



Лекці 1

Тема. Предмет аналітичної хімії, мета і завдання

Мета. Ознайомитися із основними завданнями аналітичної хімії та способами класифікації методів хімічного аналізу.

План.

1. Вступ.
2. Класифікація методів аналізу.
3. Способи виконання аналітичних реакцій.
4. Чутливість та специфічність аналітичних реакцій

Підготувала:
доцент кафедри хімії, к.т.н. Хацевич О.М.





Література для дисципліни «Аналітична хімія»

1. Луцевич Д.Д. Аналітична хімія: підручник / Мороз А.С., Грибальська О.В.//– К: Медицина, 2009. – 416 с.
2. Аналітична хімія / В.В. Болотов, А.Н. Гайдукевич, Е.Н. Свечникова та ін.; Під ред. В.В. Болотова. – Харків: вид-во НФАУ «Золотые страницы», 2004. – 456 с.
3. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія. – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, – 2001 – 298 с.
4. Дорохова Є.М., Прохорова Г.В. Задачі та запитання з аналітичної хімії: Навч. посібник. – К.: ВПЦ «Київський університет», 2001. - 282 с.
5. Сегеда А.С. Аналітична хімія. Кількісний аналіз. – Київ: Фітосоціоцентр, 2006. - 280 с.
6. Сегеда А.С. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз. – Київ:ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. - 544 с.
7. Методичні вказівки до лабораторних робіт з аналітичної хімії / Хацевич О.М., Федорченко С.В., Стецьків А.О. - Івано-Франківськ: Територія А, 2014. – 190 с.
8. Базель Я.Р., Кормош Ж.О., Воронич О.Г. Практикум з аналітичної хімії. Ч.1. - Луцьк, 2006.
9. Практичний курс аналітичної хімії / Я.Р. Базель, О.Г. Воронич, Ж.О. Кормош– Луцьк: Ред.-вид. відд. «Вежа» Волин. Держ. Ун-ту ім. Лесі Українки, 2004. – Ч.1. - 260 с.
10. Методичні вказівки до самостійної роботи з аналітичної хімії / Хацевич О.М., Федорченко С.В. - Івано-Франківськ: Територія А, 2016. – 185 с.



Вступ

Аналітична хімія – не просто дисципліна, що накопичує і систематизує знання; а наука має величезне практичне значення в житті суспільства. Вона відшукує і створює засоби для хімічного аналізу та забезпечує його здійснення.

- ✓ Без ефективних хімічних аналізів неможливе функціонування основних галузей народного господарства, неможливий розвиток багатьох суміжних галузей знань.
- ✓ Для кваліфікованого проведення якісного та кількісного аналізу потрібно вивчити окремі реакції іонів, вміти теоретично обґрунтувати їх, навчитися виконувати хімічні реакції.

Велике значення в теорії та практиці хімічного аналізу має

- періодична система і періодичний закон хімічних елементів;
- закон діючих мас, який використовується у розрахунках рівноваги і дозволяє оцінити перебіг реакції та вибрати умови для керування напрямком реакції;
- поняття про розчини, сильні і слабкі електроліти, їх концентрації, поняття коефіцієнту активності, йонної сили розчину.

При проведенні аналізу речовини невідомого складу необхідно враховувати те, що напрямок і повнота перебігу хімічних реакцій у розчинах залежить від умов, при яких вони здійснюються.

Цими умовами є: **концентрація реагуючих речовин, температура, рН розчину, наявність каталізаторів, час та інші.** При виконанні хімічної реакції потрібно дотримуватися необхідних умов для її проведення.



Класифікація методів аналізу

Аналіз – це процес одержання дослідним шляхом даних про якісний і кількісний склад об'єкта, як системи дослідження, тобто речовини, хімічної сполуки, суміші речовин чи хімічних сполук.

Аналіз є: *повний або частковий, елементний, функціональний, фазовий тощо.*

В аналітичній хімії розрізняють: **якісний та кількісний аналізи.**

Якісний аналіз дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які йони, функціональні групи або молекули входять до її складу. При дослідженні невідомих речовин якісний аналіз завжди передує кількісному.

