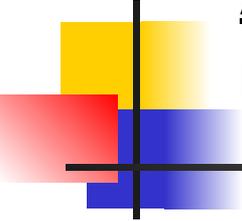


Лекция №1.

Качественный анализ.

Метрология анализа

Лектор: Егоров В.В.



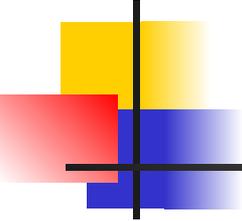
Аналитическая химия – наука о качественном и количественном исследовании состава веществ.

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.

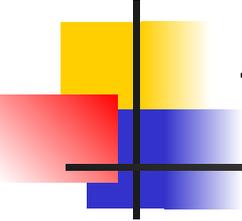
Методы качественного анализа:



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).

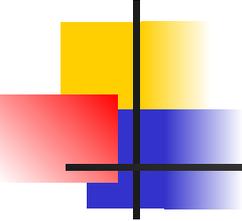


Аналитические реакции – химические процессы, лежащие в основе анализа и сопровождающиеся внешним эффектом (цвет, осадок, запах).

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

Компоненты – составные части анализируемой системы.

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



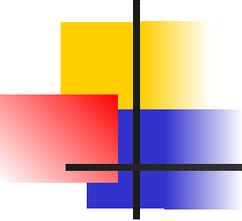
По способу выполнения аналитические реакции проводят «мокрым» (раствор) или «сухим» путем.

«Сухой»: 1) цвет пламени;

2) окрашивание стекла при сплавлении;

3) растирание вещества с реактивом →

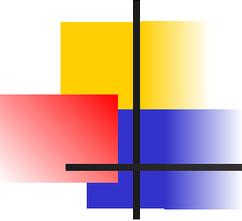
окраска или газ.



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.

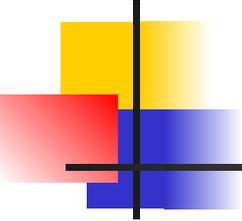
$$m \leq 50 \text{ мкг} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ г}$$

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

$$T \leq 10^{-3} \text{ г/мл}$$

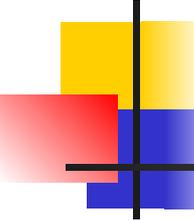
Предельное разбавление – максимальный объем (мл) раствора, содержащий 1 г иона, который дает положительный эффект в данной реакции ($1/T = V/m$).

$$1/T \text{ больше } 1000:1$$



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.

