Физико-химические методы анализа веществ

Введение

В практической деятельности часто возникает необходимость идентификации (обнаружения) того или иного вещества, а также количественной оценки (измерения) его содержания.

Химическая идентификация (качественный анализ) и измерения (количественный) анализ являются предметом специальной химической науки – аналитической химии.

1. Качественный анализ

Качественный анализ может использоваться для идентификации в исследуемом объекте атомов (элементарный анализ), молекул (молекулярный анализ), простых или сложных веществ (вещественный анализ), фаз гетерогенной системы (фазовый анализ). Задача качественного неорганического анализа обычно сводится к обнаружению катионов и анионов, присутствующих в аналитической пробе. Качественный анализ необходим для обоснования выбора метода количественного анализа того или иного материала или способа разделения веществ по аналитическому сигналу.

Аналитическими являются те реакции, которые сопровождаются каким-нибудь внешним эффектом, позволяющим установить, что химический процесс связан с выпадением или растворением осадка, изменением окраски анализируемого раствора, выделением газообразных веществ.

В аналитической работе используют химические реакции, протекающие достаточно быстро и полно. Выбирая реакции для химического анализа, руководствуются законом действующих масс и представлениями о химическом равновесии в растворах.

Выполняя аналитическую реакцию, соблюдают условия, которые определяются свойствами определяемого продукта. Анализируемое вещество должно быть устойчиво в среде, в которой ведется определение и температуре. Реакция должна быть чувствительной по отношению к определяемому веществу (определение вещества даже при очень малой его концентрации). Порог чувствительности реакций характеризуют количественно при помощи обнаруживаемого минимума.

Обнаруживаемый минимум – это наименьшее количество вещества, которое удается обнаружить с помощью данной реакции (при соблюдении необходимых условий) [миллионные доли грамма – микрограммы, 1мкг=10-6г]. В качественном анализе применяют только те реакции, обнаруживаемый минимум которых не превышает 50 мкг.

Помимо чувствительности большое значение имеют селективность реакции. Селективные или избирательные, реакции, дают схожий внешний эффект с несколькими ионами. Например, оксалат аммония образует белый осадок с катионами Ca2+, Sr2+, Ba2+ и др. Чем меньше таких ионов, тем более выражена избирательность (селективность) реакции. Специфической называют такую реакцию, которая позволяет обнаружить ион (вещество) в присутствии других ионов (веществ). Например, специфична реакция обнаружения иона аммония действием щелочи при нагревании, так как в этих условиях аммиак может выделяться только из солей аммония:

NH4Cl + NaOH = NH3↑ + H2O + NaCl

Обнаружение ионов с помощью специфических и селективных реакций в отдельных порциях анализируемого раствора, производимое в любой последовательности, называют дробным анализом. Для этого групповой реагент ступенчато приливают к анализируемому раствору, первыми выпадают в осадок соединения с наименьшими значениями ПР.

2. Качественное определение ионов неорганических веществ

Методы качественного анализа базируются на ионных реакциях, которые позволяют идентифицировать элементы в форме тех или иных ионов. В ходе реакций образуются труднорастворимые соединения, окрашенные комплексные соединения, происходит окисление или восстановление с изменением цвета раствора.

Для идентификации с помощью образования труднорастворимых соединений используют как групповые, так и индивидуальные осадители. Групповыми осадителями для ионов Ag+, Pb2+, Hg2+ служит NaCl; для катионов Ca2+, Sr2+, Ba2+ - (NH4)2CO3, для ионов Al3+, Cr3+, Fe3+, Fe2+, Mn2+, Co2+, Ni2+, Zn2+ - (NH4)2S.

