + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \downarrow$  сульфидов в разбавленных кислотах.
- IV 1-я подгруппа  $(\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{W}^{2+}) + \text{HCl} \rightarrow \downarrow$   
2-я подгруппа  $(\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}) + \text{HCl} \rightarrow$  хлориды растворимы в воде
- V  $(\text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}, \text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}) + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$  сульфидный раствор в  $\text{Na}_2\text{S}$

# Качественные реакции

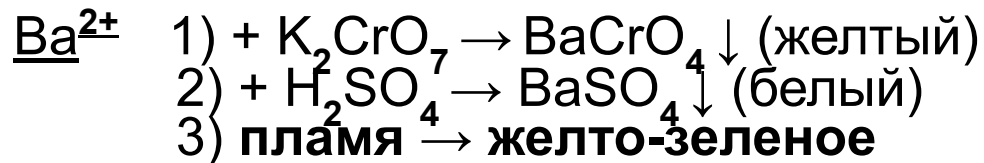
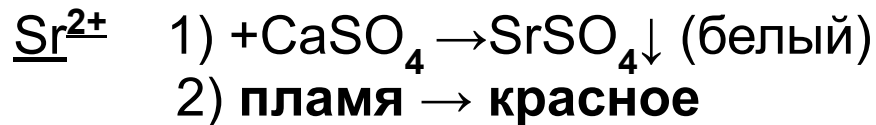
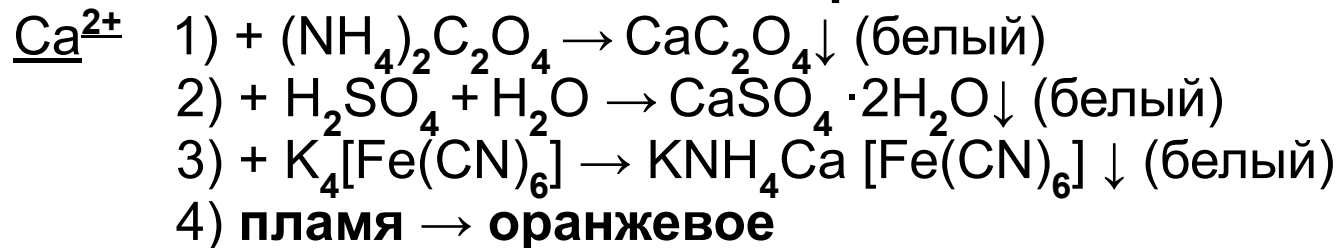
## Катионы

### I гр





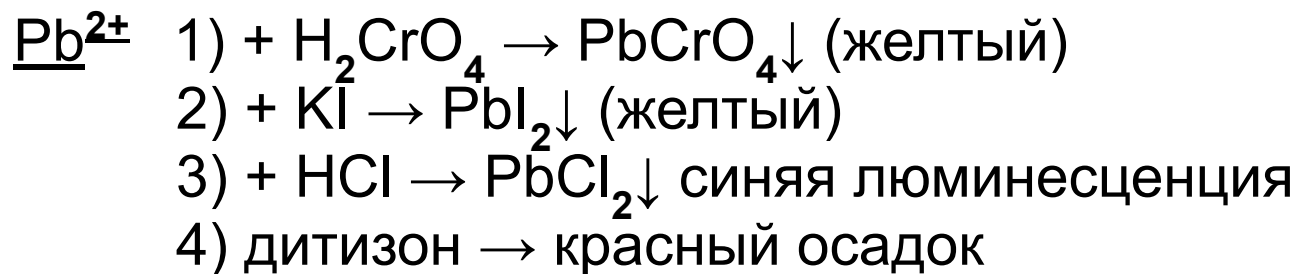
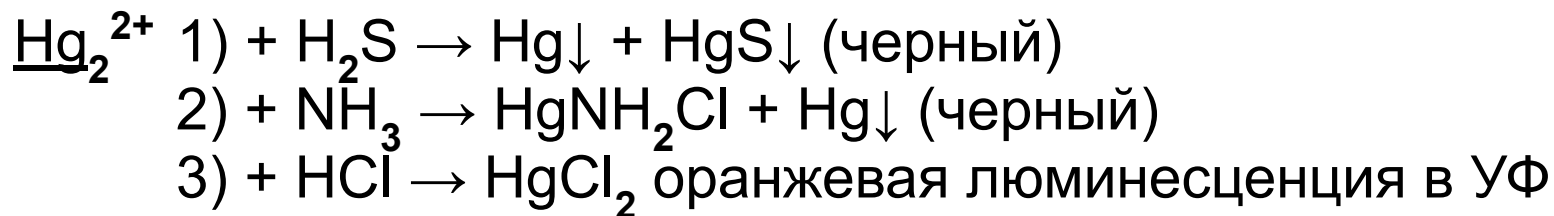
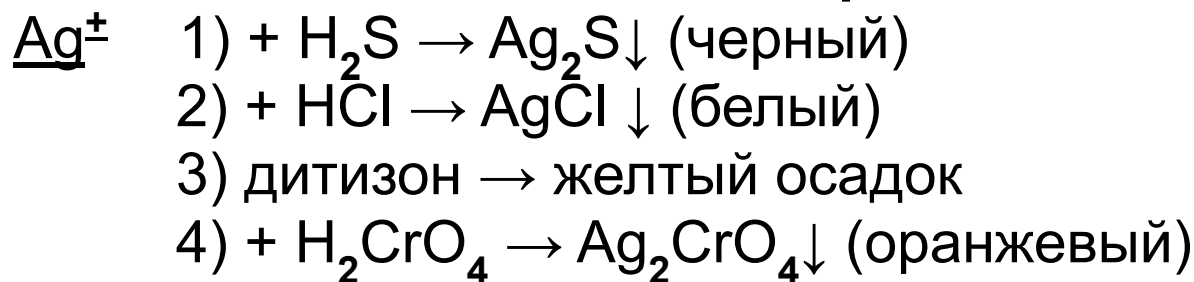
## II гр



