

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ



ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО



ЛАБОРАТОРИЯ

ПИЛОТ

УДК 543
ББК 24.5я73
О-75

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:
Ю. А. Барбалат, А. В. Гармаш, О. В. Моногарова,
Е. А. Осипова, К. В. Осколок, Н. А. Пасекова,
Г. В. Прохорова, Н. М. Сорокина, В. И. Фадеева,
Е. Н. Шаповалова, Н. В. Шведене, Т. Н. Шеховцова,
О. А. Шпигун

О-75 **Основы** аналитической химии [Электронный ре-
сурс] : практическое руководство / Ю. А. Барбалат
[и др.] ; под ред. акад. Ю. А. Золотова, д-ра хим. наук
Т. Н. Шеховцовой и канд. хим. наук К. В. Осколка. —
Эл. изд. — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf :
465 с.). — М. : Лаборатория знаний, 2017. — (Учебник
для высшей школы). — Систем. требования: Adobe
Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-567-3

Книга написана преподавателями химического факультета
МГУ им. М. В. Ломоносова и служит дополнением к учебнику
«Основы аналитической химии» (6-е изд., 2014 г.). Новое
издание руководства существенно переработано и дополнено.
В руководстве представлены практические работы по общему
курсу аналитической химии. Порядок подготовки и выполне-
ния работ обычно предваряется небольшой теоретической ча-
стью и описанием общей методики и техники эксперимента.

Для студентов классических университетов, а также хи-
мико-технологических, педагогических, сельскохозяйствен-
ных, медицинских, фармацевтических и военно-химических
высших учебных заведений.

УДК 543
ББК 24.5я73

**Деривативное электронное издание на основе пе-
чатного аналога:** Основы аналитической химии :
практическое руководство / Ю. А. Барбалат [и др.] ;
под ред. акад. Ю. А. Золотова, д-ра хим. наук Т. Н. Шехов-
цовой и канд. хим. наук К. В. Осколка. — М. : Лаборатория
знаний, 2017. — 462 с. : ил. — (Учебник для высшей шко-
лы). — ISBN 978-5-00101-037-1.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении
ограничений, установленных техническими средствами защиты
авторских прав, правообладатель вправе требовать от
нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-00101-567-3

© Лаборатория знаний, 2017

Химические методы качественного анализа

Аналитическая химия — наука, развивающая теоретические основы химического анализа веществ и материалов и разрабатывающая методы идентификации, обнаружения, разделения и определения химических элементов и их соединений, а также методы установления химического строения веществ.

Идентификация компонентов и определение качественного состава вещества или смеси веществ являются предметом качественного анализа. Определение содержания (количества или концентрации) составных частей веществ — задача количественного анализа.

Деление на качественный и количественный анализ в какой-то степени условно и традиционно. Чисто качественное обнаружение веществ или элементов («обнаружен» или «не обнаружен») имеет смысл только для общей характеристики объекта анализа, например, для решения вопроса, есть ли уран в данной руде, серебро или ртуть в фармацевтических препаратах. Понимается, что имеется некий порог концентраций или количеств, выше которого компонент может быть обнаружен (если он есть в объекте). Ответ «не обнаружен» вовсе не означает, что этого компонента вообще нет в анализируемом объекте, просто выбранным методом он не обнаруживается. Как правило, наряду с обнаружением требуется и количественная оценка содержания: «много», «мало», «следы». При обнаружении микроколичеств вещества качественная характеристика вообще может потерять смысл. Например, такие распространенные элементы, как железо, алюминий, кальций, магний, всегда присутствуют в минералах на уровне, скажем, $n \cdot 10^{-8}\%$. В этом случае иногда необходимо установить, чему равна величина n .

1.1. Основные положения

При обнаружении какого-либо компонента обычно фиксируют появление *аналитического сигнала* — образование осадка, изменение окраски, появление линии в спектре и т. д. Например, при добавлении к раствору хлорида железа(III) раствора гексацианоферрата калия появляется интенсивная синяя окраска. Появление окраски — аналитический сигнал. Другой пример: при внесении солей натрия в пламя оно окрашивается в желтый цвет. В данном случае аналитическим сигналом является окрашивание пламени.

Для получения сигнала в аналитической химии используют химические реакции разных типов (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования), различные процессы, например осаждение,

а также разнообразные химические, физические и даже биологические свойства самих веществ или продуктов их реакций. Поэтому аналитическая химия располагает различными методами для решения своих задач: химическими, физическими и биологическими.

В химических методах обнаружения сигнал, возникающий в результате химической реакции, наблюдают часто визуально. В физических методах аналитический сигнал, как правило, получают и регистрируют с помощью специальной аппаратуры. Из физических методов широкое распространение для обнаружения веществ получили атомно-эмиссионный и рентгеновские методы анализа.

Между химическими и физическими методами не всегда можно провести строгую границу. И в химических методах сигнал обычно регистрируют, используя физические свойства продуктов реакции. Например, аквакомплексы циркония не люминесцируют под действием ультрафиолета, а комплекс циркония с морином способен люминесцировать, поэтому сначала проводят химическую реакцию комплексообразования, а затем используют физическое свойство комплекса светиться под действием ультрафиолетового излучения. Сигнал, основанный на физическом свойстве вещества, можно наблюдать визуально, например желтую окраску пламени, возникающую при испускании квантов света возбужденными атомами натрия.

По количеству вещества или смеси веществ (пробы), используемых для анализа, различают макро-, полумикро-, микро-, субмикро- и ультрамикроанализ. В таблице 1.1 приведены диапазоны массы и объема растворов пробы, рекомендуемые отделением аналитической химии Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК).

