

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ №1

Тема: ПРЕДМЕТ, ЗАВДАННЯ І МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ.

КАТІОНИ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ (K^+ , Na^+ , NH_4^+).

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Основні теоретичні питання:

1. Предмет та завдання аналітичної хімії. Роль аналізу в контролі хімічного та фармацевтичного виробництва та якості ліків.
2. Хімічні реактиви. Аналітичні реакції, вимоги до них. Специфічність та селективні якісні реакції. Чутливість аналітичних реакцій та основні засоби її вираження: гранична концентрація (C_{min}), граничне розведення (W), відкриваний мінімум (m), зв'язок з ним. Підвищення чутливості аналітичної реакції.
3. Методи якісного аналізу.
4. Систематичний та дробний аналіз.
5. Типи класифікацій катіонів за групами. Кислотно-основна класифікація катіонів за групами. Групові реактиви, їх призначення в аналізі катіонів.
6. Загальна характеристика катіонів I групи. Реакції визначення катіонів K^+ , катіонів Na^+ , катіонів NH_4^+ , умови їх виконання. Алгоритм аналізу суміші катіонів I аналітичної групи.

Тези теми:

1. Предмет та завдання аналітичної хімії. Роль аналізу в контролі хімічного та фармацевтичного виробництва та якості ліків

Аналітична хімія – наукова дисципліна про принципи, методи і засоби визначення хімічного складу і будови хімічної сполуки, речовини та матеріалу.

По термінології ІЮПАК **аналізом** речовини називають процес одержання дослідним шляхом даних про хімічний склад речовини.

В аналітичній хімії те, що аналізують (тобто предмет дослідження), називають **об'єктом**. Досліджувана сполука, або атоми, або молекули, або іони, які входять в склад зразка, називаються **компонентами**. Частина досліджуваного об'єкта, яка використовується для аналізу, і яка відображає його середній склад, називається **пробою**. Визначена частина проби, яку використовують при виконанні аналітичного визначення, називається **наважкою (аналітичною наважкою)**. Хімічний склад об'єкта, що аналізують, має **якісну та кількісну** характеристику.

Методика аналізу – докладний опис всіх умов та операцій, які забезпечують регламентуючі характеристики правильності та відтворюваності.

Структура аналітичної хімії (класифікації)

Класифікацій аналітичної хімії як науки багато:

- за функціями;
- за видами аналізу;
- за об'єктом аналізу.

I. Класифікація аналітичної хімії за функціями.

Розрізняють такі функції аналітичної хімії (тобто завдання, які вирішує аналітична хімія):

- а) створення загальної теорії і теоретичних основ методів аналізу;
- б) розробка методів аналізу;
- в) створення пристроїв для реєстрації аналітичного сигналу;
- г) рішення конкретних аналітичних задач даним методом – аналіз різних об'єктів (добрих, пестицидів, металів, сплавів та інше).

II. Класифікація аналітичної хімії за видами аналізу (вид аналізу визначають спеціальним прийомом виконання визначення).

1) Якісний і кількісний аналіз.

Якісний аналіз проводять, якщо потрібно визначити з яких іонів, елементів, і т. д. складається об'єкт. *Кількісний аналіз* – експериментальне визначення кількості хімічних елементів або сполук в об'єкті, що аналізують.

За тим, що визначають, розрізняють наступні види аналізу:

- а) *ізотопний аналіз*;
- б) *елементний аналіз* – сукупність аналітичних методів, які застосовують для кількісного визначення вмісту елементів в сполуці.
- в) *структурний аналіз*;
- г) *функціональний аналіз* – сукупність фізичних і хімічних методів аналізу, які використовують для визначення реакційно здатних груп атомів (функціональних груп) в органічних сполуках і пластичних масах;
- д) *молекулярний аналіз*;
- е) *фазовий аналіз*.

2) По тому, де визначають, розрізняють:

а) *локальний аналіз* (в окремій точці, на поверхні, на гранях або на ребрах кристала, пошаровий аналіз). *Локальний аналіз* проводять в основному для визначення неоднорідностей на поверхні і в об'ємі.

б) *валовий аналіз* – проводять по всій масі зразка.

3) В залежності від того, руйнується чи ні об'єкт, що визначають, розрізняють *деструктивний і недеструктивний аналіз*.

4) В залежності від того, на якій відстані від об'єкта проводять аналіз, розрізняють:

- а) *контактний аналіз*;
- б) *дистанційний аналіз* (проводять при роботі з ізотопами, при роботі з космічними об'єктами, при аналізі морських вод на великих глибинах).

5) В залежності від масштабів робіт, тобто від того, з якою кількістю речовини мають справу при виконанні аналізу, розрізняють:

- а) *макроаналіз або грам-метод*;
- б) *напівмікроаналіз або сантиграм-метод*;
- в) *мікроаналіз або міліграм-метод*;
- г) *ультрамікроаналіз або мікрограм-метод*.

Макроаналіз оперує з великими наважками речовини (0,5-1 г і більше) і потребує об'єму розчинів 10-100 см³. Посуд і колби ємністю 150-200 см³, пробірки 10-20 см³.

При мікроаналізі маємо справу $\approx$ в 100-1000 разів меншими наважками речовин (5-10 мг проби, що аналізують). Обладнання: капіляри, конічні мікропробірки, предметні і годинникові скельця, мікротиглі. Для відділення осаду від розчину використовують не фільтрування, як у макроаналізі, а центрифугування.

б) В залежності від цілі аналізу розрізняють:

а) *маркувальні* аналізи;

б) *швидкісні* аналізи;

в) *арбітражні* (контрольні) аналізи.

7) За агрегатним станом об'єкта, що аналізують, розрізняють аналіз сухим способом (метод «сухої» хімії) і аналіз в розчинах (метод «мокрої» хімії). Аналіз сухим способом можна провести способом розтирання або пірохімічним (утворення перлів або забарвлення полум'я леткими солями). При нагріванні солі в полум'ї атоми переходять в збуджений стан і при переході в основний стан випромінюють світло, яке ми і спостерігаємо.