В залежності від складу досліджуваного об'єкту розрізняють:

- аналіз неорганічних речовин, який включає знаходження катіонів та аніонів;
- –аналіз органічних речовин, який включає:
 - ✓ елементний аналіз – знаходження і визначення хімічних елементів;
 - ✓ функціональний аналіз – визначення функціональних груп, які містять декілька хімічних елементів і мають певні властивості;
 - ✓ молекулярний аналіз – знаходження окремих хімічних сполук.

Завданням кількісного аналізу є визначення того, скільки певного компонента міститься в аналізованій пробі.

Розвиток науки і техніки вимагає впровадження швидких та точних методів аналізу. В зв'язку з цим методи аналітичної хімії безперервно удосконалюються. В даний час широке застосування знаходять хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.



Класифікація методів аналізу

- ❑ **Хімічні методи** ґрунтуються на проведенні хімічних реакцій об'єкту аналізу з певними реактивами і спостереженні за зовнішніми проявами перебігу цих реакцій (наприклад, утворення осадів, зміна забарвлення розчинів, виділення газу тощо). До хімічних методів належать: *ваговий, титриметричний і газовий.*
- ❑ **Фізико-хімічні методи аналізу** передбачають використання хімічних реакцій, перебіг яких супроводжується зміною фізичних властивостей аналізованої системи, наприклад, її кольору, інтенсивності забарвлення, величини теплової або електричної провідності, прозорості, флуоресценції тощо. До них належать: *електрохімічні, оптичні, хроматографічні.*
- ❑ **Фізичні методи** ґрунтуються на вимірюванні фізичних параметрів (оптичні, електричні, магнітні, теплові властивості) об'єкту аналізу, які залежать від його якісного чи кількісного складу. До них належать такі методи: *спектральний, люмінесцентний, рентгеноструктурний, мас-спектрометричний, ЯМР, ПРМ.* Використання цих методів можливе тільки у спеціалізованих лабораторіях, оскільки вимагає складного і дорогого обладнання.

Фізичні методи ґрунтуються на вимірюванні певного фізичного параметра системи, який залежить від вмісту компонента. Наприклад, у спектральному якісному аналізі використовують спектри випромінювання, бо кожний хімічний елемент має характерний для нього спектр випромінювання. За спектром випромінювання інертний хімічний елемент гелій був відкритий спочатку на Сонці, а потім знайдений на Землі. У люмінесцентному якісному аналізі використовують спектри люмінесцентного випромінювання, які характерні для індивідуальної речовини.



Класифікація хімічних методів аналізу

При хімічних методах якісного аналізу використовують **якісні аналітичні реакції**. За допомогою таких реакцій потрібний хімічний елемент чи функціональну групу переводять у сполуку, яка має ряд характерних властивостей: колір, запах, агрегатний стан.

- ▶ Речовина, яка використовується для проведення якісної аналітичної реакції, є **реагентом або реактивом**.
- ▶ Хімічні методи характеризуються високою селективністю, простотою виконання, надійністю, але чутливість їх не дуже висока: 10^{-5} – 10^{-6} моль/л. В тих випадках, коли потрібна вища чутливість, використовують фізико-хімічні або фізичні методи аналізу.
- ❑ При **макроаналізі** використовують 0,5 – 1,0 г речовини. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах, осадки відділяють фільтруванням через фільтри, наприклад паперові.
- ❑ При **мікроаналізі** використовують, як правило, від 0,01 до 0,001 г речовини, реакції виконують крапельним або мікрокристалоскопічним методом.
- ❑ **Напівмікроаналіз** займає проміжне місце між макрометодами та мікрометодами. Для аналізу звичайно використовують від 0,01 до 0,1 г сухої речовини. Аналітичні реакції звичайно проводять у конусних пробірках, дозування розчину здійснюється за допомогою крапельниці. Розділення твердої та рідкої фази проводять за допомогою центрифуги.