Таблица 1.1

Масштабы аналитического эксперимента

Вид анализа	Масса пробы, г	Объем раствора, мл
Макроанализ	$> 0,1$	$10-10^3$
Полумикроанализ	$0,01-0,1$	$10^{-1}-10$
Микроанализ	$< 0,01$	$10^{-2}-1$
Субмикроанализ	$10^{-4}-10^{-3}$	$< 10^{-2}$
Ультрамикроанализ	$< 10^{-4}$	$< 10^{-3}$

Размер пробы определяет характер операций и технику проведения анализа. При этом содержание компонентов может быть самым разным. В настоящем руководстве для проведения анализа рекомендуется полумикрометод: объем растворов не должен превышать 1–2 мл, масса проб — 0,1 г.

Существенными характеристиками реакций, используемых для обнаружения веществ, и методов анализа являются предел обнаружения, чувствительность и избирательность.

Предел обнаружения — минимальная концентрация или минимальное количество вещества, которое может быть обнаружено данным методом с какой-то допустимой погрешностью. Его обозначают $c_{\min, P}$, где P — дове-

рительная вероятность. Чувствительность характеризует изменение сигнала при изменении концентрации или количества и выражается коэффициентом чувствительности (углом наклона градуировочного графика при линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества). Для уверенного обнаружения доверительная вероятность должна быть близка к единице. Поэтому на практике в основном пользуются пределом обнаружения при $P = 0,95$. Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что его можно считать надежным.

Предел обнаружения особенно удобен при оценке результатов анализа твердых образцов. При анализе растворов нужно указывать предел обнаружения в определенном объеме V . Объем анализируемой пробы определяется способом проведения анализа. В этом руководстве предел обнаружения с помощью реакций, выполняемых в пробирках, указан для объема 1 мл, а микрокристаллоскопических и капельных реакций — для объема 0,05 мл.

Предел обнаружения не является постоянной характеристикой химической реакции, используемой для анализа, и в значительной степени зависит от условий протекания реакции: кислотности среды, концентрации реагентов, присутствия посторонних веществ, температуры, времени наблюдения и др.

Современный качественный анализ располагает большим числом химических реакций с низким пределом обнаружения. Обычно для обнаружения ионов применяют реакции с пределом обнаружения 10^{-7} г (0,1 мкг) в 1 мл раствора. Широкие возможности понижения предела обнаружения в химических методах качественного анализа связаны с применением органических реагентов и смешанолигандных комплексных соединений. Например, предел обнаружения ионов серебра в растворе с *n*-диметиламинобензилиденроданином составляет 0,02 мкг. Реакция с K_2CrO_4 позволяет обнаружить только 2 мкг серебра. При образовании смешанолигандных комплексов изменяется электронная структура центрального атома, заряд и симметрия молекулы комплекса. Например, дитизонат никеля может координировать различные органические основания. Включение в координационную сферу никеля 1,10-фенантролина приводит к образованию смешанолигандного комплекса с более интенсивной окраской, чем у дитизоната никеля.

Физические методы позволяют обнаружить элементы в твердых образцах с еще более низким пределом обнаружения (менее 10^{-15} г). Методом лазерной спектроскопии возможно селективное обнаружение десятков отдельных атомов, а с помощью электронного микроскопа можно обнаружить отдельные атомы. Для обеспечения низкого предела обнаружения используют ряд приемов. Рассмотрим некоторые из них на примере отдельных реакций.

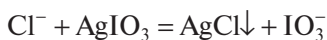
1. *Микрокристаллоскопический анализ.* Для обнаружения ионов магния применяют реакцию осаждения его в виде $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, предел обнаружения — 10 мкг магния. При проведении этой реакции микрокристаллоскопическим методом предел обнаружения понижается до 0,6 мкг.

2. *Капельный анализ.* Диметилглиоксим образует с ионами никеля в нейтральных, уксуснокислых и аммиачных растворах ярко-красный осадок. При выполнении реакции на фильтровальной бумаге или капельной пластинке предел обнаружения никеля — 0,16 мкг; в пробирке же можно обнаружить лишь 1,4 мкг никеля в 1 мл. Предел обнаружения можно снизить до 0,015 мкг, если каплю анализируемого раствора нанести на фильтровальную бумагу, пропитанную диметилглиоксимом.

3. *Флотация.* Осадок диметилглиоксимата никеля флотируется на границе раздела фаз вода — изоамиловый спирт или вода — диэтиловый эфир. При этом предел обнаружения никеля понижается до 0,002 мкг.

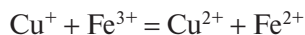
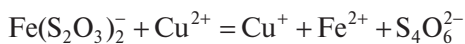
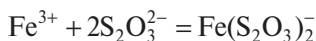
4. *Жидкостная экстракция.* Диэтилдитиокарбаминат образует с ионами меди(II) внутрикомплексное соединение красного цвета, хорошо растворимое в хлороформе и тетрахлориде углерода, предел обнаружения меди — 0,01 мкг.

5. *Метод «умножающихся реакций».* «Умножающиеся реакции» — ряд последовательных реакций, в результате которых получается новое вещество в количестве, во много раз превышающем первоначальное количество обнаруживаемого вещества. Например:



Как видно, количество выделившегося в результате реакций иода в 6 раз больше количества хлорид-ионов. Коэффициент умножения равен 6. Коэффициент умножения может достигать десятков и сотен.

6. *Каталитические реакции.* Окисление тиосульфат-ионов ионами железа(III) ускоряется в присутствии ионов меди:



Время обесцвечивания тиоцианата железа тиосульфатом натрия в отсутствие меди около 2 мин. В присутствии ионов меди раствор обесцвечивается мгновенно. Предел обнаружения меди — 0,02 мкг.