Имеется много органических и неорганических реагентов, образующих осадки или окрашенные комплексные соединения с катионами (табл. 1).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реагент | Формула | Катион | Продукт реакции |
| Ализарин  Бензидин  Гексагидроксостибиат калия  Гексанитрокобальтат натрия  Гексацианоферат (II) калия  α-Диметилглиоксим  Дипикриламин  Дитизон в хролоформе  Дихромат калия  Магнезон ИРЕА  Мурексид  Родамин Б  Хромоген черный | C14H6O2(OH)2  C12H8(NH2)2  K[Sb(OH)6]  Na3Co(NO2)6  K4[Fe(CN)6]  С4N2H8O2  [C6H2(NO2)3]2NH  C13H12N4S  K2Cr2O7  C16H10O5N2SClNa  C8H6N6O6  C24H21O3N2Cl  C20H13O7N3S | Al3+  Cr6+, Mn7+  Na+  K+  Fe3+  Cu2+  Ni2+, Fe2+, Pb2+  K+  Zn2+  Ca2+  Mg2+  Ca2+  Sr2+, Ba2+  [SbCl6]-  Mg2+ | Ярко-красный осадок  Соединение синего цвета  Белый осадок  Желтый осадок  Темно-синий осадок  Красно-бурый осадок  Ярко-красный осадок  Оранжево-красный осадок  Малиново-красный раствор  Оранжевый осадок  Ярко-красный раствор  Красный раствор  Фиолетовый раствор  Синий раствор  Вино-красный раствор |

Летучие соединения металлов окрашивают пламя горелки в тот или иной цвет. Поэтому, если внести изучаемое вещество на платиновой или нихромовой проволоке в бесцветное пламя горелки, то происходит окрашивание пламени в присутствии в веществе тех или иных элементов, например, в цвета: ярко-желтый (натрий), фиолетовый (калий), кирпично-красный (кальций), карминово-красный (стронций), желто-зеленый (медь, бор), бледно-голубой (свинец, мышьяк).

Анионы обычно классифицируют по растворимости солей, либо по окислительно-восстановительным свойствам. Так многие анионы (SO42-, SO32-, CO32-, SiO32-, F-, PO43-, CrO42- и др.) имеют групповой реагент BaCl2 в нейтральной или слабо кислой среде, так как соли бария и этих анионов мало растворимы в воде. Групповым реагентом в растворе HNO3 на ионы Cl-, Br-, I-, SCN-, S2-, ClO-, [Fe(CN)6]4- и др. служит AgNO3. Как и для катионов, имеются реагенты на те или иные анионы (табл. 2).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Реагент | Формула | Ион | Продукт реакции |
| Антипирин 5-%-ный в H2SO4  Дифениламин в H2SO4  Паромолибдат аммония в HNO3  Родоизонат бария | C6H5С3HON2(CH3)2  (C6H5)2NH  (NH4)6Mo7O24·4H2O | NO2-, NO3-  NO3-  PO43-  PO43- | Ярко-зеленый раствор  Ярко-красный раствор  Темно-синий раствор  Обесцвечивание раствора |

Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам приведена в таблице 3.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Групповой реагент | Анионы | Групповой признак |
| KMnO4 + H2SO4 + I2,  крахмал + H2SO4  KI + H2SO4 + крахмал  MnCl2 + HCl(конц.) | Восстановители  Cl-, Br-, I-, SCN-, C2O42-, S2-, SO32-, NO2-  S2-, SO32-, S2O32-  Окислители  CrO42-, MnO4-, ClO-, ClO3-, NO2-, BrO3-  NO3-, CrO42-, NO2-, ClO3-, [Fe(CN)6]3-, ClO-, MnO4-  Инертные  SO42-, CO32-, SiO32-, F-, PO43-, BO2- | Обесцвечивание раствора  Обесцвечивание раствора  Окрашивание раствора  Окрашивание раствора |

Химическая идентификация вещества базируется в основном на реакциях осаждения, комплексообразования, окисления и восстановления, нейтрализации, при которых происходит выпадение окрашенного осадка, изменение цвета раствора или выделение газообразных веществ.