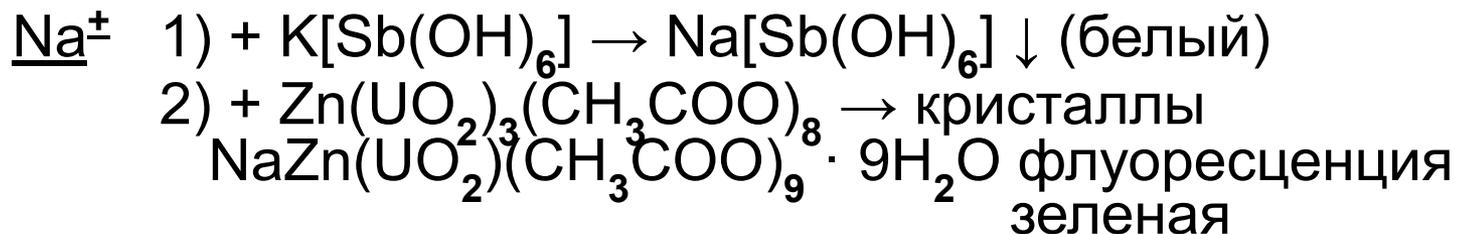
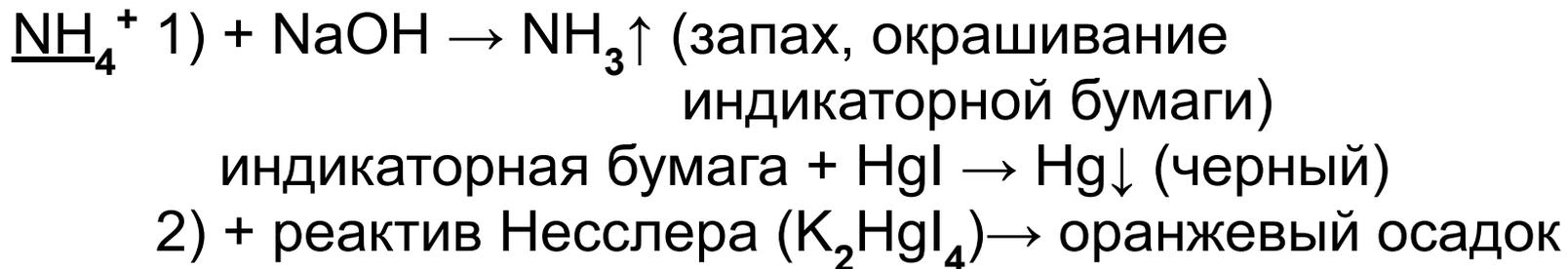
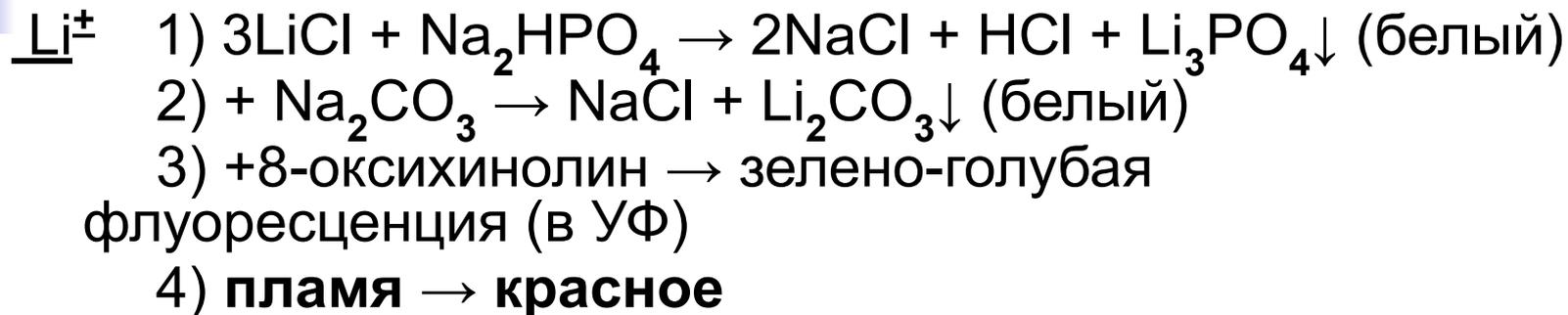
Аналитические группы ионов (по Меншуткину)

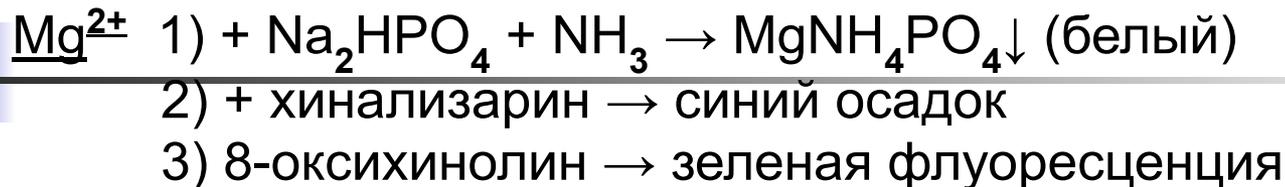
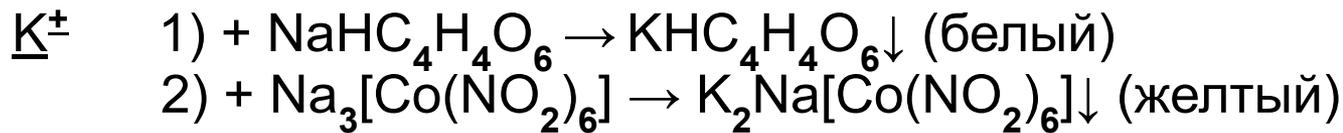
- I $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+)$ – группового реагента нет (карбонатный раствор в воде).
- II $(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}) + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \downarrow$ карбонатов в воде.
- III $(\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+, 3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}) + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \downarrow$ 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 Na_2S