7. *Люминесцентные реакции.* В нейтральных и уксуснокислых растворах ионы алюминия образуют с морином комплексное соединение, способное к интенсивной зеленой флуоресценции при дневном и ультрафиолетовом освещении. Предел обнаружения алюминия — 0,2 мкг. Предел обнаружения можно снизить до 0,005 мкг, если нанести каплю анализируемого раствора на фильтровальную бумагу, пропитанную раствором морина. После обработки пятна раствором HCl наблюдают светло-зеленую флуоресценцию.

8. *Реакции на носителях.* В присутствии ионов германия на поверхности анионообменника, обработанного раствором гематоксилина, появляется фиолетовое или черное окрашивание. Поверхность сорбента в отсутствие германия окрашена в желтый цвет. Предел обнаружения германия — 0,003 мкг.

Предел обнаружения является важнейшей характеристикой эффективности метода анализа и реакции. Другой существенной характеристикой является *избирательность*.

Согласно рекомендации ИЮПАК, различают специфические и избирательные (селективные) методы, реакции и реагенты. Специфическими называют те методы, реакции или реагенты, с помощью которых в определенных условиях можно обнаружить только одно вещество; избирательными — методы, реакции и реагенты, позволяющие обнаружить небольшое число веществ.

Избирательность достигается правильным выбором и установлением соответствующих условий реакции. Реакцию или реагент можно сделать более избирательными или иногда даже специфическими варьированием рН, концентрации, маскированием, изменением степени окисления элементов, температуры. По избирательности реагенты можно разделить на три группы.

1. *Специфические реагенты*. Например: крахмал для обнаружения I_2 ; NaOH или KOH для обнаружения NH_4^+ ; миндальная кислота в 7 М HCl для обнаружения циркония.

2. *Избирательные (селективные) реагенты*. Например: диметилглиоксим в аммиачном буферном растворе реагирует с Fe(II), Co(II), Ni(II), Zr, Th; H_2O_2 в кислой среде — с Ti(IV), V(V), Mo(VI); фениларсоновая кислота в сильно-кислой среде — с Zr, Nb(V), Ta(V).

3. *Групповые реагенты*, используемые в систематическом анализе смеси катионов. Например: HCl на Ag(I), Hg(I), Tl(I), Pb(II); H_2SO_4 на Ca, Sr, Ba, Pb(II), Ra; H_2S в кислой среде на Cu(II), Zn, Cd, Sn(II, IV), Sb(III, V), Hg(II), Bi(III).

Групповые и селективные реагенты, образующие малорастворимые соединения с ионами, используют при разделении катионов на аналитические группы и для селективного осаждения некоторых ионов. Последовательное разделение ионов на отдельные аналитические группы методом осаждения групповыми реагентами является первым и наиболее вероятным этапом систематического качественного химического анализа исследуемого образца. Метод дробного обнаружения ионов основан на применении специфических и селективных реагентов. Дробное обнаружение ионов с использованием селективных реагентов без разделения на группы возможно благодаря маскированию мешающих ионов, изменению рН и других условий.

Решающую роль при дробном обнаружении ионов играют органические реагенты. Конечно, еще нет такого органического реагента, который бы взаимодействовал только с одним элементом. Но хотя этот идеал, по-видимому, представляется недостижимым, некоторые реагенты приближаются к нему. Например, арсеназо III реагирует в 8 М HCl с Zr с образованием комплексов зеленого цвета, мешают этой реакции только Th и Ti(IV). Реакции иридия(IV) с малахитовым зеленым в 2 М CH_3COOH мешают только рутений и золото.

Широкие возможности органических реагентов связаны, во-первых, с их многообразием и, следовательно, с возможностью выбора подходящего реагента, во-вторых, с разнообразием свойств комплексов, таких как устойчи-

вость, растворимость, летучесть, окраска, окислительно-восстановительные свойства.

Обнаружение элементов или соединений в смеси — трудная аналитическая задача, поскольку обнаруживаемые вещества и вещества, сопутствующие им, могут вступать в реакции со сходным внешним эффектом. Так, помехи со стороны сопутствующих ионов начинают проявляться при определенном соотношении обнаруживаемых и мешающих ионов и усиливаются с увеличением концентрации последних. Для устранения мешающего влияния сопутствующих ионов используют, главным образом, два пути.

1. *Маскирование мешающих ионов.* Для этого используют химические реакции, протекающие в той же фазе, что и реакции с обнаруживаемым ионом, и приводящие к уменьшению концентрации мешающих ионов или реагента. Для маскирования применяют реакции комплексообразования, кислотно-основные и окислительно-восстановительные.

2. *Избирательное распределение компонентов анализируемой системы между двумя разделяющимися фазами* (методы разделения). Наибольшее значение в практике анализа имеют осаждение, жидкостная экстракция и хроматография.

Качественный анализ неорганических и органических веществ, осуществляемый химическими методами, основан на реакциях образования осадка определенного цвета, формы и свойств, окрашенного или люминесцирующего растворимого соединения или окрашенного (люминесцирующего) продукта окислительно-восстановительной реакции, а также газа со специфическими химическими и физическими свойствами.

Химические реакции обнаружения различают по технике и методике выполнения и способу наблюдения сигнала. Реакции можно выполнять «мокрым» и «сухим» путем. Чаще применяют анализ «мокрым» путем; при этом исследуемое вещество предварительно растворяют 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 «сухим» путем иногда используют для анализа твердых веществ, но чаще для проведения предварительных испытаний.