3. Количественный анализ

Определение содержания (концентрации, массы и т.п.) компонентов в анализируемом веществе называется количественным анализам. При количественном анализе измеряют интенсивность аналитического сигнала, т.е. находят численное значение оптической плотности раствора, расхода раствора на титрование, массы прокаленного осадка и т.п. По результатам количественного измерения сигнала рассчитывают содержание определенного компонента в пробе. Результаты определений обычно выражают в массовых долях, %.

Количественный анализ проводят в определенной последовательности, в которую входит отбор и подготовка проб, проведения анализа, обработка и расчет результатов анализа.

4. Классификация методов количественного анализа

Все методы количественного анализа можно разделить на две большие группы: химические и инструментальные. Это разделение условно, так как многие инструментальные методы основаны на использовании химических законов и свойств веществ. Обычно количественные методы анализа классифицируют по измеряемым физическим или химическим свойствам.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Измеряемая величина (свойство) | Название метода | Масса вещества, доступная измерению |
| Масса  Объем  Плотность  Поглощение или испускание инфракрасных лучей  Колебания молекул  Поглощение или испускание видимых ультрафиолетовых и рентгеновских лучей.  Колебания атомов.  Рассеяние света  Диффузионный ток на электроде  Электродный потенциал  Количество электричества  Электрическая проводимость  Радиоактивность  Скорость реакции  Тепловой эффект реакции  Вязкость  Поверхностное натяжение  Понижение температуры замерзания  Повышение температуры кипения | Гравиметрический  Масс-спектрометрический  Титриметрический  Газоволюметрический  Денсиметрический  Инфракрасная спектроскопия  Комбинационное рассеяние  Спектральный и рентгеноспектральный  Фотометрический (колориметрия, спектрофотомерия и другие) Атомно-адсорбционная спектроскопия  Люминесцентный  Полярография и вольтамперометрия  Потенциометрический  Кулонометрический  Кондуктометрический  Радиоактивных индикаторов  Кинетический  Каталитический  Термометрия  Калориметрия  Вискозиметрический  Тензометрический  Криоскопический  Эбуллиоскопический | От макро- (0,5-1г, 10-100 мл) до ультра микроколичеств (>1мг, 0,1мл)  Микроколичества (1-5мг, 01-0,5мл)  От макро- до ультрамикроколичеств  >>  Макро- и микроколичества  >>  >>  Полумикро- (10-50 мг, 1-5мл) и микроколичества  >>  Микроколичества  >>  Полумикро- и микроколичества  Макро- и микроколичества  Микро- и ультрамикроколичества  Макро- и микроколичества  От макро- до ультрамикроколичеств  Макро и микроколичества  >>  Макроколичества  >>  >>  >>  >>  >>  >> |

5. Гравиметрический метод

Сущность метода заключается в получении труднорастворимого соединения, в которое входит определяемый компонент. Для этого навеску вещества растворяют в том или ином растворителе, обычно воде, осаждают с помощью реагента, образующего с анализируемым соединением малорастворимое соединение с низким значением ПР. Затем после фильтрования осадок высушивают, прокаливают, взвешивают. По массе вещества находят массу определяемого компонента и проводят расчет его массовой доли в анализируемой навеске.

Имеются разновидности гравиметрического метода. В методе отгонки анализируемый компонент выделяют в виде газа, который взаимодействует с реактивом. По изменению массы реактива судят о содержании определяемого компонента в навеске. Например, содержание карбонатов в породе можно определить путем воздействия на анализируемый образец кислотой, в результате которого выделяется СО2:

СО32- + 2Н+ ⇔ Н2СО3 ⇔ Н2О + СО2

Количество выделившегося СО2 можно определить по изменению массы вещества, например СаО, с которым реагирует СО2.

Одним из основных недостатков гравиметрического метода является его трудоемкость и относительно большая продолжительность. Менее трудоемким является электрогравиметрический метод, при котором определяется металл, например медь, осаждают на катоде (платиновой сетке)

Cu2+ + 2e- = Cu

По разности массы катода до и после электролиза определяют массу металла в анализируемом растворе. Однако этот метод пригоден лишь для анализа металлов, на которых не выделяется водород (медь, серебро, ртуть).

