

Министерство образования и науки, молодежи и спорта Украины
Севастопольский национальный технический университет



КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе по дисциплине
«Основы химического анализа в экологии»
для студентов специальности 6. 040106
«Экология, охрана окружающей среды и
сбалансированное природопользование»
очной и заочной форм обучения

Севастополь 2012



Методические указания к выполнению лабораторной работы «Качественный анализ неорганических загрязнителей в экологических объектах» по дисциплине «Основы химического анализа в экологии» для студентов специальности «Экология, охрана окружающей среды и сбалансированное природопользование» дневной и заочной форм обучения /Сост., Г. А. Сигора, Е.В. Добровольская. – Севастополь: Изд-во СевНТУ, 2012.- ____ с.

Цель методических указаний: ознакомить студентов с качественным анализом неорганических загрязнителей в окружающей среде.

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Прикладной экологии и охраны труда» СевНТУ (протокол № 11 от 20 июня 2012 г.).

Допущено учебно-методическим центром и НТС СевНТУ в качестве методического указания.

Рецензент: к.т.н., доцент кафедры ПЭОТ Ничкова Л.А.

Разработали: Сигора Г.А., к.б.н., доцент кафедры ПЭОТ,
Добровольская Е.В. ассистент кафедры ПЭОТ.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Теоретический раздел.....	4
1.1. Неорганические соединения как загрязнители окружающей среды	4
1.2. Основные понятия и приемы качественного анализа объектов ОС	6
1.3. Систематический и дробный качественный анализ	8
1.4. Техника эксперимента	11
1.5. Качественный анализ неизвестного вещества	12
2. Приборы и реактивы	14
3. Порядок выполнения экспериментальных исследований	14
3.1. Первая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+).....	14
3.2. Вторая аналитическая группа катионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})	15
3.3. Третья аналитическая группа катионов (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}).....	16
3.4. Четвертая аналитическая группа катионов (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}).....	16
3.5. Пятая аналитическая группа катионов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) ...	17
3.6. Шестая аналитическая группа катионов (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) ...	18
3.7. Качественный анализ анионов	19
4. Содержание отчета о выполнении работы	19
5. Контрольные вопросы	19
Библиографический список.....	20

Цель работы: научиться проводить качественные реакции определения катионов и анионов неорганических загрязнителей в объектах окружающей среды (ОС) и процедуру определения состава неизвестного вещества.

ВВЕДЕНИЕ

Глобальное загрязнение окружающей среды и неблагоприятная экологическая ситуация в промышленных регионах обуславливают необходимость постоянного аналитического контроля (мониторинга) за загрязнением воздуха, качеством питьевой воды и накоплением токсичных химических веществ в почве и растительности. Из арсенала аналитической химии, насчитывающего более 150 методов, экологическая аналитическая химия использует наиболее эффективные и надежные методики, которые охватывают весь спектр загрязнений воздуха, воды, почвы, донных отложений и растительности – от газов и паров до твердых частиц и аэрозолей.

Контролируемые компоненты экологической аналитической химии можно разделить на три достаточно неравные группы.

I группа. Компоненты этой группы широко распространены и необходимые пределы обнаружения аналитических методов, используемых для обнаружения, легко достигаются:



- O_3 , O_2 , CO , CO_2 , N_xO_y , S_xO_y , NH_3 , Hal_2 и соответствующие им кислоты (ионы);
- природные фульво- и гуминовые кислоты;
- низкомолекулярные углеводороды (компоненты природных газов и топлив);
- металлы гальванических производств (например, Cr , Ni , Zn , Cu) и их водонерастворимые соединения.

II группа:

- огромное количество органических загрязнителей I и II классов опасности;
- тяжелые металлы и их водорастворимые соединения;
- цианиды, PH_3 , AsH_3 , SiH_4 и их производные;

Это самая большая группа веществ-загрязнителей, 60-80% всех контролируемых примесей относят к этой группе. Диапазон нормируемых содержаний веществ данной группы составляет 10^{-4} - 10^{-7} мг/л. В отличие от I группы к методам экоконтроля веществ этой группы предъявляют два основных требования – селективность (определяемые компоненты необходимо определять в сложных многокомпонентных смесях) и низкие пределы обнаружения.

III группа:

суперэкоотоксиканты и ксенобиотики.

Необходимые пределы обнаружения 10^{-7} - 10^{-10} мг/л. Как правило, аналитические задачи экоконтроля веществ данной группы решаются только на основе сочетания методов концентрирования с высокоинформативными аналитическими методами, например хромато-масс- и хромато-ИК-Фурье-спектromетрии. Несмотря на крайне низкие содержания веществ этой группы в окружающей среде, их антропогенные выбросы достигли величин, соизмеримых с природными потоками. Ежегодно в атмосферу выбрасывается 5 тыс. тонн бенз(а)пирена; антропогенный поток свинца в 10 раз превышает его природное поступление; в почве рассеяно от 1 до 3 млн. тонн ДДТ.

В данной лабораторной работе рассмотрены реакции качественного определения катионов и анионов неорганических загрязнителей, которые можно отнести к первой и второй группам контролируемых компонентов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Неорганические соединения как загрязнители окружающей среды

Ион аммония как токсикант окружающей среды. Азотосодержащие вещества (нитраты NO_3^- , нитриты NO_2^- и аммонийные соли NH_4^+) почти всегда присутствуют во всех водах, включая подземные, и свидетельствуют о наличии в воде органического вещества животного происхождения. Являются продуктами распада органических примесей, образуются в воде преимущественно в результате разложения мочевины и белков, поступающих в бытовыми сточными водами. Рассматриваемая группа ионов находится в тесной взаимосвязи. Первым продуктом распада является аммиак (аммонийный ион).