Реакции, выполняемые «мокрым» путем, проводят преимущественно в пробирках и результат реакции наблюдают визуально. Если реакцию проводят в гетерогенной системе из двух несмешивающихся растворителей (экстракция), то используют делительные воронки или пробирки с притертыми пробками. Образующиеся при встряхивании соединения переходят в один из растворителей. Особенно часто используют реакции, сопровождающиеся образованием окрашенных соединений. Использование экстракции обычно обеспечивает относительно низкий предел обнаружения и повышает избирательность.

Для обнаружения ионов можно использовать реакции, в результате которых образуются соединения с характерной формой кристаллов (микросталлоскопические реакции). Реакции проводят на предметном стекле, форму и цвет образующихся кристаллов рассматривают под микроскопом.

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. Некоторые химические, особенно цветные, реакции имеют более низкий предел обнаружения, если их выполнить на бумаге, а не на капельной пластинке или в пробирке. Хорошим примером может послужить обнаружение $Mn(II)$ по реакции:



Эту реакцию можно проводить на бумаге для обнаружения малых количеств марганца; предел обнаружения — 0,15 мкг. Если реакцию проводить на капельной пластинке или в пробирке, можно обнаружить только 3 мкг марганца в капле раствора.

Контрольный опыт. Если при проведении реакции обнаружения трудно сделать определенные выводы (то есть понять, наблюдается ли аналитический сигнал), следует провести контрольный опыт. Для этого вместо анализируемого раствора используют контрольный раствор, содержащий все компоненты кроме определяемого, и выполняют все действия, описанные в методике обнаружения. В большинстве случаев вместо анализируемого раствора используют воду. Контрольный опыт особенно важен при выполнении реакций с органическими реагентами и люминесцентных реакций.

При выполнении реакций обнаружения (особенно в присутствии мешающих компонентов) полезно также провести *опыт сравнения* — реакцию с чистым раствором определяемого вещества.

1.2. Техника выполнения реакций

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 испытуемого 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. В центре капли, где испарение идет медленнее, кристаллы появляются позже.

Капельные реакции. Каплю раствора реагента наносят на полоску фильтровальной бумаги капилляром (конец должен быть ровным). Пятно должно

быть небольшим ($d = 2-3$ мм). Чтобы из капилляра не вытекало слишком много раствора, бумагу сначала держат почти вертикально, а капилляр с раствором — почти горизонтально. Концом капилляра прикасаются к бумаге. Если раствор не поступает из капилляра, увеличивают угол его наклона. В центр полученного пятна аналогичным образом наносят каплю анализируемого раствора.

Реакции методом растирания. Небольшое количество исследуемого твердого вещества растирают на фарфоровой пластинке или в ступке с примерно равным количеством твердого реагента. Если в анализируемом веществе присутствуют ионы обнаруживаемого элемента, растертая смесь приобретает характерную окраску продукта взаимодействия этих ионов с реагентом. Например, при растирании минерала, содержащего Fe(III) и NH_4SCN , вследствие образования $(\text{NH}_4)_m\text{Fe}(\text{SCN})_n$ смесь приобретает красную окраску. 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.

Обнаружение с использованием экстракции. Реакции проводят в пробирках с притертыми пробками. Для понижения предела обнаружения вещества соотношение объемов органической и водной фаз обычно берут следующее: $V_o : V_v = 1 : 3$ или $1 : 4$. К нескольким каплям испытуемого раствора в пробирке добавляют все необходимые реагенты и органический растворитель (5–10 капель), закрывают пробирку пробкой и взбалтывают в течение 1–2 мин. Пробку периодически открывают, чтобы сбросить давление. После расслаивания наблюдают окраску или люминесценцию слоя органического растворителя.

Люминесцентные реакции. Люминесцентные реакции обычно проводят в виде капельных на предметном стекле или фильтровальной бумаге, реже в пробирках. Выполнение этих реакций требует большой тщательности, так как само свечение (флуоресценция или фосфоресценция) существенно зависит от присутствия примесей, концентрации реагента и определяемого вещества, природы растворителя, температуры. Техника нанесения на бумагу капель исследуемого раствора и реагента обычная. Влажное пятно высушивают на воздухе и наблюдают люминесценцию в ультрафиолетовом свете.

Часто люминесцентные капельные реакции (например, при обнаружении висмута(III), сурьмы(III), свинца(II), меди(II)) проводят при низкой температуре. Для проведения таких реакций необходимы жидкий азот и относительно толстая фильтровальная бумага, хорошо впитывающая влагу. Пинцетом осторожно погружают бумагу с исследуемой каплей в сосуд Дьюара с жидким азотом на 20–30 с (до прекращения кипения азота). Вынимают бумагу и сразу рассматривают в ультрафиолетовом свете.

С сосудами Дьюара нужно обращаться осторожно! Иногда они могут трескаться и даже взрываться. Поэтому сосуды Дьюара должны находиться в специальной подставке — деревянном или железном футляре.

1.3. Аппаратура и методика выполнения основных операций

В лаборатории химических методов обнаружения для каждого студента необходим набор стеклянной и фарфоровой посуды. В набор входят конические и цилиндрические пробирки емкостью 3–5 мл. Конические пробирки наиболее удобны для отделения осадка от раствора центрифугированием, вследствие чего их называют «центрифужными». Пробирки помещают в деревянные или пластмассовые штативы.