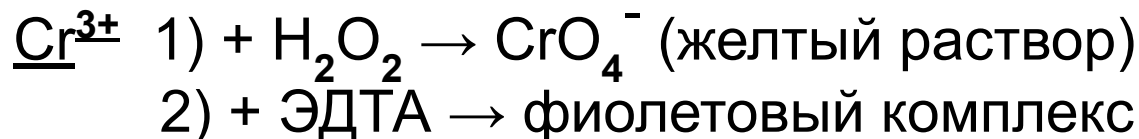
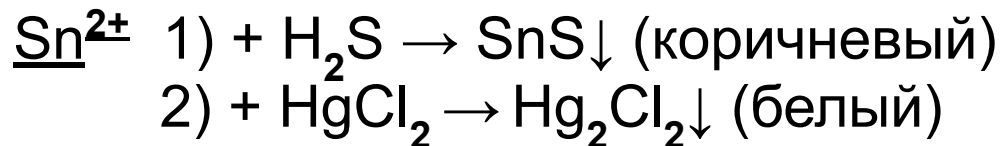
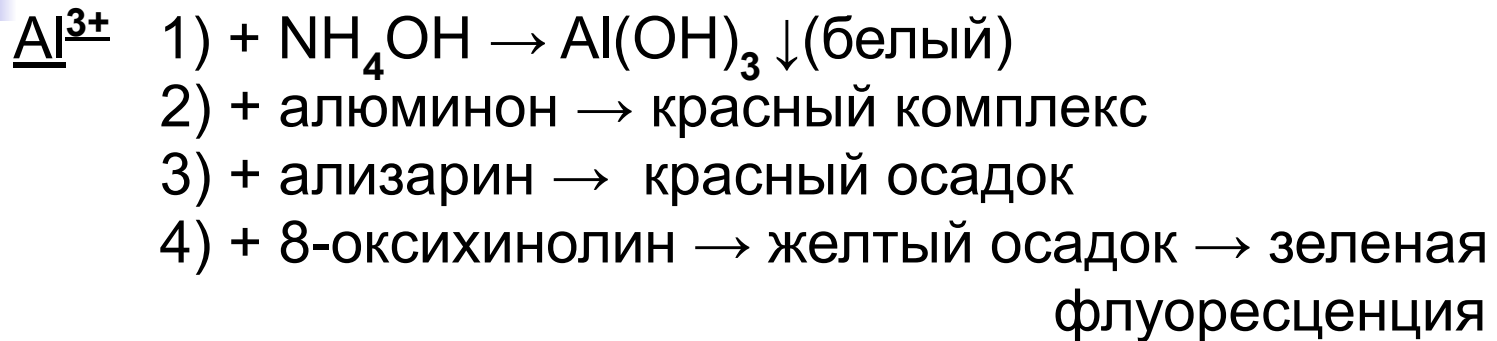
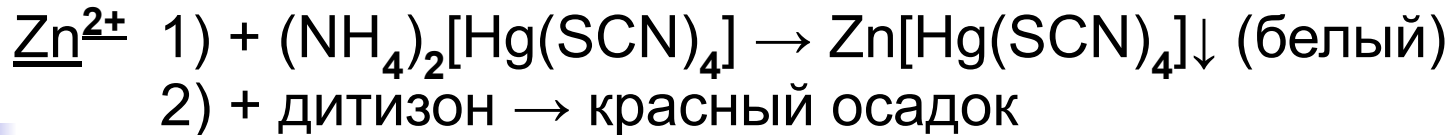