Качественные реакции

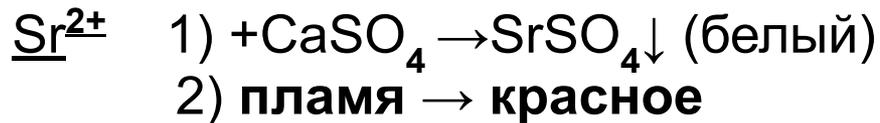
Катионы

I гр



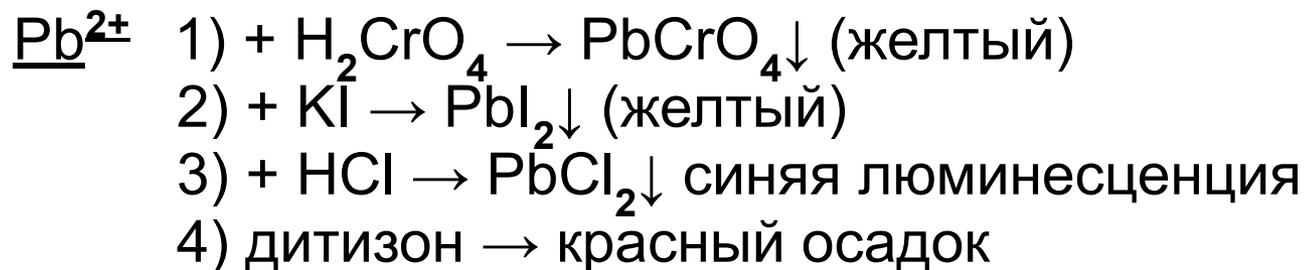
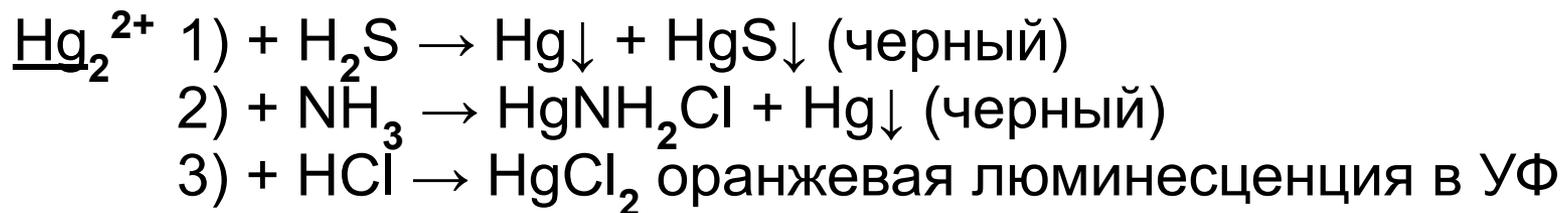
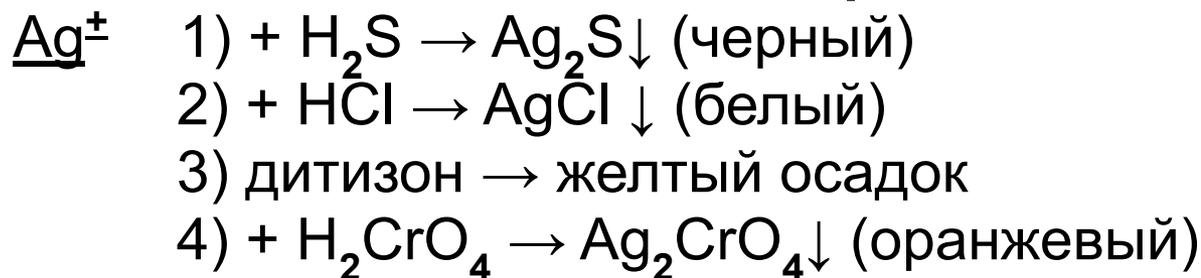