ный азот) - является показателем свежего фекального загрязнения и является продуктом распада белков. В природной воде ионы аммония окисляются бактериями *Nitrosomonas* и *Nitrobacter* до нитритов и нитратов. Нитриты являются лучшим показателем свежего фекального загрязнения воды, особенно при одновременном повышенном содержании аммиака и нитритов. Нитраты служат показателем более давнего органического фекального загрязнения воды. Недопустимо содержание нитратов вместе с аммиаком и нитратами. По наличию, количеству и соотношению в воде азотсодержащих соединений можно судить о степени и давности заражения воды продуктами жизнедеятельности человека.

Тяжелые металлы и их соединения.

Особенность этой группы суперэкоотоксикантов состоит в том, что металлы не разлагаются, а лишь перераспределяются между природными средами. В настоящее время перед экоаналитикой стоит задача вещественного анализа токсикантов этой группы. Мало определить валовое содержание ртути, кадмия, свинца. Необходимо дифференцировать формы металлов разного химического состава, степени окисления, формы, возникающие в результате биологического метилирования, хелатирования. Наибольшую опасность представляют лабильные формы тяжелых металлов. По токсичности металлы можно расположить в примерный ряд:

$\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Sn} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Al}$.

Сульфатные ионы являются одним из главных анионов и присутствуют практически во всех природных водах. Сульфаты участвуют в сложном круговороте серы. При отсутствии кислорода под воздействием сульфатредуцирующих бактерий они восстанавливаются до сероводорода и сульфидов, которые при появлении в природной воде кислорода снова окисляются до сульфатов. Повышенное содержание сульфатов ухудшает органолептические свойства воды и оказывает вредное физиологическое воздействие на организм человека. ПДК сульфатов — 100-150 мг/л.

Приблизительное содержание сульфатов может быть определено визуально по количеству осадка сульфата бария, выпавшего при приливании в пробирку с 5 мл пробы 3 капель 10 % раствора хлористого бария. Отсутствие муты - 5 мг/л; слабая муть, появляющаяся через несколько минут - 5-10 мг/л; слабая муть, появляющаяся сразу - 10-100 мг/л; сильная муть, быстро оседающая - 100-500 мг/л.

Хлоридные ионы относятся к главным ионам химического состава природных вод. Концентрация хлоридов в природных водах подвержена заметным сезонным колебаниям, коррелирующим с изменением минерализации природных вод. Повышенное содержание хлоридов ухудшает вкусовые качества воды и делает их малопригодными для питьевого водоснабжения, ограничивает ее применение для многих технических и хозяйственных целей, также для орошения сельскохозяйственных культур. ПДК хлоридов - 300 мг/л.



При сравнительно небольшом содержании хлорид ионов об их качестве можно ориентировочно судить по визуальной оценке выпадающего в осадок хлорида серебра, при приливании к 5 мл пробы, 3 капель 10 % раствора AgNO_3 : опалесценция, слабая муть 1-10 мг $\text{Cl}^-/\text{л}$; сильная муть 10-50; хлопья, осаждающиеся не сразу 50-100 мг $\text{Cl}^-/\text{л}$; белый объемный осадок более 100.

1.2. Основные понятия и приемы качественного анализа объектов ОС

Основной задачей качественного анализа является определение состава анализируемого образца. Качественный анализ позволяет определить, какие элементы, ионы, молекулы содержит анализируемый образец или какие из них в образце отсутствуют.

Успешное проведение качественного анализа требует достаточных знаний химических и физических свойств веществ, которые могут быть объектом анализа. Именно эти свойства и используются в качественном анализе.

Для открытия или обнаружения ионов или молекул вещества используют качественные аналитические реакции. Химическую реакцию, сопровождающуюся аналитическим признаком (или аналитическим сигналом), по которому можно судить о наличии определяемого вещества, называют *аналитической реакцией*. Качественные аналитические реакции проводят, добавляя к раствору анализируемого вещества другие вещества, называемые *реагентами*. Аналитические реакции могут протекать между жидкими, твердыми и газообразными веществами.

Практически все известные типы химических реакций (реакции осаждения, нейтрализации, окисления-восстановления, комплексообразования и т. д.) используют в химическом анализе для обнаружения ионов. Однако не всякая известная из курса неорганической химии реакция на катионы или анионы может быть пригодна для аналитических целей.

Аналитическая реакция должна удовлетворять ряду требований, из которых важнейшие:

- реакция должна сопровождаться аналитическим признаком (сигналом);
- обладать низким пределом обнаружения.

Аналитический признак (сигнал) — визуально наблюдаемое, инструментально фиксируемое изменение свойств веществ, вступающих в аналитические реакции.

К аналитическим признакам относят следующие.

1. Образование (или растворение) осадка с определенными свойствами: цвет, растворимость в определенных растворителях, форма кристалла. Это может быть образование осадка типичной кристаллической формы, характерного цвета или вида (например, белый творожистый осадок AgCl телесного цвета осадок MnS ; собранные пучки игл, заметные в поле зрения микроскопа,— осадок $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
2. Получение при действии реактива окрашенного растворимого соединения, например



$\text{CuCl}_2 + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ — синий аммиакат меди.

3. Выделение газа с известными свойствами.