---

### III гр



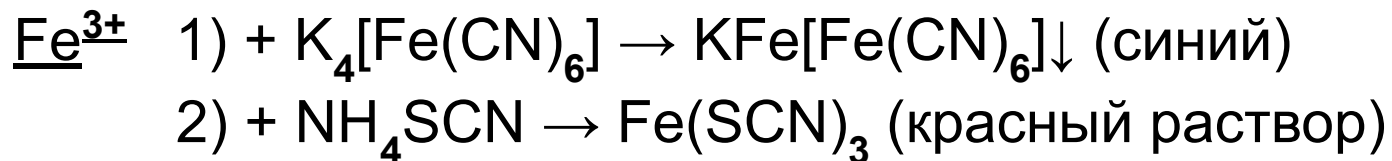
## IV гр





---

## V гр



## VI гр



Co<sup>2+</sup> 1) + NH<sub>4</sub>SCN → синий раствор

---

Ni<sup>2+</sup> 1) + диметилглиоксим → красный комплекс

Cu<sup>2+</sup> 1) + K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] → Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]↓ (красный)  
2) + NH<sub>3</sub> → [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]SO<sub>4</sub> (синий раствор)  
3) + дитизон → красный осадок

Hg<sup>2+</sup> 1) + H<sub>2</sub>S → HgS↓ (черный)  
2) + KI → HgI<sub>2</sub>↓ (красный)  
3) + CuI<sub>2</sub> → Cu<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>] (оранжевый раствор)



## анионы

$\text{BO}_3^{3-}$  **пламя** → **зеленое**

$\text{CO}_3^{2-}$  + кислоты →  $\text{Ca(OH)}_2$  →  $\text{CaCO}_3 \downarrow$

$\text{PO}_4^{3-}$   $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$  (белый)

$\text{SO}_4^{2-}$  +  $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$  (белый)

$\text{SO}_3^{2-}$  1) +  $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$  (белый)

2) + кислоты →  $\text{SO}_2$  (запах серы, обесцвечивание  $\text{I}_2$  или  $\text{KMnO}_4$ )

$\text{F}^-$  +  $\text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaF}_2 \downarrow$  (белый)

$\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  +  $\text{Ag}^+ \rightarrow \downarrow$

$\text{S}^{2-}$  +  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{S} \downarrow$  (черный)

$\text{NO}_3^-$  +  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{NO} \uparrow \rightarrow [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{NO})]^{2+}$  (бурый)

+  $\text{Al} \rightarrow \text{NH}_3$  (запах, лакмус)

$\text{NO}_2^-$  +  $\text{KI} \rightarrow \text{I}_2 \downarrow$

# 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
- сцинтилляционный
- 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.

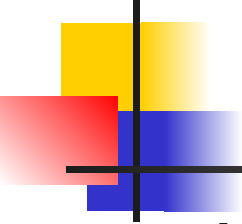
2) аналитических от 0,0001 до 0,002 г.

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.

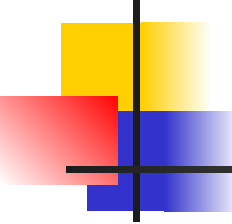


---

**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.

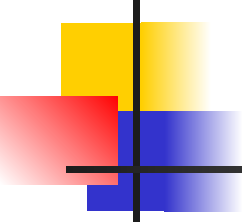
---

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

$X_i : X_1, X_2, X_3 \dots X_n$       общее число «n»

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

$$\bar{X} = \frac{1}{n} \sum X_i$$



Отклонение (от среднего)

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

---

Стандартное отклонение (среднее квадратичное отклонение)

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

Относительное стандартное отклонение

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





---

Стандартное отклонение среднего значения

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

Доверительный интервал

$$\epsilon_{\alpha} = S_{\bar{x}} \cdot t_{\alpha}$$

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

Результат  $a = \bar{x} \pm \epsilon_{\alpha}$