II гр

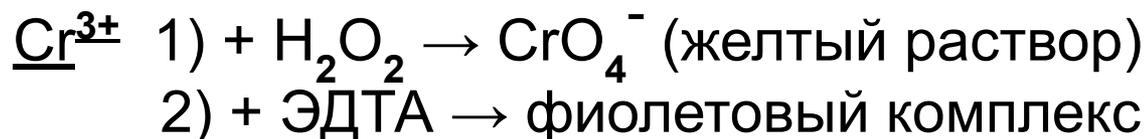
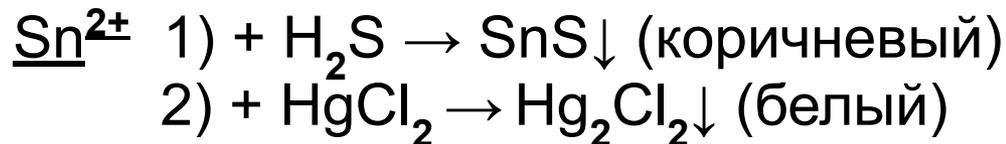
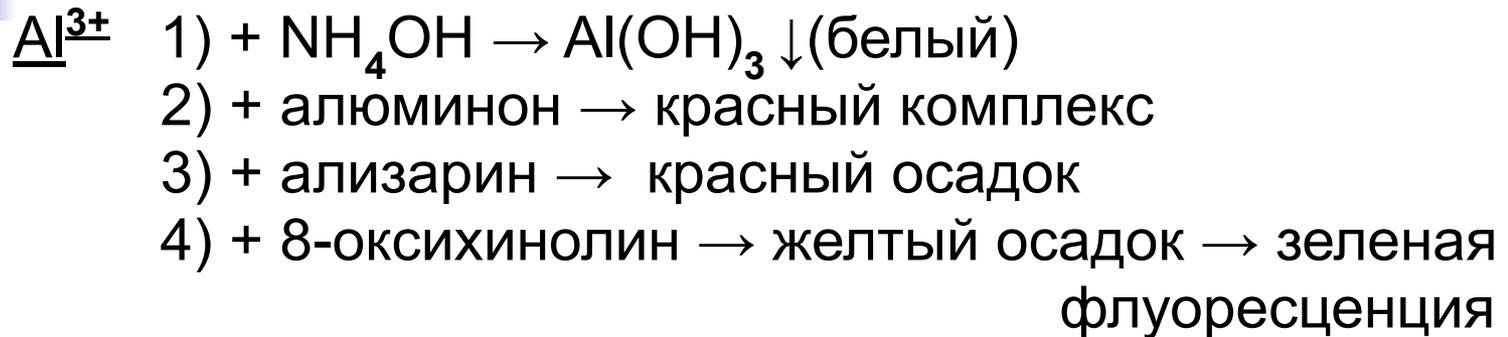
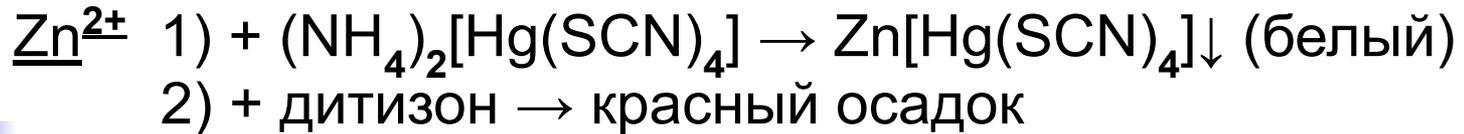