Предел обнаружения — наименьшее количество вещества, которое может быть определено данной реакцией с заданной вероятностью P . Предел обнаружения обозначают $S_{\text{мин}}, P$, где S - содержание (концентрация) данного компонента и P — вероятность, с которой осуществляется обнаружение. Для уверенного обнаружения вероятность должна быть равна единице. Поэтому на практике пользуются пределом обнаружения при $P = 1$, т. е. $S_{\text{мин},1}$. Это наименьшее содержание обнаруживаемого вещества, при котором сигнал еще настолько интенсивен, что всегда получают положительный результат.

В современном качественном анализе обычно применяют реакции обнаружения ионов с пределом обнаружения $0,1 \text{ мкг } (10^{-7} \text{ г})$ в 1 мл раствора. Снизить предел обнаружения в химическом анализе можно различными приемами: капельной реакцией на фильтровальной бумаге или фарфоровой пластинке, применением органических реагентов, экстракцией (переведением в органическую фазу) и др.

Весь арсенал химических реакций, которым располагают аналитики, можно подразделить на *реакции общие, групповые, селективные и специфические*.

Общие реакции — реакции, аналитические сигналы которых одинаковы для многих ионов. Применяемый реагент также называют общим. При анализе смеси катионов в качестве общих реакций используют осаждение гидроксидов, карбонатов, сульфатов, сульфидов и т. д. Полученные осадки обладают различной растворимостью в кислотах, основаниях, растворах аммиака. На основании этих свойств можно создать определенные условия (рН среды, присутствие солей аммония), когда с помощью данного общего реагента осаждаются только некоторые ионы. В этом случае общий реагент становится групповым. Например, осадки фосфатов образуют подавляющее большинство катионов (поэтому фосфат аммония является общим реагентом), но фосфаты ряда катионов растворимы в растворе аммиака с образованием аммиакатов (растворимых комплексов). Поэтому фосфат аммония в присутствии $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ осаждает определенную группу катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+}) и из общего реагента становится групповым, а реакцию называют групповой.

Групповые реакции — это частный случай общих реакций, используемых в конкретных условиях для выделения определенной группы ионов, обладающих близкими свойствами. Общие и групповые реакции применяют для выделения и разделения ионов сложной смеси.

Селективными, или избирательными, называют реакции, позволяющие в смеси ионов обнаруживать ограниченное число катионов или анионов.

Специфическими называют аналитические реакции, аналитический эффект которых характерен только для одного иона в присутствии других ионов. Таких реакций крайне мало.



Можно привести примеры, показывающие условность рассмотренного деления реакций на общие и селективные.

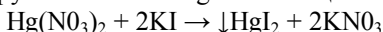
Например, раствор KI реагирует с рядом катионов с образованием осадков. Если катионы присутствуют вместе, при добавлении иодида калия выпадает осадок, по окраске которого нельзя сделать какого-либо определенного вывода. Картина изменится, если на катионы будем действовать раствором KI после их разделения. Тогда осадок красного цвета дают ионы Hg^{2+} (HgI_2), желтого, цвета — Pb^{2+} (PbI_2), светло-желтого — Ag^+ (AgI).

Селективность реакции можно повысить, изменив условия проведения реакции (рН) или маскируя мешающие ионы.

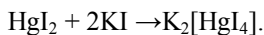
Достигнуть нужного эффекта конкретной аналитической реакции возможно лишь при условии строгого соблюдения оптимальных условий ее проведения. Оптимальные условия определяются *концентрацией реагирующих веществ, рН среды, температурным режимом, способом проведения реакции, приемом наблюдения, учетом влияния посторонних ионов*. Рассмотрим некоторые примеры.

Чтобы образовался какой-либо осадок, надо с помощью определенного реагента создать в реакционной среде условия, при которых получается пересыщенный раствор. Заметим, не всегда для создания условий пересыщения раствора ионами, образующими в дальнейшем осадок, следует прибавлять избыток реагента. В присутствии избытка реагента реакция может не заканчиваться на стадии образования осадка, а протекать далее. При этом ожидаемый эффект реакции будет либо «смазан», либо вообще отсутствовать.

Например, при обнаружении ионов Hg^{2+} с помощью KI по реакции



в случае избытка реагента KI вместо осадка ярко-красного цвета HgI_2 образуется растворимое комплексное соединение, окрашивающее раствор в бледно-желтый цвет:



1.3. Систематический и дробный качественный анализ

В качественном анализе выделяют две методики проведения анализа вещества: **дробный анализ** и **систематический анализ**.

Дробный анализ основан на открытии ионов специфическими реакциями, проводимыми в отдельных порциях исследуемого раствора. Так например, ион Fe^{2+} можно открыть при помощи реактива $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в присутствии любых ионов. Так как специфических реакций немного, то в ряде случаев мешающее влияние посторонних ионов устраняют маскирующими средствами. Например, ион Zn^{2+} можно открыть в присутствии Fe^{2+} при помощи реактива $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, связывая мешающие ионы Fe^{2+} гидротартратом натрия в бесцветный комплекс.

Дробный анализ имеет ряд преимуществ перед систематическим: в возможность обнаруживать ионы в отдельных порциях в любой последовательности.



ности, а также экономия времени и реактивов. Однако, большинство аналитических реакций недостаточно специфично и дает сходный эффект с несколькими ионами. Специфических реакций немного и мешающее влияние многих ионов нельзя устранить маскирующими средствами. Поэтому для проведения полного анализа и получения более надежных результатов в процессе анализа приходится прибегать к разделению ионов на группы, а затем открывать их в определенной последовательности. Последовательное разделение ионов, а затем их последующее открытие и является *систематическим методом* анализа. Лишь некоторые ионы открывают дробным методом.