III. За об'єктами аналізу аналітичну хімію класифікують на:

1) аналітичну хімію неорганічних речовин;

2) аналітичну хімію органічних речовин;

3) аналітичну хімію біологічних об'єктів.

2. Хімічні реактиви. Аналітичні реакції, вимоги до них. Специфічність та селективні якісні реакції. Чутливість аналітичних реакцій та основні засоби її вираження: гранична концентрація ($C_{\min}$), граничне розведення (W), відкриваний мінімум (m), зв'язок з ним. Підвищення чутливості аналітичної реакції.

Аналітичними реакціями називають такі хімічні реакції, які використовують в аналітичній хімії для виявлення (відкриття, ідентифікації), розділення і кількісного визначення елементів, атомів, іонів, молекул.

Речовини (хімічні препарати), які використовують для хімічного аналізу, щоб здійснити проходження хімічних аналітичних реакцій, називають аналітичними реагентами (реактивами). Їх розрізняють за ступенем чистоти: особливо чисті (о.ч. 10^{-7} – 10^{-9} домішок), хімічно чисті (х.ч. 0,05% домішок), чисті для аналізу (ч.д.а. 0,4% домішок), чисті (ч. 1% домішок).

Аналітичні реакції класифікують:

– за характером хімічної взаємодії;

– за застосуванням.

За характером хімічної взаємодії аналітичні хімічні реакції, так як і будь-які хімічні реакції, можна умовно розділити на 4 групи:

1) кислотно-основні (протолітичні) реакції

2) реакції осадження

3) реакції комплексоутворення

4) окисно-відновні реакції

За застосуванням аналітичні реакції класифікуються на:

а) якісні реакції виявлення (відкриття, ідентифікації);

б) реакції для кількісного визначення;

в) реакції розділення і концентрування.

*Для виявлення застосовують такі аналітичні реакції, які супроводжуються дуже помітними аналітичними ознаками (зміна забарвлення; утворення осаду, що має характерний колір або форму кристалів; виділення газу, що має характерний колір або запах), та інше. Такі аналітичні реакції називають **характерними аналітичними реакціями.***

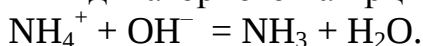
Для виявлення застосовують всі 4 типи реакцій, особливо реакції осадження, реакції комплексоутворення та окисно-відновні реакції.

Реакції виявлення (відкриття) повинні бути як можна більш селективними (вибірковими). Селективними (вибірковими) аналітичними

реакціями називають такі аналітичні реакції, які при певних умовах проходять одночасно з обмеженим числом іонів, речовин (2–5). І відповідно селективні реагенти (вибіркові) – аналітичні реагенти, які за певних умов дають аналітичні реакції тільки з деякими речовинами. Наприклад, взаємодія диметилгліоксиму (реагент Чугаєва) проходить з іонами Ni^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} .

В аналітичній практиці іон, який визначають, зазвичай потрібно відкривати в присутності інших іонів. Аналітичні реакції і реагенти, які дають можливість при певних умовах відкривати даний іон (речовину) в присутності всіх інших, називаються специфічними.

Приклад 1. При дії розчину лугу (NaOH або KOH) на солі амонію при нагріванні виділяється газоподібний амоніак, який впізнається за характерним запахом або за зміною забарвлення індикаторного папірця.

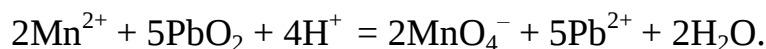


(виділення газу і його запах)

Так, як в умовах неорганічного аналізу газоподібний амоніак виділяється тільки в результаті розкладу солей амонію, реакція взаємодії солей амонію з лугом є специфічною і дозволяє відкривати іони амонію в присутності всіх інших іонів.

Специфічність – це гранична селективність.

Приклад 2:



(червоно-фіолетовий колір розчину)

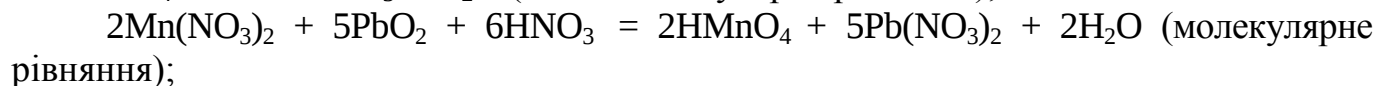
Для кількісного визначення використовують аналітичні реакції, вихідні речовини або продукти яких мають вимірювальні властивості, пропорціональні вмісту аналітичного компонента (рН, E , $[\text{M}]$).

Реакції розділення повинні майже повністю відділяти одну речовину від інших. Для таких цілей частіше використовують реакції осадження, менш частіше – комплексоутворення.

Запис рівнянь хімічних реакцій в аналітичній хімії

Для запису рівнянь хімічних реакцій в аналітичній хімії використовують іонно-молекулярні, іонно-електронні, молекулярні рівняння. В іонно-молекулярних рівняннях слабкі електроліти, осадки та гази записуються в молекулярній формі.

Приклади.



Термохімічні рівняння мало використовуються в аналітичній хімії (при ентальпіметричному аналізі).

Вимоги до аналітичних реакцій

Аналітичні реакції повинні відповідати таким вимогам:

- повинні мати високу швидкість реакції;
- повинні бути необоротними;

- повинні бути стехіометричними;
- повинні супроводжуватися аналітичним сигналом, наприклад, зовнішнім ефектом в хімічних методах аналізу;
- повинні бути специфічними або селективними.

Під час проведення аналітичних реакцій **розділення і відкриття іонів** потрібно дотримуватися певних оптимальних умов, при яких реакція протікає як можна краще. Наприклад, осад, розчинні в кислотах, не можуть випадати з кислих розчинів, а розчинні в лугах – із лужних. Якщо даний осад розчинний в кислотах і в лугах, то він може бути виділений тільки з нейтрального розчину. Таким чином, першою найважливішою умовою для проходження реакції є *середовище*, яке можна створити додаванням кислоти, лугу або за допомогою гідролізу солей.

Другою важливою умовою є *температура* розчину. Осади, розчинність яких сильно збільшується зі збільшенням температури, слід отримувати за кімнатної температури (наприклад, осаді сполук K^+ і Na^+).