6. Титриметрический анализ

Сущность метода заключается в измерении объема раствора того или иного реагента, израсходованного на реакцию с анализируемым компонентом. Для этих целей используют так называемые титрованные растворы, концентрация которых (титр) известны. Титром называется масса вещества, содержащегося в 1 мл титрованного раствора (г/мл). Определение проводят способом титрования, т.е. постепенного приливания титрованного раствора к раствору анализируемого вещества, объем которого точно измерен. Титрование прекращается при достижении точки эквивалентности, т.е. достижения эквивалентности реагента титруемого раствора и анализируемого компонента.

Существует несколько разновидностей титриметрического анализа: кислотно-основное титрование, осадительное титрование, комплексонометрическое титрование и окислительно-восстановительное титрование.

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации

Н+ + ОН- ⇔ Н2О

Метод позволяет определить концентрацию кислоты или катионов, гидролизирующихся с образованием ионов водорода, титрованием раствором щелочи или определить определить концентрацию оснований, в том числе анионов, гидролизирующихся с образованием гидроксид-ионов титрованием растворов кислот. Точка эквивалентности устанавливается при помощи кислотно-основных индикаторов, изменяющих окраску в определенном интервале рН. Например, методом кислотно-основного титрования можно определить карбонатную жесткость воды, т.е. концентрацию НСО3- в воде путем титрования ее раствора HCl в присутствии индикатора метилового оранжевого

НСО3- + Н+ ⇔ Н2О + СО2

В точке эквивалентности желтая окраска индикатора переходит в бледно-розовую. Расчет производится по уравнению закона эквивалентов

Сэк.НСО3-·V1= Сэк.HCl·V2,

Где V1,V2 – объемы анализируемого и титрованного растворов; Сэк.HCl - нормальная концентрация эквивалентов вещества HCl в титрованном растворе; Сэк.НСО3- -определяемая молярная концентрация эквивалентов ионов НСО3- в анализируемом растворе. При осадительном титровании анализируемый раствор титруется реагентом, образующим с компонентом титрованного раствора малорастворимое соединение. Точка эквивалентности определяется с помощью индикатора, образующего с реагентом окрашенное соединение, например, красный осадок Ag2CrO4 при взаимодействии индикатора К2CrO4 с избытком ионов Ag+ при титровании раствора хлорида раствором нитрата серебра.

7. Комплексометрическое титрование

При комплексонометрическом титровании определяемый компонент в растворе титруется раствором комплексона, чаще всего этилендиаминотетрауксусной кислоты (ЕДТА, комплексона П) или ее двунатриевой соли (комплексона III или трилона Б). Индикаторами точки эквивалентности обычно служат лиганды, образующие с анализируемым ионом окрашенное комплексное соединение.

8. Окислительно-восстановительное титрование

Данный способ заключается в титровании раствора восстановителя титрованным раствором окислителя или в титровании раствора окислителя титрованным раствором восстановителя. В качестве титрованных растворов окислителей нашли применение растворы перманганата калия КМпО4 (перманганатометрия), дихромата калия К2Сг207 (дихроматометрия), иода 12 (иодометрия). При перманганатометрическом титровании в кислой среде Мп (VII) (малиновая окраска) переходит в Мп (II) (бесцветный раствор). Например, перманганатометрическим титрованием можно определить содержание нитритов в растворе.

2КМпО4 + 5KNO2 + 3H2SO4 = 2MnSO4 + K2SO4 + 5KNO3 + 3H2O

Итак, существует большое число разновидностей количественного химического анализа, позволяющих определять разнообразные вещества в широких пределах концентраций. Среди химических методов анализа наиболее распространены титрометрические и гравиметрические методы.