Систематическим анализом называют полный анализ исследуемого объекта, осуществляемый путем разделения исходной аналитической системы на несколько подсистем (групп) в определенной последовательности на основе сходства и различий аналитических свойств компонентов системы. Систематический ход анализа основан на том, что сначала с помощью групповых реактивов смесь ионов разделяют на группы и подгруппы, а затем уже в пределах этих подгрупп обнаруживают каждый ион характерными реакциями. Групповыми реагентами действуют на смесь ионов последовательно и в строго определенном порядке.

Для удобства определения в аналитической химии предложено объединять ионы в аналитические группы, дающие одинаковые или сходные эффекты (осадки) с определенными реактивами, и созданы **аналитические классификации ионов** (отдельно для катионов и анионов).

Установление присутствия тех или иных катионов в исследуемом растворе значительно облегчает обнаружение анионов. Пользуясь таблицей растворимости, можно заранее предсказать наличие в исследуемом растворе отдельных анионов. Например, если соль хорошо растворяется в воде и в нейтральном водном растворе обнаружен катион Ba^{2+} , то этот раствор не может содержать анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} . Поэтому вначале открывают катионы, присутствующие в исследуемом растворе, а затем анионы.

Для катионов практическое значение имеют две классификации: сероводородная и кислотнo-основная. В основе сероводородной классификации и **сульфидного (или сероводородного) метода систематического анализа** лежит взаимодействие катионов с сульфидом (или полисульфидом) аммония или сероводородом. Серьезный недостаток данного метода – использование ядовитого сероводорода, следовательно, необходимость использования специального оборудования.

Поэтому в учебных лабораториях предпочтительнее использование **кислотно-основного метода систематического анализа**. В основе этого метода лежит взаимодействие катионов с серной и соляной кислотой, гидроксидами натрия и аммония.

По **кислотно-основной классификации** катионы делят на шесть аналитических групп.



К *первой аналитической группе* относят катионы калия, натрия, лития, аммония (K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+), которые не осаждаются ни кислотами, ни щелочами. Эта группа не имеет общего реактива.

Ко *второй аналитической группе* относят катионы серебра, свинца и ртути (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}). Групповым реактивом является раствор соляной кислоты, который осаждает их в виде малорастворимых хлоридов ($AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2).

К *третьей аналитической группе* относят катионы бария, стронция и кальция (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}). Их групповым реактивом является раствор серной кислоты, который осаждает эти катионы в виде малорастворимых сульфатов ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$).

К *четвёртой аналитической группе* относят катионы алюминия, хрома, цинка, олова и мышьяка (Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}). Групповым реактивом является раствор щёлочи. При действии избытка $NaOH$ образуются растворимые в воде соединения: $Na[Al(OH)_4]$, $Na[Cr(OH)_4]$, $Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_4]$, $Na_2[Sn(OH)_6]$.

К *пятой аналитической группе* относят катионы магния, марганца, сурьмы (III и V), железа (II и III), висмута (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+}). Их групповыми реактивами являются водные растворы аммиака или щелочи, которые осаждают их в виде гидроксидов, не растворимых в избытке реактива (гидроксидная группа).

К *шестой аналитической группе* относят катионы меди, кадмия, никеля, кобальта, ртути (II) (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+}). Групповым реактивом является раствор аммиака, в избытке которого образуются растворимые в воде комплексные аммиакаты $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$ (аммиакатная группа).

Общепринятой классификации *анионов* не существует. Наиболее часто применяется классификация, по которой все *анионы делятся на три аналитические группы в зависимости от растворимости их бариевых и серебряных солей*. В данном случае групповыми реагентами являются растворимые соли бария и серебра.

Анализ анионов имеет свои особенности. В отличие от катионов, анионы обычно не мешают обнаружению друг друга. Поэтому многие из них обнаруживают дробным методом в порциях исследуемого раствора. К систематическому ходу анализа прибегают лишь в наиболее сложных случаях, например, при наличии в растворе анионов-восстановителей или окислителей. Если в ходе анализа смеси катионов групповые реагенты служат для последовательного отделения групп, то *при анализе смеси анионов они используются лишь для предварительного обнаружения той или иной группы*. Это значительно облегчает работу, т.к. отсутствие хотя бы одной из групп позволяет производить реакций на относящиеся к ней анионы. В таблице 1 представ-



Таблица 1 – Классификация анионов

Группа	Анионы	Групповой реактив	Характеристика группы
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	BaCl_2 в нейтральном или слабощелочном растворе	Соли бария нерастворимы в воде
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}	AgNO_3 в присутствии HNO_3	Соли серебра нерастворимы ни в воде, ни в разбавленной азотной кислоте
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-	Группового реагента нет	Соли бария и серебра растворимы в воде

1.4. Техника эксперимента

Основные операции качественного анализа связаны с проведением реакций обнаружения (идентификации) и реакций разделения (отделения). Техника выполнения операций химического качественного анализа определяется методом выполнения анализа. В зависимости от массы анализируемого вещества и объема растворов, используемых для выполнения аналитических реакций, различают макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды качественного анализа.

При выполнении анализа макрометодом обычно берут пробу анализируемого вещества не менее 0,1 г и применяют объемы растворов от 1 до 100 мл. Реакции в этом случае проводят в пробирках вместимостью 10—20 мл, химических стаканах или колбах, осадки отделяют от растворов путем фильтрования через бумажные фильтры.

При выполнении анализа микрометодом анализируемая проба составляет от 0,001 до 0,01 г, а объем раствора — от 0,01 до 0,1 мл. Применяемая посуда и приборы имеют небольшие размеры и в некоторых случаях специальную конструкцию.