Третьою умовою протікання реакції найкращим чином є *достатня концентрація іона, що відкривається, в розчині*. При дуже малих концентраціях досліджуваного іона реакції не виходять, кажуть, що реакція вже не чутлива.

Під *чутливістю реакції* розуміють ту найменшу масу іона, яку можна відкрити за допомогою даного реагенту. Кількісно чутливість реакції характеризується трьома взаємопов'язаними показниками: відкриваним мінімумом ($m_{\min}$, мкг), граничною концентрацією ($C_{\text{гран}}$, г/см³) або граничним розведенням ($V_{\text{гран}}$, см³/г) і мінімальним об'ємом гранично розведеного розчину ($V_{\min}$, см³).

Відкриваний мінімум – найменша маса іона, яка дозволяє в певних умовах відкрити речовину або іон дією даного реагенту. Вимірюється в мікрограмах (мкг).

Наприклад, відкриваний мінімум мікрокристалоскопічної реакції на Ca^{2+} -іон дією сульфатної кислоти дорівнює 0,04 мкг Ca^{2+} у краплі розчину. Чим менший відкриваний мінімум, тим більшою є чутливість реакції. (1 мкг = 10^{-3} мг = 10^{-6} г).

Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину ($V_{\min}$) – об'єм розчину, який містить у собі відкриваний мінімум іона, який визначають.

Гранична концентрація ($C_{\text{гран}}$) – відношення одиниці маси іона, що визначають (1 г), до такого найбільшого об'єму розчинника, при якому реакція ще може дати позитивний результат у мініальному об'ємі.

Граничне розведення ($V_{\text{гран}}$) – величина, обернена до граничної концентрації

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{C_{\text{гран}}}$$

Воно показує, в якому об'ємі потрібно розчинити 1 г іона, щоб визначали, щоб реакція в певних умовах дала позитивний результат.

Чим менша гранична концентрація і чим більше граничне розведення, тим більша чутливість реакції.

Між цими величинами існує співвідношення:

$$m_{\min} = C_{\text{гран}} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 \text{ (мкг)}$$

$$m_{\min} = \frac{V_{\min}}{V_{\text{гран}}} \cdot 1 \cdot 10^6$$

Приклад. Знайти відкриваний мінімум іонів Ni^{2+} , якщо граничне розведення іонів Ni^{2+} в розчині дорівнює 400000 см³/г, мінімальний об'єм розчину, необхідний

для відкриття Нікелю крапельною реакцією з диметилгліоксимом, дорівнює $0,02 \text{ см}^3$.

$$m_{\text{мін}} = \frac{V_{\text{мін}}}{V_{\text{гран}}} \cdot 10^6 = \frac{0,02 \cdot 10^6}{400000} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^6}{4 \cdot 10^5} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ мкг}$$

Способи підвищення чутливості аналітичної реакції

Чутливість реакції може бути підвищена цілим рядом спеціальних прийомів.

Якщо в розпорядженні аналітика знаходиться розчин речовини, концентрація якого значно менша граничної концентрації, потрібної для проведення реакції, то звичайне випарювання розчину збільшить концентрацію іонів, що виявляються.

Одним із розповсюджених методів підвищення чутливості реакції є метод *екстрагування органічними розчинниками*. Так, наприклад, якщо концентрація іонів Fe^{3+} у водному розчині дуже мала, то помітити забарвлення тіоціанатного комплексу важко. Якщо екстрагувати комплекс ізоаміловим спиртом, то відбувається переведення комплексного іона в тонкий шар органічного розчинника і забарвлення буде інтенсивнішим.

Додаваючи органічний розчинник, можна збільшити чутливість і по іншій причині. В багатьох випадках, органічний розчинник, який змішується з водою (наприклад ацетон), зменшує дисоціацію забарвленого комплексного іона.

Додаваючи органічні розчинники, можна збільшити чутливість реакції, яка супроводжується виділенням осаду, оскільки зменшується добуток розчинності, наприклад, додавання етилового спирту або ацетону у розчин при осадженні Кальцію у вигляді кальцій сульфату. В інших випадках чутливість реакції можна збільшити вводячи сторонній іон – так зване співосадження з колектором. Так, наприклад, осадження Кобальту у вигляді синього кристалічного осаду $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ – досить чутлива реакція. Однак при дуже малій концентрації Кобальту осад не буде виділятися. Якщо ж до розчину додати невелику кількість іонів Zn^{2+} , то почне випадати блакитний осад, який буде складатися з суміші $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ (колектор) і $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$.

Застосовуючи реакції з високою чутливістю, отримують можливість знаходження дуже малих кількостей відповідного іона, однак зростає можливість перевідкриття іону, тобто «сліди» іона, який відкривається в об'єкті, що досліджується, через забруднення реагентів прийняти за присутність іона. Щоб не було подібних помилок, проводять «холостий дослід», тобто дослід проводять з даним реагентом в таких самих умовах, але у відсутності речовини, що досліджують.

3. Методи якісного аналізу

Метод аналізу – коротке визначення принципів, покладених в основу аналізу речовини, в тому числі визначення виду і природи енергії, що викликає відгук хімічних частинок речовини.

Наприклад, *гравіметричний метод аналізу*. В ньому кількість речовини визначають шляхом визначення маси, тобто властивість, яка визначається, – маса продукту реакції. Вид енергії впливу на хімічні частинки речовини – енергія хімічної реакції. Закон природи, покладений в основу методу – закон всесвітнього тяжіння.

Метод осаджувального титрування – один з методів титриметричного аналізу, заснований на визначенні об'єму реагенту, використаного на реакцію з певною речовиною (кінець реакції визначають за зміною забарвлення індикатора). Метод осаджувального титрування оснований на утворенні малорозчинних сполук, осадження їх під дією сили тяжіння та фізико-хімічної зміни стану індикатора. Визначальна властивість – об'єм реагенту, вид енергії впливу на хімічні частинки речовини – енергія хімічної реакції.