9. Инструментальные методы анализа

Инструментальные метода анализа обладают многими достоинствами: быстротой анализа, высокой чувствительностью, возможностью одновременного определения нескольких компонентов, сочетания нескольких методов, автоматизации и использования компьютеров для обработки результатов анализа. Как правило, в инструментальных методах анализа применяются сенсоры (датчики), и, прежде всего химические сенсоры, которые дают информацию о составе среды, в которой они находятся. Остановимся на некоторых методах, основанных на законах и принципах, рассмотренных ранее в данном курсе химии.

10. Электрохимические методы

К наиболее применимым электрохимическим методам анализа относятся потенциометрический, полярографический и кондуктометрический. Потенциометрический метод базируется на измерении электродных потенциалов, которые зависят от активности ионов, а в разбавленных растворах - от концентрации ионов. Потенциалы металлических электродов определяются уравнением Нернста

;



Соответственно по значению потенциала можно судить о концентрации ионов. Измерительная ячейка состоит из измерительного (индикаторного) электрода и электрода сравнения, который не чувствителен к определяемому веществу.

Полярографический метод предложен чешским ученым Я. Гейеровским в 1922 г. В этом методе строят кривые напряжение-ток для ячейки, у которой два, обычно ртутных, электрода. Один электрод капающий, второй электрод неподвижный с большой площадью поверхности. В ячейку заливается анализируемый раствор. При прохождении тока анализируемый ион осаждается на капле ртути и растворяется в этой капле:

Мn+ + nе + Hg = M (Hg)

Напряжение ячейки определяется прежде всего потенциалом капающего электрода, на котором возникает значительная концентрационная поляризация, так как он имеет небольшую площадь поверхности и соответственно высокую плотность тока. Восстановление его ионов протекает в режиме предельного тока, которое для капающего электрода имеет выражение:

Inv = K1D1/2m2/3t1/6c = K2c,

где К\ и К2 - константы; D - коэффициент диффузии; т - масса капли ртути; t - время образования капли; с - концентрация анализируемого металла в растворе.

Потенциал ртутного электрода определяется природой разряжающихся ионов и током, зависящим от концентрации ионов:

,



где Е1/2 - потенциал полуволны, определяемый природой ионов; I – ток, Iпр - предельный ток Если в растворе присутствует один разряжающийся ион, то полярографическая кривая (полярограмма) имеет одну волну, при наличии нескольких ионов - несколько волн (рис. .1).

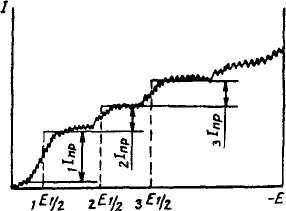


Рис.1. Полярограмма раствора, содержащего несколько катионов.

По значению потенциала полуволны определяется вид ионов, а по величине предельного тока - их концентрация. Таким образом полярографический метод позволяет определять концентрацию нескольких ионов в растворе.

Кондуктометрия. Электрическая проводимость разбавленных растворов пропорциональна концентрации электролитов. Поэтому, определив электрическую проводимость и сравнив полученное значение со значением на калибровочном графике, можно найти концентрацию электролита в растворе. Методом кондуктометрии, например, определяют общее содержание примесей в воде высокой чистоты.

Хроматографический анализ. Анализ основан на хроматографии, позволяющей разделять двух- и многокомпонентные смеси газов, жидкостей и растворенных веществ методами сорбции в динамических условиях. Анализ производится с помощью специальных приборов - хроматографов. Разработано несколько методов анализа, которые классифицируются по механизму процесса и природе частиц (молекулярная, ионообменная, осадительная, распределительная хроматография) и по формам применения (колоночная, капиллярная, тонкослойная и бумажная). Молекулярная хроматография основана на различной адсорбируемости молекул на адсорбентах, ионообменная хроматография - на различной способности к обмену ионов раствора. В осадительной хроматографии используется различная растворимость осадков, образуемых компонентами анализируемой смеси при взаимодействии с реактивами, нанесенными на носитель. Распределительная хроматография базируется на различном распределении веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Молекулярная (жидкостная адсорбционная), ионообменная и осадительная хроматография обычно проводятся в хроматографических колонках соответственно с адсорбентом, ионообменным материалом или инертным носителем с реагентом. Распределительная хроматография, как правило, выполняется на бумаге или в тонком слое адсорбента. К достоинствам хроматографического метода анализа относятся быстрота и надежность, возможность определения нескольких компонентов смеси.