Стаканы и конические колбы (обычно емкостью 10 мл) используют при работе со сравнительно большими объемами растворов. Для выполнения цветных реакций, сопровождающихся характерной окраской осадка или раствора, можно использовать часовые стекла диаметром 4–5 см и с возможно большей выпуклостью. Плоские предметные стекла служат для микрокристаллоскопических реакций. Размер стекла 15×75 мм. Рекомендуется пользоваться тонкими предметными стеклами, так как при проведении реакций часто приходится прибегать к нагреванию. Фарфоровые чашки емкостью 5–10 мл служат для выпаривания или нагревания растворов. Фарфоровые тигли применяют для сплавления нерастворимых веществ. Капиллярные пипетки, шпатели, стеклянные палочки используют для отбора растворов, твердых веществ, перемешивания и т. д. Ступки фарфоровые или агатовые применяют для измельчения проб. Вся стеклянная и фарфоровая посуда должна быть тщательно вымыта. Часто присутствие даже очень малых количеств загрязнений искажает результат реакции, что создает неуверенность у работающего или ведет к ошибочным заключениям. Посуду сначала промывают с помощью ершика содовым раствором, после чего ополаскивают несколько раз водопроводной водой и, наконец, дистиллированной водой из индивидуальной промывалки.

Нагревание и выпаривание. При проведении многих реакций требуется нагревание. Нагревать растворы в пробирках на открытом пламени горелки нельзя, поэтому их нагревают на водяной бане, т. е. в сосуде, заполненном кипящей дистиллированной водой. Если необходимо нагреть большой объем раствора в стакане или колбе, нагревание ведут на газовой горелке, поставив стакан или колбу на асбестированную сетку.

Для концентрирования или упаривания растворов досуха их выпаривают в фарфоровых чашках или тиглях. Рекомендуется выполнять эту операцию на песочных банях или электронагревателях под тягой. Растворять сухой остаток следует после охлаждения чашки или тигля, иначе произойдет разбрызгивание.

Осаждение. Для получения осадка к нескольким каплям исследуемого раствора, обычно в центрифужной пробирке, прибавляют пипеткой указанное число капель реагента, предварительно создав нужные условия. После этого содержимое пробирки необходимо тщательно перемешать и, если нужно, нагреть на водяной бане.

Реакции осаждения могут иметь двоякую цель: обнаружение веществ или отделение одних веществ от других, содержащихся в растворе. В первом случае необязательно, чтобы реакция прошла полностью. Часто бывает достаточно одной капли реагента, чтобы судить о присутствии или отсутствии того или иного вещества. Во втором случае, наоборот, необходимо, чтобы проводимая реакция дошла до конца. Для проверки полноты осаждения после центрифугирования выпавшего осадка к прозрачному раствору прибавляют каплю реагента. Если раствор остается прозрачным — осаждение полное. В противном случае операцию осаждения повторяют.

Отделение раствора от осадка. Осадок от раствора чаще всего отделяют центрифугированием. Если имеется большое количество жидкости, а осадок и другие твердые вещества не представляют интереса, можно часть раствора для анализа отобрать при помощи пипетки. Для отделения осадка от больших количеств жидкости прибегают к фильтрованию.

При пользовании центрифугой необходимо соблюдать следующие правила. Для центрифугирования следует использовать конические пробирки, по возможности одинаковые по размеру и форме. Жидкость в пробирку наливать надо так, чтобы уровень ее был на 6–8 мм ниже края во избежание попадания жидкости в гильзу центрифуги. Для сохранения баланса каждая пробирка, содержащая пробу, должна быть уравновешена другой пробиркой, содержащей примерно равный объем воды. Предохранительную крышку центрифуги нельзя поднимать до ее полной остановки. При центрифугировании осадок собирается в коническом конце пробирки. Прозрачный раствор сливают с осадка или отбирают пипеткой.

Промывание осадка. Осадок после отделения раствора пропитан им и содержит имевшиеся в растворе компоненты. Для достижения полноты разделения осадок необходимо промыть. Обычно применяют дистиллированную воду. Если осадок способен переходить в коллоидное состояние, его промывают раствором электролита (коагулятора). Достаточно промыть осадок 2–3 раза. Нередко рекомендуется промывать осадок горячей жидкостью.

Для промывания осадка в пробирку добавляют 10–15 капель промывной жидкости, тщательно перемешивают смесь стеклянной палочкой, помещают пробирку в водяную баню. После нагревания в течение 1 мин полученную смесь центрифугируют, центрифугат отделяют.

1.4. Реакции обнаружения катионов

Аналитическая классификация катионов связана с их разделением на аналитические группы при последовательном действии групповыми реагентами. В настоящем руководстве подробно рассматривается кислотно-щелочная схема разделения катионов, поэтому их аналитические реакции целесообразно изучать в соответствии с кислотно-щелочной классификацией (табл. 1.2).

Оглавление

Предисловие	3
Глава 1. Химические методы качественного анализа	5
1.1. Основные положения	5
1.2. Техника выполнения реакций	11
1.3. Аппаратура и методика выполнения основных операций	13
1.4. Реакции обнаружения катионов	14
1.4.1. Первая группа катионов	15
Литий	15
Аммоний	16
Натрий	17
Калий	19
Магний	20
1.4.2. Вторая группа катионов	23
Кальций	23
Стронций	24
Барий	25
1.4.3. Третья группа катионов	27
Серебро	27
Ртуть(I)	29
Свинец	30
Вольфрам	33
1.4.4. Четвертая группа катионов	34
Цинк	34
Алюминий	36
Олово(II)	40
Олово(IV)	41
Ванадий(V)	42
Хром(III)	44
Молибден(VI)	46
1.4.5. Пятая группа катионов	47
Титан	47
Цирконий	49
Сурьма(III, V)	50
Висмут(III)	53
Марганец(II)	55
Железо(II)	56
Железо(III)	57
1.4.6. Шестая группа катионов	58
Кобальт	58
Никель	61
Медь	62
Кадмий	64
Ртуть(II)	65

