

Тема: «Методы качественного анализа»

1. Задача качественного анализа.
2. Техника выполнения реакций.
3. Условия выполнения реакций.
4. Дробный и систематический анализ.
5. Классификация катионов, анионов.

Задачей качественного анализа является обнаружение отдельных элементов или образуемых ими ионов, входящих в состав определяемого вещества или смеси веществ.

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. Чаще применяют анализ «мокрым» путем - это не что иное, как *обычные реакции в растворе*.

Для проведения анализа «мокрым» путем 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.

Реакции «сухим» путем иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний.

Пирохимические методы (испытания проводятся при высокой температуре, как правило, с твердыми веществами):

а) термохимический метод (получение окрашенных перлов (стекол). Исследуемое вещество сплавляют в тигле с $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ в твердом виде. Затем по окраске полученного перла (стекла) делают вывод о наличии того или иного элемента. Например, соединения железа дают желто-бурые перлы; соединения хрома – изумрудно-зеленые; соединения кобальта – интенсивно-синие перлы и т.д.;

б) метод окрашивания пламени. Исследуемое вещество на конце нихромовой проволочке или графитного стержня вносят в бесцветное пламя горелки. По окрашиванию пламени судят о наличии в пробе определенных элементов.

Окраска зависит от раскаленных паров свободных металлов, получающихся в результате термического разложения солей при внесении их в пламя горелки. Реакции этого типа хорошо удаются только с летучими солями. Информация об окраске пламени солями некоторых элементов приведена в Приложении 6.

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.

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. 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.

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. 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.

Испытание на вкус, за редким исключением – на запахах, а также реакции сопровождающиеся взрывом, в качественном анализе не применяют.

При проведении анализа вам могут оказаться полезными следующие сведения:

1. Выполняя опыт, тщательно перемешивайте содержимое пробирки, если не даны другие указания. Чтобы перемешать содержимое пробирки, нужно постучать по ней указательным пальцем.

2. Если метод исследования основан на изменении цвета, то нужно учитывать, что в растворе могут присутствовать малые количества ионов, вызывающих изменение окраски. Для того чтобы достоверно определить изменение окраски, используйте следующие приемы:

- при определении цвета раствора лучше всего рассматривать пробирку сбоку.

- окраску раствора определяют, рассматривая пробирку на фоне белой бумаги.

Обычно лекарственные препараты содержат ограниченное число катионов и анионов, причем заранее известно, какие могут присутствовать в нем. Поэтому нет необходимости проводить систематический анализ катионов. Для их открытия используют характерные аналитические реакции. Аналитические реакции, которые включены в качестве обязательных или рекомендованных в Государственные или Европейскую Фармакопеи, фармакопейные или временные фармакопейные статьи, называют *фармакопейными реакциями*.

При выполнении реакции обнаружения конкретного иона необходимо учитывать *реакцию среды, температуру и концентрацию обнаруживаемого иона* (открываемый минимум).

Условия выполнения реакций.

1. pH среды. Например, осадки растворимые в кислотах, не могут выпадать из раствора при наличии в ней избытка свободной кислоты. Точно как же щелочь. Если осадок растворим в кислотах и щелочах, то его можно получить в нейтральной среде.

2. Температура. Осадки, растворимость которых сильно возрастает с повышением температуры, не следует получать из нагретого раствора; соответствующие реакции должны выполняться на «холоду».

3. Концентрация. Для проведения реакции должна быть достаточно большая концентрация. Причину понять нетрудно: всякое вещество может выпасть в осадок только тогда, когда оно образуется в растворе в концентрации, превышающей его растворимость при данных условиях.

Если вещество очень мало растворимо, оно выпадает в осадок уже при очень малой концентрации обнаруживаемого иона. Такая реакция называется - чувствительная реакция.

Количественно чувствительность реакции характеризуется:

1. открываемый минимум – это наименьшее количество вещества или иона, которое может быть обнаружено посредством данной реакцией при определенных условиях.

2. предельное разбавление – выражают в I/g (весовое количество растворителя, приходящего на весовую часть обнаруживаемого вещества).