III гр

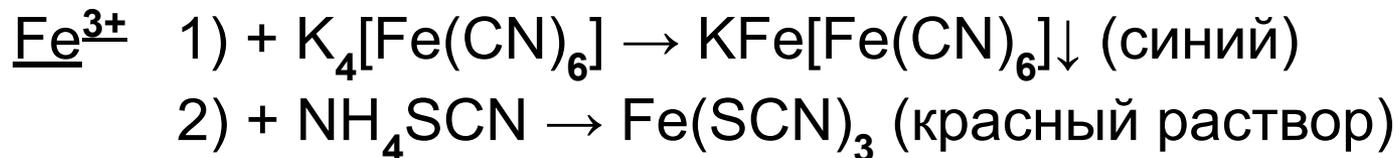
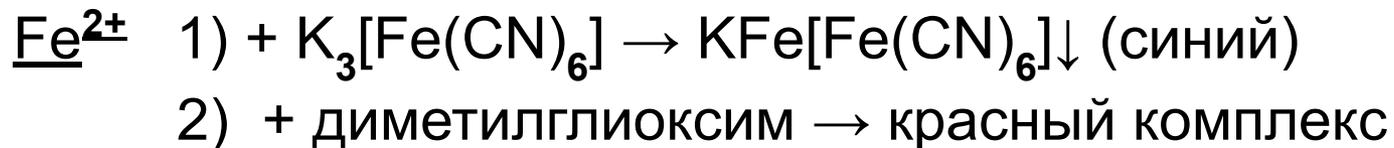


IV гр

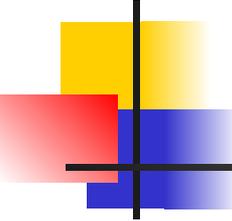




V гр



VI гр



Co²⁺ 1) + NH₄SCN → синий раствор

Ni²⁺ 1) + диметилглиоксим → красный комплекс

Cu²⁺ 1) + K₄[Fe(CN)₆] → Cu₂[Fe(CN)₆]↓ (красный)
2) + NH₃ → [Cu(NH₃)₄(H₂O)₂]SO₄ (синий раствор)
3) + дитизон → красный осадок

Hg²⁺ 1) + H₂S → HgS↓ (черный)
2) + KI → HgI₂↓ (красный)
3) + CuI₂ → Cu₂[HgI₄] (оранжевый раствор)

анионы

BO_3^{3-} **пламя** → **зеленое**

CO_3^{2-} + кислоты → Ca(OH)_2 → $\text{CaCO}_3 \downarrow$

PO_4^{3-} $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$ (белый)

SO_4^{2-} + $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ (белый)

SO_3^{2-} 1) + $\text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow$ (белый)

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

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

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

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

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)

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.

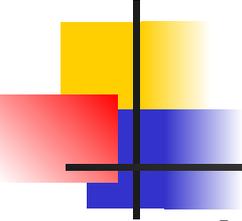
2) аналитических от 0,0001 до 0,002 г.

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.

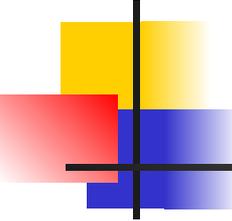
Грубые ошибки – промахи, связанные с небрежностью, некомпетентностью оператора.



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

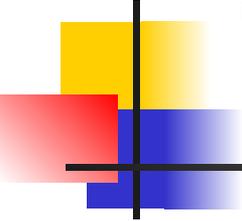
Случайная величина (x_i) – измеренное значение или результат единичного определения искомой величины.

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)

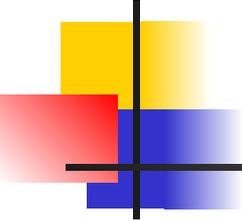
$$d = | x_i - \bar{x} |$$

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

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