1.5. Реакции обнаружения анионов	68
1.5.1. Первая группа анионов	68
Борат	68
Карбонат	71
Силикат	72
Фосфат	73
Арсенит и арсенат	74
Сульфат	76
Сульфит	78
Тиосульфат	79
Оксалат	81
Фторид	81
Тартрат	83
Цитрат	84
1.5.2. Вторая группа анионов	84
Сульфид	84
Хлорид	85
Бромид	87
Иодид	88
Иодат	89
Тиоцианат	91
Бензоат	91
Бромат	92
1.5.3. Третья группа анионов	92
Нитрат	92
Нитрит	94
Ацетат	95
Салицилат	97
1.6. Обнаружение органических соединений	97
1.6.1. Спирты	98
1.6.2. Фенолы	100
1.6.3. Альдегиды	101
1.6.4. Кетоны	105
1.6.5. Карбоновые кислоты	107
1.6.6. Амины	108
1.6.7. Аминокислоты	110
1.6.8. Нитросоединения	112
1.6.9. Полигалогенозамещенные алифатические соединения	112
1.6.10. Тиокетоны и меркаптаны	113
Глава 2. Методы разделения	115
2.1. Осаждение	115
2.1.1. Анализ смеси катионов кислотнo-щелочным методом	118
Систематический ход анализа	121
2.1.2. Анализ смеси анионов	127
Систематический ход анализа	130
2.2. Жидкость-жидкостная экстракция	134
2.2.1. Основные понятия. Количественные характеристики. Экстрагенты	134
2.2.2. Схемы экстракционного разделения катионов	139
Работа 1. Смесь катионов Cu(II), Hg(II), Zn, Cd	139

Работа 2. Смесь катионов Cu(II), Hg(II), Co(II), Ni(II), Cd	141
Работа 3. Смесь катионов Cu(II), Zn, Mg, Mn(II), Al	143
Глава 3. Качественный анализ конкретных объектов	146
3.1. Анализ искусственной смеси твердых веществ (солей или оксидов)	146
3.2. Анализ сплавов	150
3.3. Анализ минералов	154
3.4. Анализ руд	157
Глава 4. Выполнение измерений, представление и обработка результатов количественного химического анализа	159
4.1. Измерение аналитического сигнала.	159
4.2. Обработка результатов методами математической статистики	163
Глава 5. Гравиметрические методы.	170
5.1. Основные положения	170
5.2. Техника работы	172
Работа 1. Определение серы в растворимых сульфатах (например, в смеси $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$)	181
Работа 2. Определение бария в водорастворимых веществах (например, в смеси $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$)	183
Работа 3. Определение алюминия	183
Работа 4. Осаждение гидроксида алюминия мочевиной (гомогенное осаждение)	184
Работа 5. Определение железа(III)	184
Работа 6. Определение железа(III) и алюминия при совместном присутствии	185
Работа 7. Определение никеля в стали.	186
Работа 8. Определение магния 8-гидроксихинолином	187
Работа 9. Определение цинка 8-гидроксихинолином.	188
Работа 10. Определение цинка антралиловой кислотой	189
Глава 6. Титриметрические методы	190
6.1. Основные положения	190
6.2. Техника работы	191
6.2.1. Посуда для титрования	191
6.2.2. Растворы, применяемые в титриметрии	195
6.3. Кислотно-основное титрование в водном растворе	197
Работа 1. Стандартизация соляной кислоты по карбонату натрия	197
Работа 2. Стандартизация раствора гидроксида натрия по соляной кислоте	198
Работа 3. Стандартизация раствора гидроксида натрия по щавелевой кислоте	199
Работа 4. Определение аскорбиновой кислоты	199
Работа 5. Определение карбонат- и гидрокарбонат-ионов или карбонат- ионов и щелочи при совместном присутствии	200
Работа 6. Определение фосфорной кислоты	201
Работа 7. Определение соляной и борной кислот при совместном присутствии с двумя индикаторами	202

Работа 8. Определение тетрабората натрия	203
Работа 9. Определение солей аммония формальдегидным методом . . .	204
Работа 10. Определение хлоридов натрия и аммония при совместном присутствии с применением ионного обмена	205
Работа 11. Определение формальдегида в растворе	206
6.4. Комплексометрическое титрование	207
Работа 12. Определение кальция и магния при совместном присутствии	208
Работа 13. Определение меди	210
Работа 14. Определение цинка	210
Работа 15. Определение меди и цинка при совместном присутствии. . .	211
Работа 16. Определение железа	212
Работа 17. Определение железа в рудах	213
Работа 18. Определение алюминия.	214
6.5. Окислительно-восстановительное титрование.	215
6.5.1. Иодометрия	215
Работа 19. Стандартизация раствора тиосульфата по дихромату калия .	215
Работа 20. Определение меди	216
Работа 21. Определение меди в сплавах	217
Работа 22. Определение железа(III) и меди(II) при совместном присутствии	217
Работа 23. Определение мышьяка(III).	218
Работа 24. Определение сахаров	219
6.5.2. Дихроматометрия	220
Работа 25. Определение железа	221
Работа 26. Определение железа в рудах	222
Работа 27. Определение хрома и марганца в сталях	222
6.5.3. Перманганатометрия	225
Работа 28. Стандартизация раствора перманганата калия по оксалату натрия	225
Работа 29. Определение железа	226
Работа 30. Определение пероксида водорода в гидроперите	227
Работа 31. Определение окисляемости водной вытяжки из почвы	227
6.6. Осадительное титрование	228
Работа 32. Определение сульфат-ионов методом бариметрического осадительного титрования.	228
Глава 7. Кинетические методы анализа	230
7.1. Основные положения	230
Работа 1. Определение формальдегида в растворах	231
Работа 2. Определение хрома(VI) в растворах	232
Работа 3. Определение меди(II) в растворах	234
Работа 4. Определение молибдена(VI) в растворах	235
Глава 8. Хроматографические методы анализа	237
8.1. Плоскостная хроматография	237
8.1.1. Бумажная хроматография	238
Работа 1. Разделение и обнаружение катионов методом одномерной бумажной хроматографии	240
Работа 2. Разделение и идентификация фенолов	242
Работа 3. Разделение и обнаружение катионов методом радиальной хроматографии	243
Работа 4. Разделение и идентификация аминокислот	245