Метод	Кількість аналізованої речовини, мг	Об'єм розчину, мл
Макроаналіз	100 - 1000	10 - 100
Напівмікроаналіз	10 - 100	1 - 10
Мікроаналіз	1 - 10	0,1 - 1
Ультрамикроаналіз	0,001 - 0,01	0,01 - 0,1



Способи виконання аналітичних реакцій

Аналітичні реакції виконують **«сухим» та «мокрим» способами**. У першому випадку пробу, яку аналізують та реагент беруть у твердому стані та нагрівають до високої температури.

До **«сухих»** реакцій відносяться:

1. Реакція забарвлення полум'я. Леткі солі деяких металів на платиновій дротині вносять у ту частину полум'я пальника, яка не світиться, і спостерігають забарвлення полум'я в характерний колір.
2. Реакція утворення “перлів” бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ або гідрофосфату амонію натрію $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Невелику кількість однієї з цих солей сплавляють у вушку платинової дротини до утворення склоподібної маси, яка дещо нагадує перлину. Потім на неї наносять декілька крупинок речовини, яку аналізують, і знову вносять в полум'я пальника. За зміною забарвлення “перлини” роблять висновок про наявність відповідних хімічних елементів.
3. Реакції сплавлення з сухими речовинами: (Na_2CO_3 ; KClO_3 ; KNO_3) з одержанням специфічно забарвлених продуктів.

Реакції, які виконані «сухим» способом носять допоміжний характер, використовуються для попередніх випробувань.

Основними в якісному аналізі є реакції, які виконані **“мокрим”** способом (у розчині), що повинні супроводжуватися зовнішнім ефектом: зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу тощо.



Способи виконання аналітичних реакцій

1. Виконання реакцій в пробірці. В пробірку поміщають 2-3 краплі досліджуваного розчину і створюють необхідне рН середовища. Якщо реакція вимагає нагрівання, то пробірку ставлять на водяну баню. Після цього по краплинах додають реагент, перемішуючи розчин скляною паличкою. Спостерігають аналітичний сигнал (утворення осаду, зміна кольору розчину, виділення газу і т.д.). Якщо реакція проводиться з метою розділення іонів, то беруть дещо більше досліджуваного розчину (приблизно 0,5 мл) і додають по краплях потрібний реагент. Після відстоювання осаду до прозорого розчину додають ще 1-2 краплі реагенту (обережно по стінках пробірки, щоб не скаламутити розчин). Це робиться з метою перевірки повноти осадження. Якщо осад припиняє утворюватися (відсутнє скаламучування розчину), то вважається, що повнота осадження досягнута. Якщо ж з'являється каламуть, додають ще декілька крапель реагенту і після центрифугування знову перевіряють на повноту осадження.

2. Мікрокристалоскопічні реакції. Для виявлення багатьох іонів (катіонів та аніонів) використовують реакції, в результаті яких утворюються сполуки, що мають характерну форму кристалів. На чисте предметне скло поміщають краплю досліджуваного розчину. Поруч наносять краплю реагенту і сполучають краплі скляною паличкою. Місце з'єднання крапель на склі розглядають через мікроскоп, спостерігаючи за формою кристалів. Якщо кристали не утворилися, тоді слід почекати 2-3 хвилини. У випадку, якщо і при цьому кристали не утворилися, тоді необхідно провести концентрування розчину. Для цього на чисте предметне скло знову наносять краплю досліджуваного розчину, кладуть скло над водяною банею і нагрівають його до того часу, поки по периметру краплі не з'явиться кільце кристалів сухої речовини. Після охолодження скла до сухого залишку додають краплю реагенту, перемішують чистою паличкою і знову розглядають предметне скло під мікроскопом.

За формою і кольором утворених кристалів роблять висновок про присутність або відсутність йона, що виявляють.