Специфическая реакция – называется такая реакция, которая позволяет обнаружить ион в условиях опыта в смеси с другими ионами. Например: ион аммония NH_4^+ под действием щелочи и температуры можно определить по выделению аммиака NH_3 (запах).

Известно, однако, не так много специфических реакций.

В аналитической химии чаще приходится иметь дело с реакциями, которые дают одинаковый или сходный эффект с несколькими, а иногда со многими ионами.

Реакции, дающие сходный эффект с ограниченным числом ионов, называют избирательными или селективными.

Степень селективности реакции тем больше, чем меньше число ионов, с которыми реакция дает положительный эффект.

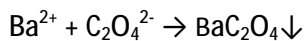
Дробный и систематический анализ

Применяя специфические реакции, можно обнаружить соответствующие ионы так называемым дробным методом, то есть непосредственно в отдельных порциях исследуемого раствора, не считаясь с тем, какие другие ионы содержатся в нем. При этом не имеет значение порядок обнаружения отдельных ионов.

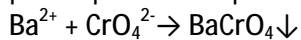
Когда достаточно специфические реакции отсутствуют и нельзя повысить их чувствительность, каким – либо способом, обнаружение соответствующих ионов дробным методом невозможно. Для таких случаев приходится разрабатывать определенную последовательность реакций обнаружения отдельных ионов, представляющую систематический ход анализа.

Он состоит в том, что к обнаружению каждого данного иона приступают лишь после того, как все другие ионы, мешающие его обнаружению, будут предварительно обнаружены и удалены из раствора.

Например: Самой чувствительной реакцией на ион кальция является реакция $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$, но не является специфической для иона кальция, так как:

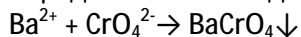


Значит нельзя начать с обнаружения иона кальция, а надо предварительно выяснить, имеется ли в растворе ионы бария.



Соли CaCrO_4 растворимы, поэтому ион кальция не мешает для обнаружения иона бария.

Если ион бария есть в растворе, его надо полностью удалить из раствора, прежде чем приступить к определению Ca^{2+} . Удалить ион бария можно:



добавив столько реактива, чтобы осаждение было максимально.

В полноте осаждения убеждаются, проделав пробу. Осадок отделяют, а к раствору еще прибавляют реагента. Если осадок больше не выпал, значит Ba^{2+} - нет. И далее приступают к определению иона кальция.

При систематическом ходе анализа наряду с реакциями обнаружения, приходится прибегать к реакциям отделения.

При систематическом ходе анализа ионы выделяют из сложной смеси не поодиночке, целыми группами, пользуясь одинаковым отношением их к действию некоторых реагентов, называемыми групповыми реагентами.

Требования к групповым реагентам:

1. должен осаждать катионы практически количественно
2. полученный осадок должен легко растворяться в кислотах, чтобы можно было провести дальнейший анализ
3. избыток добавляемого реагента не должен мешать обнаружению тех ионов, которые остались в растворе.

Классификация катионов

Кислотно-основной метод качественного анализа был разработан в 1947 г. советскими учеными С.Д. Бесковым и О.А. Слизковой, и основан на различной растворимости в воде хлоридов и сульфатов и на различной растворимости гидроксидов в воде, избытке щелочи и водном растворе аммиака.

Таблица 1

Классификация катионов

Группа	Катионы	Групповой реагент	Краткая характеристика
I	$\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$	отсутствует	
II	$\text{Ag}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$	HCl и ее соли	Хлориды нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот
III	$\text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$	H_2SO_4	Сульфаты нерастворимы в воде и разбавленных растворах кислот.
IV	$\text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Zn}^{2+}, \text{As}^{3+}, \text{As}^{5+}$	NaOH (избыток)	Гидроксиды растворимы в избытке раствора щелочи
V	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	NaOH	Гидроксиды нерастворимы в избытке раствора щелочи и в растворе аммиака.
VI	$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	NH_3 водный раствор	Гидроксиды нерастворимы в избытке раствора щелочи, но растворимы в избытке раствора аммиака. С избытком реагента образуют комплексные соединения.