11. Оптические методы анализа

Эти методы основаны на измерении оптических свойств веществ и излучений, взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами анализируемого вещества, вызывающего излучение, поглощение или отражение лучей. Они включают в себя эмиссионные, люминесцентные и абсорбционные спектральные методы.

Методы, основанные на изучении спектров излучения получили название эмиссионных спектральных методов анализа. В методе эмиссионной спектроскопии проба вещества нагревается до очень высоких температур (2000 - 15000°С). Вещество, испаряясь, диссоциирует на атомы или ионы, которые дают излучение. Проходя через спектрограф, излучение разлагается на компоненты в виде спектра цветных линий. Сравнение этого спектра со справочными данными о спектрах элементов позволяет определить вид элемента, а по интенсивности спектральных линий — количество вещества. Метод дает возможности определять микро- и ультрамикро-количества вещества, анализировать несколько элементов, причем за короткое время.

Разновидностью эмиссионного анализа является эмиссионная пламенная фотометрия, в которой исследуемый раствор вводят в бесцветное пламя горелки. По изменению цвета пламени судят о виде вещества, а по интенсивности окрашивания пламени - о концентрации вещества. Анализ выполняют с помощью прибора - пламенного фотометра. Метод в основном используется для анализа щелочных, щелочноземельных металлов и магния.

Методы, основанные на свечении анализируемого вещества под воздействием ультрафиолетовых (фотолюминесценция), рентгеновских (рентгенолюминесценция) и радиоактивных (радиолюминесценция) лучей называются люминесцентными. Некоторые вещества обладают люминесцентными свойствами, другие вещества могут люминесцировать после обработки специальными реактивами. Люминесцентный метод анализа характеризуется очень высокой чувствительностью (до 10-10 – 10-13 г люминесцирующих примесей). Методы, основанные на изучении спектров поглощения лучей анализируемыми веществами, получили название абсорбционно-спектральных. При прохождении света через раствор свет или его компоненты поглощаются или отражаются. По величине поглощения или отражения лучей судят о природе и концентрации вещества.

В соответствие с законом Бугера-Ламберта-Бера зависимость изменения интенсивности потока света, прошедшего через раствор, от концентрации окрашенного вещества в растворе с, выражается уравнением

Ig (Io/I) = εlC,

где Io и I - интенсивность потока света, падающего на раствор и прошедшего через раствор; ε - коэффициент поглощения света, зависящий от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения); l - толщина слоя светопоглощающего раствора. Измерив изменение интенсивности потока света, можно определить концентрацию анализируемого вещества. Определение ведут с помощью спектрофотометров и фотоколориметров. В спектрофотометрах используют монохроматическое излучение, в фотоколориметрах - видимый свет. Сравнивают полученные при измерении данные с градуированными графиками, построенными на стандартных растворах. Если измеряют поглощение лучей атомами определяемого компонента, которые получают распылением раствора анализируемого вещества в пламени горелки, то метод называют атомно-абсорбционным (атомно-абсорбционная спектроскопия). Метод позволяет анализировать вещества в очень малых количествах.

Оптический метод, основанный на отражении света твердыми частицами, взвешенными в растворе, называется нефелометрическим. Анализ проводится с помощью приборов нефелометров.

Таким образом, использование законов электрохимии, сорбции, эмиссии, поглощения или отражения излучения и взаимодействия частиц с магнитными полями, позволило создать большое число инструментальных методов анализа, характеризуемых высокой чувствительностью, быстротой и надежностью определения, возможностью анализа многокомпонентных систем.