В електрохімічних методах аналізу вид енергії впливу на хімічні частинки речовини – енергія електрохімічних реакцій в розчинах і на електродах за участю потоку електронів. Якщо властивість, яку визначають, – напруга, потенціал, то метод аналізу має назву *потенціометрія*, якщо вимірюють опір – *кондуктометрія*, кількість електрики – *кулонометрія*, силу струму – *амперометрія*.

В рентгенівських методах аналізу властивість, яку визначають, – довжина хвилі і інтенсивність спектральних ліній. Відгук хімічних частинок речовини виникає за рахунок електромагнітних рентгенівських опроміненнь з довжиною хвилі $\lambda = 10^{-8} - 10^{-11}$ м.

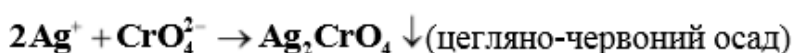
Метод хімічного аналізу – коротке визначення принципів, які покладені в основу аналізу речовини, в тому числі визначення виду і природи енергії, викликані збуренням хімічних частинок речовини.

Особливість аналітичної хімії в тому, що методи аналізу є предметом самої науки.

В арсеналі аналітичної хімії багато методів. Їх класифікують наступним чином: методи ідентифікації, методи розділення, методи визначення, гібридні методи аналізу.

Методи ідентифікації. Ідентифікація (ототожнення) – встановлення тотожності невідомої сполуки з іншою, відомою, на основі співставлення з фізичними або хімічними властивостями, які спостерігають, або на основі співставлення з довідниковими даними.

Наприклад, відкриття Ag^+ :



Ідентифікацію отриманого осаду проводять на основі цегляно-червоного забарвлення.

Метод ідентифікації – основний метод якісного аналізу.

1) *Методи розділення.* Це допоміжні методи. Їх застосовують, наприклад, для розділення речовин, якщо не можна відразу провести визначення. Методи розділення класифікують на:

а) методи розділення відповідних кількостей речовин;

б) методи концентрування. Їх використовують для збільшення концентрації визначуваного мікрокомпонента по відношенню до концентрації макрокомпонента;

в) методи очистки.

Наприклад, зонна плавка – метод концентрування і очистки.

2) *Методи визначення.* Методи визначення – методи кількісного аналізу.

Методи визначення класифікують по-різному. В залежності від того, які властивості спостерігають і які процеси покладено в основу даних методів розрізняють:

- а) фізичні методи визначення (аналізу);
- б) фізико-хімічні методи;
- в) хімічні методи;
- г) біологічні.

Фізичні методи аналізу засновані на спостереженні якої-небудь фізичної властивості, характерної для елемента, що визначають. До них відносяться методи, засновані на вимірюванні густини, в'язкості, вивченні оптичних, електричних, магнітних, теплових і інших властивостей. Прикладом фізичних методів є спектральні і ядерно-фізичні методи.

Фізико-хімічні методи засновані на вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях. Їх, а також фізичні методи, називають ще інструментальними, так як вони потребують великої кількості пристроїв (інструментів). Фізико-хімічні методи розділяють на наступні групи методів: електрохімічні, деякі спектральні, фотометричні, хроматографічні, кінетичні.

Чіткої різниці між фізичними і фізико-хімічними методами немає, їх ще об'єднують в загальну групу, яка має назву *інструментальні методи аналізу*.

Хімічні методи аналізу засновані на утворенні сполук, які мають добре помітні зовнішні ознаки: утворення осаду, забарвлення розчину тощо. Дані сполуки утворюються в результаті проходження хімічних реакцій.

До хімічних методів кількісного аналізу відносяться гравіметричні методи, титриметричні методи, класичні методи газового аналізу.

Титриметричні методи також можна віднести до фізико-хімічних, якщо фіксування точки еквівалентності проводять фізико-хімічними методами (потенціометричне титрування, кондуктометричне титрування).

В основі біологічних методів аналізу лежать явища живої природи.

Методи визначення класифікують також на відносні та абсолютні.

Більшість методів визначення – *відносні*, тому, що для аналізу використовують *зразки порівняння*.

В *абсолютних* методах результати аналізу отримують, використовуючи універсальні фізичні сталі. Даних методів дуже мало. В основному – кулонометрія (вимірювання кількості електрики).

3) *Гібридні методи аналізу* об'єднують розділення і визначення. Таких методів багато, їх роль збільшується. Наприклад, *газова хроматографія*, де розділення проводять в хроматографічній колонці і визначають компоненти детектором. В *екстракційно-фотометричному методі* іон, що визначають, екстрагують у вигляді забарвленого комплексу, наприклад жовто-коричневого комплексу Cu^{2+} з натрійдіетилдитіокарбаматом (NaДДТК), який фотометрують.

Відносна значимість методів залежить від цілі аналізу. При масових аналізах віддають перевагу фізичним методам. При арбітражних (контрольних) аналізах – фізичним методам і гравіметричному хімічному методу, при швидкісних аналізах – титриметричним і фізичним методам.

Про жоден метод не можна сказати, що він не потрібен, як інструменти в симфонічному оркестрі.

4. Систематичний та дробний аналіз

Якісний аналіз проводять, якщо потрібно визначити, з яких іонів, елементів складається досліджувана речовина або суміш речовин.

В практиці якісного аналізу «мокрим» шляхом розрізняють загальноаналітичні, групові та окремі аналітичні реакції.

Загальноаналітичні реакції – це такі реакції, в результаті яких всі, або більшість певного виду іонів, які знаходяться в даному розчині, утворюють осаді або газоподібні продукти або, навпаки, багатокомпонентні осаді розчиняються. Реактиви, які викликають такі реакції, називаються загально аналітичними.

Груповими аналітичними реакціями називають такі реакції, в результаті яких із суміші іонів невелика їх група (3-8) утворюють осаді або газоподібні продукти, або навпаки, в результаті яких 3-8 компонентів багатокомпонентного осаду переходять в розчин.

Окремими аналітичними реакціями називаються характерні реакції на даний іон.

Систематичний і дробний хід аналізу. Груповий реагент

Якщо склад розчину, що аналізують, не складний, то аналіз можна проводити дробним методом. При цьому розчин, який аналізують, ділять на невеликі порції, в яких іони відкриваються за допомогою специфічних реакцій. Вплив заважаючих іонів усувають маскуванням.