8.1.2. Тонкослойная хроматография	246
Работа 5. Разделение и обнаружение катионов Hg(II), Cd, Bi(III), Pb(II), Cu(II) методом одномерной восходящей ТСХ	248
Работа 6. Разделение галогенидов методом одномерной восходящей ТСХ	249
Работа 7. Контроль качества аспирина методом ТСХ	249
Работа 8. Разделение и идентификация кверцетина и рутина методом тонкослойной хроматографии	251
Работа 9. Разделение и идентификация аминокислот методом тонкослойной хроматографии	251
Работа 10. Разделение и идентификация глицерина, этиленгликоля и 1,2-пропиленгликоля	254
Работа 11. Разделение смеси метилового оранжевого, ксиленолового оранжевого, родамина С и родамина Ж методом ТСХ с видеоденситометром	254
Работа 12. Разделение смеси метиленового синего, тимолового синего и бромфенолового синего методом ТСХ	255
8.2. Колоночная хроматография	256
8.2.1. Хроматографические параметры	257
8.2.2. Газовая хроматография	260
Работа 13. Качественный и количественный анализ смеси паров алифатических спиртов	262
Работа 14. Качественный и количественный анализ смеси углеводов	264
Работа 15. Разделение смеси бензола и хлорбензола и их определение в смеси методом внутреннего стандарта.	266
Работа 16. Определение примесей спиртов и эфиров в этиловом спирте	267
8.2.3. Жидкостная хроматография	269
8.2.3.1. Адсорбционная ВЭЖХ	270
Работа 17. Разделение и определение нитроанилинов методом нормально-фазовой хроматографии	270
Работа 18. Определение бензола, нафталина и антрацена в их смеси методом обращенно-фазовой ВЭЖХ	271
Работа 19. Разделение и определение фенолов обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией	273
8.2.3.2. Ионообменная хроматография	274
Работа 20. Отделение анионов от катионов с помощью катионообменников	276
Работа 21. Отделение алюминия от железа(III), меди(II) и цинка методом анионообменной хроматографии	277
8.2.3.3. Ионная хроматография	278
Работа 22. Определение неорганических анионов в воде методом двухколоночной ионной хроматографии	279
Работа 23. Определение неорганических анионов в воде методом одноколоночной ионной хроматографии	281
Глава 9. Электрохимические методы анализа	283
9.1. Потенциометрические методы	283
9.1.1. Прямая потенциметрия (ионометрия)	284
Работа 1. Определение pH раствора с использованием стеклянного электрода.	285
Работа 2. Определение фторида в водах с использованием фторид-селективного электрода	286
Работа 3. Определение нитрата методом добавок	288
Работа 4. Определение активности ионов натрия.	290

9.1.2. Потенциометрическое титрование	291
9.1.2.1. Кислотно-основное титрование	294
Работа 5. Определение фосфорной кислоты в растворе	294
Работа 6. Определение соляной и уксусной кислот в растворе при их совместном присутствии	295
Работа 7. Определение соляной и борной кислот в растворе при их совместном присутствии	296
9.1.2.2. Окислительно-восстановительное титрование.	297
Работа 8. Определение кобальта(II) в растворе	297
Работа 9. Определение марганца(II) в растворе	298
Работа 10. Определение марганца, хрома и ванадия в растворе.	299
9.1.2.3. Осадительное титрование	300
Работа 11. Определение иодида и хлорида в растворе при совместном присутствии	300
Работа 12. Определение свинца(II) в растворе.	302
9.1.2.4. Комплексонометрическое титрование.	303
Работа 13. Определение железа(III) в растворе	303
9.2. Кулонометрические методы	304
Работа 14. Кулонометрическое титрование соляной кислоты с потенциометрической (рН-метрической) индикацией конечной точки титрования	306
Работа 15. Кулонометрическое титрование тиосульфата с визуальным обнаружением конечной точки титрования	308
Работа 16. Кулонометрическое титрование тиосульфата с биамперометрическим обнаружением конечной точки титрования	309
Работа 17. Кулонометрическое титрование тиосульфата с бипотенциометрическим обнаружением конечной точки титрования	310
9.3. Вольтамперометрические методы	312
9.3.1. Характеристики классической полярограммы	312
9.3.2. Характеристики циклической вольтамперограммы	315
9.3.3. Характеристики переменноточковой полярограммы	315
Работа 18. Вольтамперометрическое определение гексацианоферрата(II) с использованием печатных (планарных) электродов (screen-printed electrodes).	316
Работа 19. Идентификация и определение ионов тяжелых металлов методом анодной инверсионной вольтамперометрии	319
9.3.4. Вольтамперометрия органических соединений.	321
Работа 20. Вольтамперометрическое определение тирозина на графитовом электроде	322
9.3.5. Амперометрическое титрование	323
Работа 21. Амперометрическое титрование цинка раствором $K_4Fe(CN)_6$	324
Работа 22. Амперометрическое титрование дихромата раствором гидрохинона	326
Работа 23. Амперометрическое титрование никеля(II) раствором ЭДТА	327
9.4. Кондуктометрические методы	328
Работа 24. Кондуктометрическое титрование смеси соляной и уксусной кислот.	330
Глава 10. Оптические спектроскопические методы анализа	332
10.1. Основы аналитической оптической спектроскопии	332
10.2. Приборы для оптического спектрального анализа	338