При выполнении анализа ультрамикрометодом работают с пробами менее 0,001 г и объемами растворов менее 0,001 мл. Посуда, применяемая в ультрамикрометод, представляет собой капиллярные микрососуды специальной формы.

Полумикрометод анализа занимает промежуточное положение между макро- и микрометодом. Масса анализируемого вещества составляет в этом методе 0,01—0,1 г, а объем анализируемого раствора — 0,1—3 мл. Поскольку полумикрометод качественного химического анализа экспериментально удобен и экономичен, ниже будут рассмотрены операции качественного анализа применительно к этому методу.

По способу выполнения качественные аналитические реакции, проводимые в растворах (анализ «мокрым путем»), делят на пробирочные, капельные и микрокристаллоскопические. Пробирочные и капельные реакции принимают как для идентификации, так и для разделения ионов, микрокристаллоскопические — для идентификации.



1.5. Качественный анализ неизвестного вещества

Предварительные испытания

По сравнению с анализом смеси ионов аналитическая задача усложняется, когда необходимо провести анализ неизвестного вещества.

В качестве неизвестного вещества при установлении его состава могут быть кислоты, оксиды, соли (средние, кислые, двойные, смешанные, основные), металлы, сплавы, неметаллы, руды, горные породы и др. При установлении качественного состава перечисленных веществ существует общий подход к проведению качественного химического анализа. Анализ неизвестного вещества проводят в две стадии: 1) предварительные испытания; 2) систематический или дробный анализ катионов и анионов.

Предварительные испытания позволяют: 1) получать некоторые ориентировочные указания, полезные при выборе наиболее рационального способа переведения образца в раствор или облегчающие выполнение анализа; 2) установить присутствие некоторых элементов, обнаружение которых затруднено при систематическом ходе анализа или которые изменяются в ходе анализа (например, за счет изменения степени окисления).

Вещество поступает на анализ в сухом виде или в растворе. Прежде чем приступить к систематическому или дробному анализу, проводят предварительные наблюдения и испытания (таблица 2). В частности, исследуют цвет вещества или раствора, растворимость в различных растворителях, поведение вещества при внесении в пламя горелки и при нагревании в пробирке, запах, форму кристаллов, однородность состава и др.

Прежде всего, следует внимательно рассмотреть небольшую пробу сухого вещества. Если проба состоит из однородных бесцветных или белых кристаллов, это может говорить об отсутствии в пробе окрашенных катионов и анионов; синие кристаллы указывают на возможное присутствие солей меди, розовые - солей кобальта, зеленые - железа (II) или солей никеля, желтые - хроматов, оранжевые - бихроматов.

Далее проводят испытания в пламени газовой горелки. Для этого небольшую пробу помещают в петлю из платиновой проволоки и вносят в пламя. Поведение пробы и окраска пламени могут дать информацию о составе анализируемого вещества. Если оно содержит органические вещества, происходит обугливание. Соли аммония сразу улетучиваются из пламени.

Многие катионы окрашивают пламя в характерные цвета. Следует иметь в виду, что катион натрия интенсивно окрашивает пламя в желтый цвет, что маскирует окраску, вызываемую другими катионами.

Затем испытывают вещество на растворимость. Растворимость веществ в воде определяют вначале «на холоду», затем при нагревании. Если вещество нерастворимо в воде, пробуют растворять его в разбавленных и концентрированных кислотах и щелочах. Из кислот целесообразно использовать сильную кислоту.



Таблица 2 - Предварительные испытания неизвестного вещества

Испытание	Результат	Присутствие иона (элемента)
Окраска пламени горелки	Желтая	Na^+
	Карминово-красная	Sr^{2+}
	Кирпично-красная	Ca^{2+}
	Желто-зеленая	Ba^{2+}
	Зеленая	Cu^{2+} , Bi^{3+}
	Светло-голубая	Pb^{2+} , As^{3+} , Sb^{3+}
	Фиолетовая	K^+
Растворимость	Нерастворимы в кислотах и царской водке	AgCl , AgBr , AgI , BaSO_4 , SrSO_4 , PbSO_4 , Al_2O_3 , SiO_2
	Растворимы в HCl	Отсутствуют Ag^+ , Hg_2^{2+}
	Растворимы в H_2SO_4	Отсутствуют Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+}
Выделение газов при добавлении кислот	CO_2 (помутнение известковой воды)	CO_3^{2-} , HCO_3^-
	SO_2 (запах горящей серы)	SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	NO_2 (красно-бурые пары)	NO_2^-
	H_2S (запах тухлых яиц)	S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
	CH_3COOH (запах уксуса)	CH_3COO^-
	Br_2 (красно-бурые пары)	Br^- (с окислителем)
	HCl (помутнение раствора AgNO_3 , удушливый газ)	Cl^-
	I_2 (фиолетовые пары)	I^- (с окислителем)

Если вещество растворимо в воде, ценные сведения о его составе может дать значение pH среды. Кислая реакция среды указывает на присутствие свободных кислот, солей сильных кислот и слабых оснований или кислых солей. Щелочная реакция среды говорит о присутствии щелочей, солей сильных оснований и слабых кислот или основных солей.

Иногда часть вещества растворима в воде, часть - в разбавленных кислотах, часть - в концентрированных кислотах или щелочах. В этом случае целесообразно провести дробное растворение (добавить к веществу воду, отделить водный раствор, добавить разбавленную кислоту, отделить жидкость и т.д.). Так можно получить ряд фракций - растворов, содержащих различные катионы и анионы. Установив подходящий растворитель, готовят растворы для анализа на катионы и анионы, нейтрализуют растворы и приступают к анализу.