Маскування – зв'язування заважаючих іонів в малодисоційовані комплексні сполуки або переведення їх в іншу форму (наприклад, зміною ступеня окиснення) без видалення з розчину, що аналізується.

Однак число специфічно діючих реактивів поки що підібрано дуже мало. Тому частіше всього використовують систематичний хід аналізу, в якому окремі групи іонів послідовно видаляються з розчину. Відкриття окремих іонів проводять потім в межах цих груп в певних умовах за схемою за допомогою спеціально підібраних специфічних і вибіркового реактивів.

Реактиви, що осаджують цілу групу іонів, називаються груповими реактивами (реагентами). Групові реактиви використовують для:

- 1) відділення груп речовин, що заважають аналізу;
- 2) в систематичному ході аналізу для відділення однієї аналітичної групи від інших;
- 3) для визначення присутності групи іонів;
- 4) для концентрування мікрокомпонентів.

Застосування групових реагентів відіграє велику роль в якісному аналізі. Важка задача аналізу катіонів або аніонів розпадається на ряд більш простих задач. Якщо яка-небудь група відсутня, то груповий реактив вкаже на це.

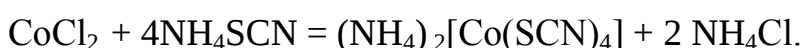
Застосування групових реактивів в багатьох випадках пов'язано з тривалими і копіткими операціями осаджування, фільтрування, промивання осаду, повторного розчинення, які займають багато часу.

Таким чином, при дробному аналізі основне значення має маскування, а при систематичному ході аналізу головну роль відіграє розділення вихідної суміші на декілька груп, а маскування відіграє допоміжну роль. Засновник дробного аналізу – Н. А. Тананаєв.

Хімічні реакції можуть проводитися «сухим» і «мокрим» способом. Головну роль в якісному аналізі виконують реакції «мокрим» способом, тобто реакції проходять між розчиненими речовинами. Аналіз «сухим» способом, як показує сама назва, проходить з сухими речовинами.

Аналіз «сухим» способом ділиться на аналіз способом розтирання та пірохімічний аналіз.

Аналіз способом розтирання запропонував в 1898 р. російський вчений Флавицький Флавіан Михайлович. Тверду досліджувану речовину розтирають з твердим реагентом, в результаті реакції утворюється забарвлена речовина, за кольором якої і роблять висновки стосовно присутності іона. Так для відкриття Co^{2+} розтирають сіль Кобальту з твердим амоній тіоціанатом NH_4SCN . Утворюється комплексна сіль $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ синього кольору за реакцією:



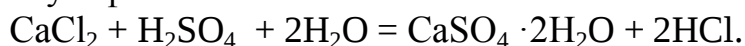
Даний спосіб доцільно використовувати при проведенні геохімічних аналізів руд і мінералів в польових умовах.

Пірохімічний аналіз проводять шляхом нагрівання речовини до високої температури. Відомо декілька прийомів пірохімічного аналізу. Ми назвемо лише три: *отримання забарвлених перлів, реакції забарвлення полум'я, реакції розкладу.*

В якісному аналізі реакції «сухим» способом відіграють допоміжну роль (зазвичай використовуються як попередні випробування).

За технікою виконання якісного аналізу розрізняють *аналіз в пробірках і безпробірковий (крапельний, мікрокристалоскопічний) аналіз.*

Сутність мікрокристалоскопічного аналізу в тому, що на *предметному склі* крапля розчину, що досліджується, взаємодіє з краплею реагенту. Хімічну речовину, що утворилася, ідентифікують за формою, а інколи за забарвленням кристалів. Так, наприклад, бажаючи відкрити іон Кальцію мікрокристаоскопічним методом проводять реакцію з сульфатною кислотою:



голкоподібні кристали, що утворюють зіркоподібні скупчення

Основоположником мікрокристалоскопічного аналізу є М. В. Ломоносов.

Мікрокристалоскопічним методом аналізу займався також професор І. М. Коренман, який в 1947 р. випустив посібник під назвою «Мікрокристалоскопія».

Крапельний аналіз заснований на капілярно-адсорбційних явищах в волокнах фільтрувального паперу. При нанесенні краплі розчину на смужку фільтрувального паперу відбувається розділення іонів по концентричних зонах, так як адсорбція волокнами фільтрувального паперу, а також швидкість дифузії *різних іонів* по капілярах фільтрувального паперу неоднакові. В зонах, що утворились, іони можуть бути виявлені характерними реакціями. Білий колір паперу дає змогу легко помітити забарвлені продукти реакції.

Якщо іони не можуть утворювати забарвлені сполуки, а можуть утворювати характерні осадки, то крапельні реакції проводять на годинникових скельцях або предметних скельцях. Про наявність іона, що відкривають, показує утворення характерного осаду.

Крапельний аналіз був розроблений вченим М. О. Тананаєвим в 1920 р. і незалежно від нього австрійським вченим Ф. Файглем.

Основною перевагою крапельних реакцій є те, що вони дуже чутливі і потребують для свого виконання дуже мало часу і малих кількостей аналізованих речовини і реагенту. Крім цього, крапельні реакції селективні. Селективність реакцій може бути збільшена за допомогою маскування заважаючих іонів прямо на папері, зміною рН розчину, використанням органічних реагентів.

На основі крапельного аналізу М. О. Тананаєв розробив *безстружковий метод аналізу металів і сплавів*. На поверхню металів наносять краплю нітратної кислоти або іншого розчинника. Частина металу розчиняється. З краплею отриманого розчину проводять крапельний аналіз.

Якісний аналіз речовин невідомого складу проводять поетапно в декілька стадій. Якщо не рахувати стадії відбору проби та підготовки її до аналізу, то можна виділити 3 етапи:

- попередні випробування зразка;
- систематичний аналіз катіонів;
- аналіз аніонів дробним методом.

Попередні випробування дозволяють виявити деякі елементи у пробі, а також відмітити деякі властивості, що непрямо вказують на присутність цих елементів.