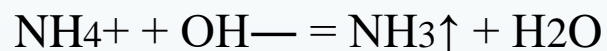
При роботі з мікроскопом слідкують за тим, щоб поле зору було добре освітлене. Завжди необхідно розглядати кристали з використанням слабких збільшень, а потім, якщо це необхідно, переходити до сильніших.

3. Краплинний аналіз був запроваджений в практику аналітичної хімії Н.А. Танаєвим і широко використовується в багатьох лабораторіях. В крапельному аналізі реакції відбуваються між краплями розчинів і виконують їх на фільтрувальному папері чи на фарфорових пластинках. Важливими перевагами цього методу є швидкість і простота виконання реакцій, мала витрата реактивів, підвищення чутливості реакцій.



Чутливість та специфічність аналітичних реакцій

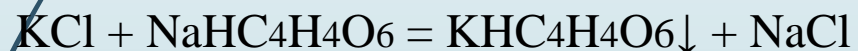
Специфічною є така реакція, за допомогою якої можна визначити наявність певного йона у присутності інших йонів. Прикладом специфічної реакції є відкриття йонів NH_4^+ дією розчину гідроксиду при нагріванні:



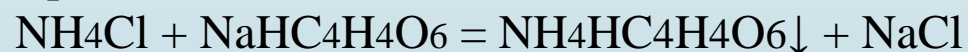
Якщо в аналізованій пробі є йони амонію, то при нагріванні виділяється газоподібний амоніак, який легко можна визначити за запахом або за зміною кольору червоного лакмусового папірця. Ця реакція специфічна, їй не заважають ніякі інші йони.

Специфічних реакцій в якісному аналізі відомо небагато, тому використовують реакції, які можна проводити лише тоді, коли в аналізованому розчині відсутні йони, що заважають проведенню процесу.

Селективною називають реакцію, для проведення якої потрібно спочатку видалити з розчину певні йони, які заважають проведенню потрібної якісної реакції. Наприклад, якісна реакція на йони K^+ – це взаємодія з розчином натрій гідрогентартрату $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:



Якщо в аналізованій пробі є йони калію, то утворюється білий осад калій гідрогентартрату. Але такий ефект дають також йони NH_4^+ :



Чутливість реакції має велике значення при виконанні аналітичних досліджень. Адже, чим меншу кількість речовини можна виявити певною реакцією, тим вона чутливіша. Тому при виборі реакцій для виявлення різних іонів треба знати кількісну характеристику чутливості реакцій. Кількісними характеристиками чутливості реакції є *відкривний мінімум, межа визначення і граничне розведення*.

Чутливість реакцій

Найменша кількість речовини або йонів, яку можна виявити за допомогою тієї або іншої реакції в певних умовах, називається **відкривним мінімумом** (мінімум, що відкривається). Ця величина дуже мала, її виражають у мікрограмах, тобто в мільйонних частинах грама, позначають грецькою літерою γ (гамма); $1\gamma = 0,000001 \text{ г} = 10^{-6}\text{г}$.

За пропозицією термінологічної комісії ІЮПАК (міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії) для характеристики найменшого вмісту, який можна визначити за даною методикою, рекомендує використовувати термін – **межа визначення**. Таким чином,

межа визначення – найменший вміст компонента, при якому даною методикою визначають присутність визначуваного компонента із заданою довірчою ймовірністю 0,9.

Наприклад, $\text{Стін } 0,9 = 0,01 \text{ мкг}$, означає, що даним методом визначають 0,01 мкг речовини з довірчою ймовірністю 0,9.

Довірчу ймовірність позначають «р», тоді у загальному вигляді межу визначення треба позначати так: $\text{Стін } p$.

Найменша концентрація іонів або речовини, при якій можна їх виявити за даною реакцією, називається **граничною концентрацією**. В аналітичній практиці використовують величину, обернену граничній концентрації, яка називається "**граничне розведення**". Кількісно граничне розведення (h) виражається співвідношенням:

$$h = \frac{1}{V(p - n_{\text{ну}})},$$

де V – об'єм максимально розведеного розчину (у мл), що містить 1г речовини або іонів, які треба відкрити.