Окончательное заключение о составе вещества можно сделать, только проведя качественные реакции на катионы и анионы. Определив катионы и анионы в анализируемой смеси, делают вывод о содержащихся в ней веществах.

При анализе неизвестного вещества часто не ограничиваются приемами качественного химического анализа, а используют также методы инструментального физико-химического анализа.



2. ПРИБОРЫ И РЕАКТИВЫ

Для проведения качественного анализа наиболее распространенным полумикрометодом обычно применяют стеклянную и фарфоровую посуду, пробирки различного объёма, капельные или капиллярные пипетки для взятия проб, стаканы ёмкостью 10-15 мл, предварительно промытые хромовой смесью (раствор дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте H_2SO_4 $\rho=1,84$) и тщательно сполоснутые дистиллированной водой, фарфоровые чашки. При получении газов используют спиртовку и пробиркодержатель.

Для анализа ионов применяют только химические реактивы марки х.ч. (химически чистые) или ч.д.а. (чистые для анализа). В качестве растворителя обычно применяют дистиллированную воду. Растворы реагентов должны быть свежеприготовленными.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

К 5-6 каплям исследуемого раствора, предлагаемого преподавателем, прибавляют несколько капель соответствующего реагирующего с ним селективного реагента. Наблюдают выделение газа, изменение цвета раствора или образование осадка.

Описывают химический процесс соответствующим уравнением реакции в общем или частном виде.

В данной лабораторной работе рассматриваются аналитические реакции открытия отдельных ионов, являющихся неорганическими загрязнителями окружающей среды.

3.1. Первая аналитическая группа катионов (K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+)

3.1.1. Открытие иона NH_4^+ .

Для открытия катионов аммония применяется реакция выделения аммиака.

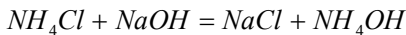
Выполнение реакции. К капле разбавленного аммония в пробирку со специальной маркировкой прибавляют 2-3 капли NaOH. Пробирку закрепляют в пробиркодержателе так, чтобы отверстие пробирки было направлено в сторону от студентов. Полученный раствор нагревают с помощью спиртовки до очень слабого кипения.

Запрещается нагревать пробирку с растворами реагирующих веществ на сильном пламени, так как при этом жидкость выбрасывается из пробирки! Гасить спиртовку нужно, накрывая пламя фитиля колпачком. Задуть пламя запрещается!

Выделяющийся аммиак определяется по характерному запаху. Для этого необходимо легким движением ладони руки направить струю воздуха от сосуда к себе.

Отработанные растворы, остатки кислот, сернистых соединений и п сливают в специальные банки. Запрещается сливать указанные растворы раковины общей системой канализации. По окончании лабораторной работы тщательно вымыть руки с мылом.





Открытию катионов аммония этой реакцией не мешают никакие другие катионы, то есть эта реакция является специфической.

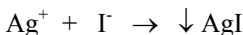
Запишите наблюдения и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3.2. Вторая аналитическая группа катионов (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+})

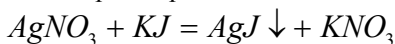
Йодистый калий с катионами Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} образует кристаллические осадки AgJ , PbJ_2 , Hg_2J_2 . Цвет осадков йодистого серебра и свинца – желтый, а йодистой ртути – зеленый. Следовательно, при достаточно высокой концентрации ртути в растворе их можно открывать йодистым калием в присутствии ионов серебра и свинца, так как обильный зеленый осадок Hg_2J_2 на фоне желтых осадков AgJ и PbJ_2 различить очень легко.

3.2.1. Открытие катиона Ag^+

Иодид калия образует с катионом Ag^+ светло-желтый осадок иодида серебра, практически нерастворимого в воде и концентрированном растворе аммиака:



Выполнение реакции: поместите в пробирку 2-3 капли раствора соли серебра и прибавьте к нему 2-3 капли раствора иодида калия.



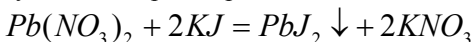
3.2.2. Открытие катиона Pb^{2+}

Реакция с иодидом калия, KI. Иодид калия образует с ионами свинца Pb^{2+} осадок золотисто-желтого цвета, растворимый в горячей дистиллированной воде:



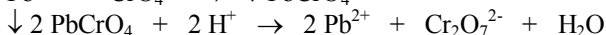
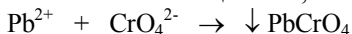
При охлаждении раствора PbI_2 снова выпадает в осадок в виде золотисто-желтых кристаллов. Эту реакцию часто называют “реакцией золотого дождя”.

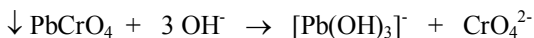
Выполнение реакции: возьмите в пробирку 2-3 капли раствора соли свинца и прибавьте к нему 2-3 капли раствора иодида калия.



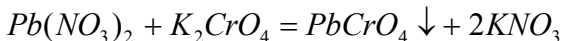
К полученному осадку прилейте 3-5 мл дистиллированной воды и нагрейте пробирку на водяной бане до полного растворения осадка. Охладите пробирку под струей холодной воды. При медленном охлаждении раствора образуются крупные золотисто-желтые кристаллы PbI_2 .

Реакция с хроматом калия, K_2CrO_4 . Хромат калия с катионами свинца Pb^{2+} образует осадок хромата свинца $PbCrO_4$ желтого цвета, растворимый в сильных кислотах и щелочах, но нерастворимый в уксусной кислоте:





Выполнение реакции: в пробирку возьмите 2-3 капли раствора соли свинца, добавьте к нему 2-3 капли раствора хромата калия. Полученный осадок разделите на две части. В первую пробирку с осадком добавьте 4-5 капель 2М раствора NaOH или KOH. Во вторую пробирку с осадком добавьте 4-5 капель 2 М раствора уксусной кислоты, CH_3COOH .