В результаті попередніх випробувань встановлюють:

- зовнішній вигляд речовини (кристали, аморфний порошок і т.д.);
- колір речовини;
- наявність кристалізаційної води або розкладу речовини при нагріванні в тиглоплавкій пробірці;
- колір полум'я при внесенні речовини в полум'я газового пальника;
- розчинність у воді, кислотах, лугах (виділення газу);
- визначення рН розчину при розчиненні у воді (та гідролізі);
- визначення окисників (досліджуваний р-н + KI + H₂SO₄ → I₂);
- визначення відновників (досліджуваний р-н + KMnO₄ + H₂SO₄ → Mn²⁺, знебарвлення розчину).

Систематичний аналіз на катіони починають з виявлення в окремих порціях досліджуваного розчину іонів NH₄⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ та Mn²⁺ дробним методом. Потім виявляють груповими реагентами катіони II-VI груп (**наступну групу виявляють тільки після осадження та відокремлення попередньої!!!**).

Аналіз катіонів всередині кожної групи ведуть за схемами, згаданими раніше та детально описаними у відповідних підручниках та методичних вказівках.

Якщо в розчині є катіони II-VI аналітичних груп, то перед проведенням *якісних реакцій на аніони* ці катіони необхідно видалити, оскільки вони будуть заважати відкриттю аніонів. Для цього порцію досліджуваного розчину кип'ятять з розчином соди Na₂CO₃. При цьому проходить осадження катіонів всіх "важких" металічних елементів у вигляді карбонатів і гідроксидів, а аніони залишаються в розчині як добре розчинні солі Натрію, де вони можуть бути легко виявлені дробним методом.

5. Типи класифікацій катіонів за групами. Кислотно-основна класифікація катіонів за групами. Групові реактиви, їх призначення в аналізі катіонів

Періодичний закон визначає хіміко-аналітичні властивості елементів та іонів і дозволяє передбачати можливість проведення реакцій для групи елементів-аналогів і специфічних реакцій для виявлення окремих іонів. Хіміко-аналітичні властивості катіонів та аніонів окремих елементів залежать від будови їх електронної оболонки, яка визначається атомним номером елемента, його належністю до певного періоду та ряду, а також зарядом іона. Застосування періодичного закону дозволяє розглядати хіміко-аналітичні властивості елементів у їх взаємозв'язку і встановлювати загальні правила розділення, виділення та визначення окремих іонів.

У систематичному якісному аналізі використовується принцип розділення складної суміші речовин на певні групи (іонів) при хімічній взаємодії з груповими реагентами.

Найбільш поширеним методом систематичного аналізу катіонів є *сірководневий* метод аналізу, який заснований на реакціях утворення нерозчинних сульфідів, хлоридів та карбонатів. Розчинність карбонатів, гідроксидів, сульфатів, оксалатів та фосфатів визначається величинами добутків розчинності (ДР) цих солей.

Теорія та практика сірководневого методу добре відпрацьована, метод характеризується чітким розділенням компонентів та високою чутливістю специфічних реакцій, що використовуються. Метод легко поєднується з дробним та іншими способами аналізу. Йому належить вирішальна роль у формуванні та розвитку хімічного мислення.

Недоліки методу: сірководень – *дуже отруйний газ*, який має неприємний запах, тому робота з H_2S потребує доброї вентиляції або спеціально обладнаного приміщення.

У сірководневому методі якісного аналізу всі *катіони* (загальна кількість яких сягає ~ 80) поділяють на 5 аналітичних груп:

I. Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Mg^{2+} (групового реагенту немає);

II. Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (груповий реагент $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ у присутності амоніачного буферного розчину $\text{NH}_4\text{OH}+\text{NH}_4\text{Cl}$);

III. Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , $^{3+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} (груповий реагент $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в амоніачному буферному розчині);

IV. Bi^{3+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , $^{\text{V}}$, Sb^{3+} , $^{\text{V}}$, Sn^{2+} , $^{\text{IV}}$ (груповий реагент H_2S в присутності HCl);

V. Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ та інші (груповий реагент HCl).

Ця аналітична класифікація тісно пов'язана з періодичною системою Д. І. Менделєєва і будовою атомів і іонів.

Безсірководневі методи якісного аналізу катіонів також засновані на реакціях осадження, окиснення-відновлення, комплексоутворення і т.д. Серед безсірководневих методів найбільш відомий кислотно-основний (кислотно-лужний) – заснований на різній розчинності хлоридів, сульфатів та гідроксидів, а також на утворенні амоніачних комплексних сполук ряду катіонів. **Кислотно-основну класифікацію запропонував професор С. Д. Бесков.** За даною класифікацією катіони діляться на 6 груп на основі відношення їх до розчинів кислот і основ.

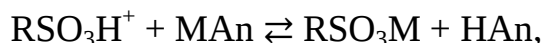
I. Na^+ , K^+ , NH_4^+ ті інші (групового реагенту немає);
 II. Hg_2^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} (груповий реагент HCl);
 III. Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} (груповий реагент H_2SO_4);
 IV. Група амфотерних гідроксидів Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , $\text{As}^{3+, \text{V}}$, $\text{Sn}^{2+, \text{IV}}$ (груповий реагент – надлишок KOH (NaOH));
 V. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , $\text{Sb}^{3+, \text{V}}$ (груповий реагент – розчин NH_4OH);
 VI. Гідроксиди утворюють розчинні амоніакати Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} (груповий реагент – надлишок NH_4OH).

Аналітичні групи катіонів цієї системи близькі до груп хімічних елементів у періодичній таблиці Д. І. Менделєєва. У цій системі аналізу катіонів не використовуються шкідливі для здоров'я гідроген сульфід і його солеподібні сполуки. Це робить її більш зручною і доцільною у використанні.

До безсірководневих методів належать також:

– *амоніачно-фосфатний* метод, заснований на різній розчинності фосфатів у воді, кислотах, лугах та водному розчині амоніаку;

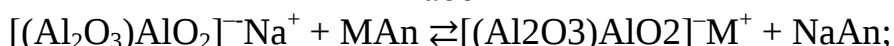
– *хроматографічні* методи розділення і аналізу – засновані на розділенні катіонів при транспортуванні проби через хроматографічну колонку, наприклад, на катіоніті КУ-2 в H^+ -формі:



або

алюміній оксиді у формі $[(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{AlO}_2]^- \text{Na}^+$, де протікає обмін:

або



– *екстракційний метод*.