Чутливість реакцій значною мірою залежить від умов їх проведення (рН розчину, нагрівання чи охолодження, додавання неводних розчинників, сторонніх домішок).





Способи проведення якісного аналізу

- ❑ *дробовий аналіз;*
- ❑ *систематичний аналіз.*

Дробний аналіз використовують для виявлення потрібних йонів у присутності інших йонів. Специфічних реакцій, які дозволяють виявити певний йон у присутності будь-яких інших йонів, відомо небагато, тому при дробному аналізі багато якісних реакцій проводять після попередньої обробки аналізованої проби реагентами, що осаджують або маскують компоненти, які заважають проведенню визначення.

Аналітичні реакції у дробному аналізі називають **дробними реакціями**.

При виборі та проведенні дробних реакцій необхідно:

- підібрати найбільш специфічну реакцію виявлення йону, що аналізується;
- з'ясувати за літературними даними або експериментально, які катіони, аніони, інші сполуки заважають проведенню вибраної реакції;
- визначити присутність в аналізованій пробі йонів, що заважають проведенню вибраної реакції;
- підібрати, використовуючи довідникові дані, реагент, який усуває, маскує такі йони та не вступає в реакцію з аналізованими йонами.

Проте **більшість реактивів є груповими**, тобто дають змогу виявити певну групу близьких за хімічними властивостями йонів, тому на практиці звичайно застосовують систематичний хід аналізу.

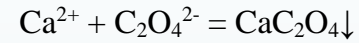
Суть систематичного аналізу полягає в тому, що суміш йонів за допомогою групових реактивів попередньо розділяють на окремі аналітичні групи. А потім з аналітичної групи у певній послідовності відділяють кожен йон і відкривають його за допомогою характерної для нього аналітичної реакції. Груповий реагент повинен кількісно осаджувати йони відповідної аналітичної групи, а надлишок групового реагенту не повинен заважати визначенню йонів, які залишилися в розчині. Одержаний осад має бути розчинним у кислотах або інших реагентах, для визначення йонів осаду.

Існує кілька класифікацій катіонів та аніонів на аналітичні групи.

- **Кислотно-основний метод** аналізу ґрунтується на неоднаковій розчинності у воді хлоридів і сульфатів металів, а також на відмінностях у властивостях їх гідроксидів.
- В основі **амонійно-фосфатної класифікації** лежить різна розчинність фосфатів металів у воді, розчинах сильних і слабких кислот, лугів і водному розчині амоніаку.
- **Сульфідна класифікація** ґрунтується на різній розчинності у воді карбонатів і сульфідів металів.

Приклад

Як приклад розглянемо проведення дробної реакції виявлення Ca^{2+} , використовуючи найпоширенішу реакцію виявлення з оксалатом амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:



У пробі присутні іони Fe^{2+} і Ba^{2+} , які також утворюють нерозчинні у воді оксалати. З літературних даних відомо, що проведенню реакції з оксалатами заважають більшість іонів d -елементів, а також решта s^2 -елементів (Sr^{2+} , Ba^{2+}). Fe^{2+} можна видалити дією амоніаку у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (ДР= $7,9 \cdot 10^{-16}$). За цих умов іони Ca^{2+} осаджуватись не будуть, бо $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильна основа, яка достатньо розчинна у воді. В присутності оксалатів Fe^{2+} практично цілком перейде в осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а Ca^{2+} вступить у реакцію з $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Для видалення Ba^{2+} доцільно використати сульфати, з огляду на те, що CaSO_4 значно розчинний у воді. Отже техніка виконання дробної реакції визначення іонів Ca^{2+} така: до випробуваного розчину додають розчин амоніаку (до рН 8 – 9) і розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Утворюються осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і BaSO_4 , які відфільтровують. У фільтрат додають $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Поява білого осаду CaC_2O_4 свідчить про присутність іонів Ca^{2+} .



Дякую за увагу!