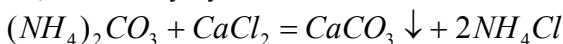


Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3.3. Третья аналитическая группа катионов (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+})

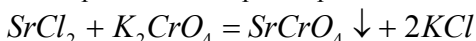
3.3.1. Открытие Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}

Реакция с углекислым аммонием $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Углекислый аммоний осаждает катионы бария, стронция и кальция в виде белых кристаллических осадков. Все эти осадки практически нерастворимы в воде, но легко растворяются в соляной, азотной и уксусной кислотах.



Выполнение реакции: осаждение следует вести в слабощелочной среде, лучше в аммиачной. В пробирку помещают 2 капли раствора CaCl_2 добавляют 1 каплю разбавленного раствора аммиака и 2 капли раствора карбоната аммония, наблюдают выпадение осадка.

Реакция с хромовокислым калием K_2CrO_4 . Хромовокислый калий с катионами бария и стронция образует желтые кристаллические осадки BaCrO_4 и SrCrO_4 , которые в воде практически нерастворимы.



Выполнение реакции. К 1 капле бариевой соли добавляют 1 каплю хромата калия и наблюдают выпадение осадка.

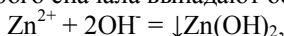
Отличительной особенностью SrCrO_4 по сравнению с BaCrO_4 является то, что эта соль растворяется не только в азотной и соляной кислотах, но и в уксусной кислоте. Следовательно, если на раствор, содержащий катионы бария и стронция действовать хромовокислым калием в присутствии CH_3COOH , то при этом ионы бария будут переходить в осадок, а ионы стронция осадка не образуют. Эта отличительная особенность используется при анализе для открытия катионов бария в присутствии стронция.

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3.4. Четвертая аналитическая группа катионов (Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+})

3.4.1. Открытие Zn^{2+}

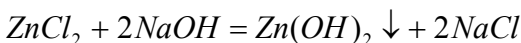
Катионы Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , образуют с избытком щелочи растворимые гидроксокомплексные соли. Групповой реактив — гидроксид натрия NaOH, при действии которого сначала выпадают осадки гидроксидов:



Гидроксиды элементов четвертой аналитической группы обладают фотерными свойствами, поэтому способны растворяться как в щелочах, так и в кислотах. Поэтому в избытке реактива NaOH осадки гидроксидов растворяются:



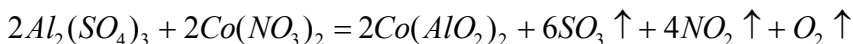
К 2 каплям раствора соли цинка добавляют 1 каплю раствора щелочи, едкие щелочи из раствора солей цинка выделяют белый студенистый осадок гидроксида цинка



Затем добавляют избыток щелочи. Наблюдается выпадение и последующее растворение осадка.

3.4.2. Открытие Al^{3+}

Разбавленный раствор нитрата кобальта (II) образует с солями алюминия при сжигании золу синего цвета вследствие образования алюмината кобальта.



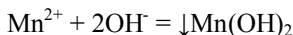
Выполнение реакции. Получение «тенаровой сини» (реакция протекает сухим путем). Полоску фильтровальной бумаги смачивают раствором сульфата алюминия и двумя каплями раствора нитрата кобальта (II). Бумажку сжигают в маленькой фарфоровой чашке. Наблюдают цвет полученной золы.

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

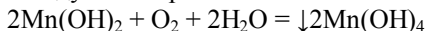
3.5. Пятая аналитическая группа катионов (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} , Sb^{3+} , Sb^{5+})

3.5.1. Открытие Mn^{2+}

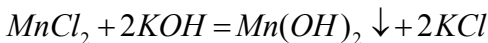
Групповыми реагентами являются водные растворы аммиака или щелочи, которые осаждают их в виде гидроксидов, не растворимых в избытке реактива.



Осадок Mn(OH)_2 на воздухе быстро окисляется:

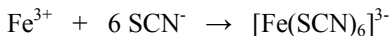


Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли марганца добавляют 1 каплю раствора щелочи. Наблюдается выпадение белого осадка.



3.5.2. Открытие Fe^{3+}

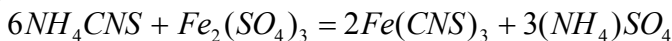
Ионы Fe^{3+} в кислой среде (pH = 2) с роданидом аммония или калия образуют комплексное соединение, которое окрашивает раствор в кроваво-красный цвет:



Выполнение реакции: поместите в пробирку 2-3 капли соли железа (I) Универсальным индикатором проверьте pH. При необходимости прибавьте 1-2 капли 2 M раствора HCl. Прибавьте 2-3 капли насыщенного раствора



данида аммония (или калия) или сухую соль. Обратите внимание на окраску раствора.



Этой реакцией Fe^{3+} может быть обнаружено в присутствии любых катионов. Данная реакция является специфической.

Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

3.6. Шестая аналитическая группа катионов (Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+})

Групповым реагентом на катионы VI аналитической группы является 25% раствор NH_3 . При действии избытка раствора аммиака на раствор, содержащий катионы VI аналитической группы, образуются окрашенные растворы комплексных соединений - аммиакатов.

3.6.1. Открытие Cu^{2+}

Реакция с щелочами. При прибавлении раствора щелочи к раствору соли Cu^{2+} выпадает осадок гидроксида меди $Cu(OH)_2$, имеющий окраску от сине-зеленой до голубой.