Хроматографічні методи аналізу і екстракційний метод ми будемо вивчати в спеціальних курсах.

Якісний аналіз аніонів

Кількість аніонів (~230) значно перевищує кількість катіонів. Однак класифікація аніонів, як і катіонів, пов'язана з положенням відповідних елементів у періодичній системі Д. І. Менделєєва. Найбільш типові і поширені аніони утворюють в основному елементи IV–VII груп та елементи побічних підгруп від Ті до Mn, від Zr до Tc, від Ta до Re.

Різноманітність хіміко-аналітичних властивостей аніонів ускладнює розробку їх класифікації. Серед аніонів розрізняють:

- *елементні аніони* – Cl^- , Br^- , I^- , F^- , S^{2-} і т.д.;
- *кисневмісні аніони* – SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} і т.д.;
- *аніони органічних кислот* – HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;
- *аніони, які в своєму складі містять Нітроген, Сульфур, Ферум, Кобальт та інші елементи* – CN^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, SCN^- , $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$.

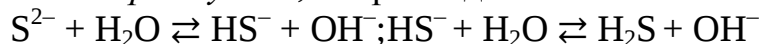
Переважають аніони є складовими частинами кислот та відповідних солей. Один і той же елемент може утворювати декілька аніонів, які суттєво відрізняються за своїми властивостями. Наприклад, Сульфур утворює аніони: S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та інші. В залежності від сполуки, до складу якої входить аніон, його властивості також можуть відрізнятися, наприклад, SO_4^{2-} в сульфатній кислоті може бути окисником, а в складі солей – окисної здатності не проявляє, однак легко осаджується.

Стан аніонів в розчині залежить від рН середовища (розчину):

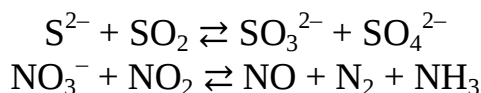
– деякі аніони *розкладаються* під дією сильних кислот з виділенням відповідних газів: CO_2 з CO_3^{2-} , SO_2 з SO_3^{2-} , H_2S з S^{2-} , NO_2 з NO_3^- та ін.;

– при дії розбавлених кислот аніони MoO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , WO_4^{2-} утворюють *нерозчинні у воді кислоти* H_2MoO_4 , H_2SiO_3 , H_2WO_4 ;

– аніони слабких кислот (CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} , S^{2-}) у водних розчинах *частково або повністю гідролізують*, наприклад:



– аніони, що утворені елементами із змінною валентністю, при дії *окисників або відновників* змінюються, змінюючи ступінь окиснення елемента, наприклад



Вищезгадані властивості аніонів можна використовувати для їх якісного аналізу.

Реагенти за своєю дією на аніони можна розділити на наступні групи:

– реактиви, що *розкладають* речовини з виділенням газів (мінеральні кислоти такі, як HCl , H_2SO_4);

– реактиви, що *осаджують* аніони з розчинів як малорозчинні солі:

а) BaCl_2 в нейтральному середовищі осаджує SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, SiO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_2^- , CrO_4^{2-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ і т.д.;

б) AgNO_3 в 2 н. розчині HNO_3 осаджує Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , ClO^- , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, BrO_3^- , IO_3^- і т.д.;

– реактиви-відновники (KI);

– реактиви-окисники (KMnO_4 , розчин I_2 в KI , конц. HNO_3).

Аніони при аналізі в основному не заважають один одному при їх виявленні, тому групові реагенти застосовують не для розділення, а для перевірки наявності або відсутності тієї чи іншої групи аніонів.

За класифікацією Р. В. Бунзена аніони поділяють на 3 аналітичні групи:

– *I група осаджується* BaCl_2 при $\text{pH} \sim 7$ (SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-});

– *II група осаджується* AgNO_3 в 2 н. HNO_3 (Cl^- , Br^- , I^-);

– *III група* (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , MnO_4^- , ClO_3^- та інші). III група аніонів не має групового реагента і аніони можуть бути виявлені специфічними реакціями.

Поряд з цією класифікацією аніонів, існує класифікація за окисно-відновними властивостями, яка запропонована радянським вченим-хіміком М. О. Тананаєвим. В цій класифікації аніони поділяють на три групи: аніони-окисники, аніони-відновники та аніони, що не проявляють окисно-відновних властивостей в слабко кислому середовищі (табл. 1).

Аналіз суміші аніонів проводять в основному дробним методом за допомогою специфічних реакцій. Систематичний аналіз аніонів проводять дуже рідко.

Таблиця 1 – Класифікація аніонів за окисно-відновними властивостями

№ групи	Груповий реагент	Аніони групи	Загальна характеристика групи
I	1) Розчин KI в кислому середовищі 2) Розчин дифеніламіну в конц. H ₂ SO ₄	MnO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻	Аніони-окисники 1) Аніони окиснюють йодид-іони в кислому середовищі до вільного йоду; 2) Аніони забарвлюють дифеніламін в синьо-фіолетовий колір
II	0,01 н. розчин KMO ₄ в сульфатно-кислому середовищі	S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	Аніони-відновники Аніонизнебарвлюють розчин KMO ₄ (Cl ⁻ -іони знебарвлюють тільки при нагріванні)
III		CH ₃ COO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , SiO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	Індиферентні аніони , тобто не проявляють окисно-відновних властивостей в слабко кислому середовищі

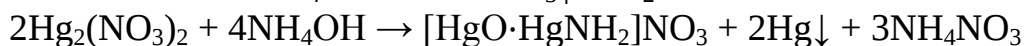
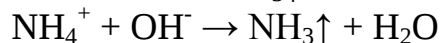
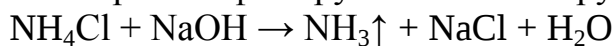
6. Загальна характеристика катіонів I групи. Реакції визначення катіонів K⁺, катіонів Na⁺, катіонів NH₄⁺, умови їх виконання. Алгоритм аналізу суміші катіонів I аналітичної групи

Катіони першої аналітичної групи (NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺)

Реакції йонів NH₄⁺

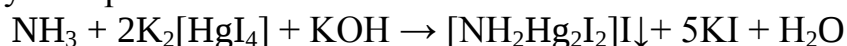
NaOH (KOH) – натрію чи калію гідроксид (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі амонію (NH₄Cl), додають 56 краплин розчину їдкого натру. Над пробіркою зверху тримають змочений водою лакмусовий папірець або змочену розчином димеркурію нітрату смужку фільтрувального паперу і нагрівають пробірку. Спостерігають посиніння лакмусового папірця або почорніння фільтрувального паперу:



K₂[HgI₄] – тетраїодомеркурат (II) калію (реактив Неслера).