10.3. Атомная спектроскопия в УФ и видимой областях	342
10.3.1. Основные положения	342
10.3.2. Общие указания к практическим работам по атомной спектрометрии и мерам безопасности	346
10.3.3. Визуальный атомно-эмиссионный метод анализа	347
Работа 1. Наблюдение и изучение дугового спектра железа	348
Работа 2. Обнаружение легирующих добавок в стали	350
Работа 3. Полуколичественное определение хрома и марганца в стали	350
10.3.4. Атомно-эмиссионный спектрометрический метод анализа	351
Работа 4. Количественный анализ стали	351
10.3.5. Атомно-эмиссионный метод фотометрии пламени	358
Работа 5. Определение натрия и калия при совместном присутствии методом градуировочного графика.	358
Работа 6. Определение натрия и калия при совместном присутствии методом ограничивающих растворов	359
Работа 7. Определение натрия и лития при совместном присутствии методом ограничивающих растворов	360
Работа 8. Определение калия и стронция при совместном присутствии методами градуировочного графика и ограничивающих растворов	361
Работа 9. Изучение взаимного влияния натрия и кальция на их определение при совместном присутствии	362
Работа 10. Определение калия и натрия в пробах водопроводной или речной воды методом добавок	363
10.3.6. Атомно-абсорбционный метод анализа	364
Работа 11. Определение меди и цинка в природной воде	364
Работа 12. Определение железа в меди при совместном присутствии	366
Работа 13. Определение магния в присутствии фосфат-ионов	367
Работа 14. Определение свинца и никеля в медно-цинковых сплавах.	369
10.4. Абсорбционная молекулярная спектроскопия (фотометрические методы анализа) в УФ и видимой области	370
10.4.1. Законы поглощения электромагнитного излучения	371
10.4.2. Способы и оптимизация условий определения веществ фотометрическим методом	374
10.4.3. Дифференциальные фотометрические методы	378
10.4.4. Исследование кислотно-основных равновесий	380
10.4.5. Анализ двухкомпонентных смесей	383
10.4.6. Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом	386
Работа 15. Определение никеля в виде комплекса с диметилглиоксимом в присутствии окислителей	387
Работа 16. Определение железа(III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой.	388
Работа 17. Определение фосфора в виде фосфорномолибденовой сини	390
Работа 18. Определение марганца в виде комплекса с формальдоксимом	391
Работа 19. Определение титана в виде пероксидного комплекса	392
Работа 20. Определение хрома в виде комплекса с дифенилкарбазоном	392
10.4.7. Определение больших количеств веществ методом дифференциальной абсорбционной спектроскопии	394
Работа 21. Определение меди в медных сплавах в виде аммиачного комплекса	395
Работа 22. Определение меди в медных сплавах в виде аквакомплексов	396

Работа 23. Определение никеля в растворе его соли в виде аквакомплексов	397
Работа 24. Определение больших количеств марганца в виде перманганат-иона.	397
10.4.8. Анализ двухкомпонентных смесей без предварительного разделения	398
Работа 25. Спектрофотометрический анализ двухкомпонентной смеси: метиловый фиолетовый — бриллиантовый зеленый	398
Работа 26. Спектрофотометрический анализ двухкомпонентной смеси: 3-нитрофенол — 4-нитрофенол	401
Работа 27. Спектрофотометрическое определение папаверина гидрохлорида и дибазола в смеси способом Фирордта	403
Работа 28. Спектрофотометрическое определение равновесных концентраций сопряженных кислотно-основных форм метилового оранжевого в растворе	404
Работа 29. Определение аналитической концентрации метилового оранжевого в растворах различной кислотности.	406
10.4.9. Определение констант диссоциации органических кислот	407
Работа 30. Определение константы кислотной диссоциации тимолового синего (тимолсульфоталеина)	409
Работа 31. Определение константы кислотной диссоциации фенолового красного (фенолсульфоталеина)	410
Работа 32. Определение константы кислотной диссоциации бромкрезолового синего (тетрабром- <i>m</i> -крезолсульфоталеина)	411
10.5. Люминесцентный метод анализа	411
10.5.1. Основные характеристики и законы молекулярной фотолюминесценции	413
10.5.2. Интенсивность люминесценции и концентрация люминофора	417
10.5.3. Тушение люминесценции.	418
Работа 33. Оптимизация условий флуориметрического определения веществ на примере родамина 6Ж	420
Работа 34. Флуориметрическое определение циркония в виде комплекса с морином	423
Работа 35. Флуориметрическое определение бора в виде комплекса с бензоином	424
Глава 11. Рентгенофлуоресцентный метод анализа	427
11.1. Основные положения	427
11.2. Качественный анализ	428
Номенклатура рентгеновских линий	428
Идентификация рентгеновских линий	429
11.3. Количественный анализ.	431
Градуировка спектрометра.	432
Проведение измерений. Обработка результатов	433
Работа 1. Качественный и полуквантитативный анализ почв.	434
Работа 2. Количественный анализ металлических сплавов	436
Работа 3. Определение хлорорганических соединений в нефти	438
Работа 4. Определение серы в автомобильном топливе	441
Работа 5. Определение свинца в бензине.	443
Приложение	446
Реактивы и растворы для качественного анализа	446