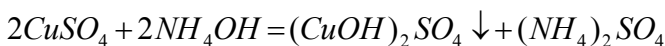


$Cu(OH)_2$ темноголубого цвета, при нагревании разлагается с образованием оксида меди (черного цвета). Оксид меди, в отличие от $Cu(OH)_2$ в гидрате оксида аммония нерастворим. Это свойство CuO часто используется при химическом анализе для отделения катионов меди.

Выполнение реакции. К 2 каплям раствора соли меди добавляют 1 каплю раствора щелочи. Наблюдается изменение окраски раствора.

Смесь осторожно нагревают до кипения и кипятят до потемнения осадка вследствие образования черного оксида меди.

Реакция с аммиаком. Раствор аммиака NH_4OH в недостатке с катионами меди образует основную соль $(CuOH)_2SO_4$, которая выпадает в осадок.



Выполнение реакции. К раствору соли меди добавляют 2 капли раствора аммиака. Наблюдается изменение окраски раствора и выпадение осадка.

Если добавить к полученному раствору избыток аммиака, то произойдет растворение полученного ранее осадка, и окраска раствора становится более интенсивной.



Запишите наблюдения и уравнения реакций в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

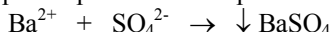


3.7. Качественный анализ анионов

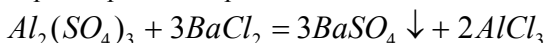
Групповым реагентом на анионы I группы является раствор хлорида бария $BaCl_2$. В результате образуются соли, малорастворимые в воде, но легко растворимые в минеральных кислотах (за исключением $BaSO_4$ и $BaSiO_3$). Соли серебра анионов I группы растворяются в разбавленной азотной кислоте HNO_3 .

3.7.1. Открытие сульфат-иона, SO_4^{2-}

Анион SO_4^{2-} с катионом Ba^{2+} образует белый кристаллический осадок сульфата бария $BaSO_4$, нерастворимый в минеральных кислотах:



Выполнение реакции: к 2 каплям раствора сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ добавляют 2 капли раствора соли бария и наблюдают выпадение осадка.

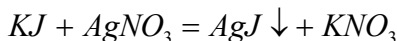


Запишите наблюдение и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

Групповым реагентом на анионы II группы является раствор нитрата серебра $AgNO_3$. В результате образуются соли, нерастворимые в воде и разбавленной азотной кислоте. Соли бария анионов II группы растворимы в воде.

3.7.2. Открытие йодид-иона, I^-

Выполнение реакции: в пробирку помещают 2 капли йодида калия, добавляют 2 капли $AgNO_3$, и наблюдают выпадение осадка.



Запишите наблюдение и уравнение реакции в молекулярном и ионно-молекулярном виде.

4. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА О ВЫПОЛНЕНИИ РАБОТЫ

4.1. Название и цель работы.

4.2. Краткие теоретические сведения.

4.3. Проведенные реакции оформляются в виде таблицы:

Таблица 3 – Результаты проведенных исследований

Определяемый катион	Среда	Условия реакции	Реактив	Наблюдаемые изменения	Уравнения реакции в ионном виде	Уравнение реакции в молекулярном виде

4.4. Выводы по работе.

5. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На какие группы можно разделить компоненты ОС контролируемы помощью аналитической химии?
2. О чем свидетельствует присутствие в воде аммонийных солей?

3. В чем особенность анализа тяжелых металлов и их соединений, какой вред они наносят ОС?
4. К чему приводит повышенное содержание сульфатов и хлоридов в воде?
5. Какая реакция называется аналитической, каким требованиям она должна удовлетворять?
6. Что такое аналитический сигнал, какие аналитические признаки вы знаете?
7. Какие реакции называют общими, групповыми, селективными и специфическими?
8. Каким образом можно достичь нужного эффекта конкретной аналитической реакции?
9. Назовите преимущества и недостатки дробного и систематического анализа.
10. Какими общими свойствами обладают катионы каждой из аналитических групп по кислотно-основной классификации?
11. Какие особенности имеет анализ катионов?
12. Поясните разницу между макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометодами качественного анализа.
13. Каким образом проводят качественный анализ неизвестного вещества?
14. Каким образом можно открыть ион NH_4^+ ?
15. Каким образом можно открыть ионы Ag^+ , Pb^{2+} ?
16. Каким образом можно открыть ионы Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} ?
17. Каким образом можно открыть ионы Zn^{2+} , Al^{3+} ?
18. Каким образом можно открыть ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} ?
19. Каким образом можно открыть ион Cu^{2+} ?
20. Каким образом можно открыть сульфат-ионы, йодид-ионы?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Біявський Г.О. Основи екології: теорія та практикум/ Г.О.Білявський. Л.І.Бутченко.- К.:Лібра, 2004. - 368 с.
2. Борисова Е.А. Основы химического анализа в экологии/Е.А. Борисова. – Севастополь: Изд - во СевГТУ, 2001. – 140 с.
3. Алемасова А.С., Луговой К.С. Экологическая аналитическая химия. Учебное пособие / Сост.: А.С. Алемасова, К.С. Луговой. – Донецк: ДонНУ, 2010. – 271 с.
4. Сигора Г.А. Физико-химические методы анализа в экологии /Г.А.Сигора. - Севастополь: Изд - во СевНТУ, 2008. – 336 с.

Заказ № ____ от « ____ » _____ 201__ г. Тираж ____ экз.
Изд-во СевНТУ