У пробірку поміщають 1-3 краплини розчину солі амонію (NH₄Cl), додають 2-3 краплі реактиву Неслера. Фіксують появу червоно-бурого осаду йодиду дийодиддимеркурамонію [NH₂Hg₂I₂]I. Реакцію можна проводити на фільтрувальному папері.

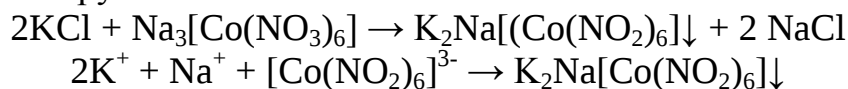


Дана реакція є чутливою (0,25 мкг), тому її використовують, зокрема, для контролю міри видалення аміаку із реакційної суміші. Проведенню реакції заважають Hg²⁺, Sn²⁺, Sb³⁺, Co²⁺, Ni²⁺.

Реакції йонів K⁺

Na₃[Co(NO₂)₆] – гексанітрокобальтат (III) натрію (фармакопейна).

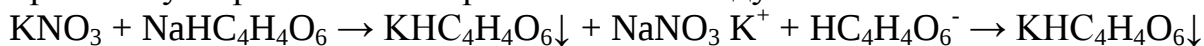
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі калію (KCl), додають кілька краплин розчину Na₃[Co(NO₂)₆]. Спостерігають утворення кристалічного осаду жовтого кольору:



Дана реакція використовується для дробного визначення K⁺ після видалення мішаючи йонів дією NaOH чи Na₂CO₃ (осадження у формі гідрооксидів чи карбонатів).

NaHC₄H₄O₆ – натрію гідрогентартрат (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-6 краплин розчину солі калію (KCl), додають таку ж кількість розчину NaHC₄H₄O₆ (чи винну кислоту в присутності ацетату натрія). Пробірку охолоджують, потирають внутрішні стінки скляною паличкою і спостерігають утворення білого кристалічного осаду:



Проведенню реакції заважають NH₄⁺ та катіони другої аналітичної групи та d-елементи, тому попередньо їх відділяють. Чутливість реакції становить 50 мкг.

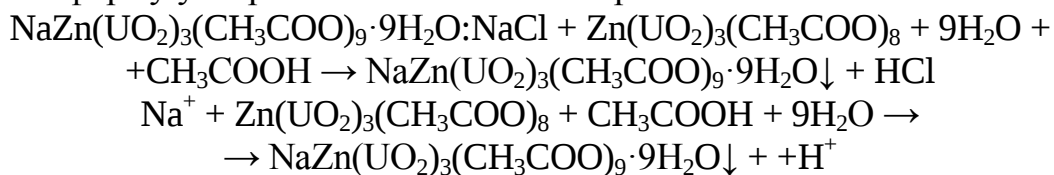
Забарвлення полум'я (фармакопейна).

Кілька кристалів солі калію вносять в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу фіолетового відтінку). У присутності солей натрію фіолетовий відтінок полум'я маскується жовтим кольором, тому полум'я розглядають через синє скло (світлофільтр).

Реакції йонів Na⁺

Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈ – цинку-триуранілу октаацетат (фармакопейна).

На предметне скло поміщають 1 краплину розчину солі натрію (NaNO₃) і поряд – 1 краплину розчину Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈. Обережно змішують краплини скляною паличкою із загостреним кінцем і через 2-3 хвилини розглядають під мікроскопом форму утворених зелено-жовтих кристалів:



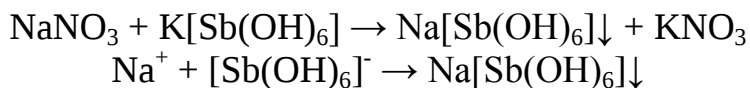
Осад володіє флуоресценцією і в УФ-світлі має жовто-зелений колір.

Забарвлення полум'я (фармакопейна).

Кілька кристалів солі натрію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу жовтого відтінку) полум'я.

KSb(OH)₆ – гексагідроксистибат (V) калію.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі натрію (NaNO₃) і 2-3 краплини розчину KSb(OH)₆. Для прискорення реакції суміш охолоджують (можна під струменем води) і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою. Спостерігають випадання білого дрібнокристалічного (не аморфного!) осаду NaSb(OH)₆:

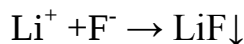


Відкриваємий мінімум – 0,8 мкг. Проведенню реакції заважають NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} . Реакція більш чутливіша по відношенню до Na^+ , ніж до Li^+ і Mg^{2+} (50 мкг).

Реакції йонів Li^+

NH_4F – амонію фторид.

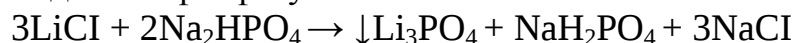
У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину солі LiCl , 1 краплю концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і 3-4 краплі розчину NH_4F . Спостерігають виділення білого осаду LiF :



Чутливість реакції складає 50 мкг. Проведенню реакції заважають Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , утворюючи осад фторидів.

NaH_2PO_4 – натрій гідрогенфосфат.

Натрій гідроген фосфат у нейтральному або слабо кислому розчині утворює з йонами Літію білий осад літію фосфату:



Літію фосфат легко розчинний у розчинах кислот, не розчинний у спирті і розчинний у солях амонію. Йони Калію та Натрію цій реакції не заважають.

Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі літію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору через синє скло.

Схема систематичного аналізу суміші катіонів 1 аналітичної групи

