**Качественный анализ**

**Методы качественного анализа.**

Основная задача качественного анализа - обнаружение атомов, ионов, молекул, находящихся в исследуемом материале. Обнаруживают вещества с помощью химических реакций или по физическим аналитическим свойствам. В соответствии с этим различают *химические* и *физические* методы качественного анализа. Анализи­руемые вещества могут быть в **твердом, жидком и газообразном агрегатных состояниях.** В зависимости от этого меняется методика проведения качественных реакций, которые могут выполняться с сухими веществами и в растворах. С *сухими* веществами проводят пирохимические реакции - пробы окрашивания пламени, полу­чение окрашенных стекол или «перлов», металлических «корольков», а также применяют растирание веществ с твердым реактивом.

В практике качественного анализа наибольшее распространение получили реакции, происходящие в ***растворах****.* Вещества сначала переводят в раствор, затем проводят качественные реакции. Реак­ции сопровождаются различным аналитическим эффектом: выпаде­нием или растворением осадка, образованием кристаллов опреде­ленной формы, образованием или изменением окраски, экстракцией окрашенных веществ, выделением газов. В соответствии с этим раз­личают осадочные, цветные, экстракционные, микрокристаллоско­пические, газообразующие реакции.

Из физических методов качественного анализа наибольшее раз­витие получил спектральный анализ, с помощью которого наблю­дают спектры поглощения или испускания вещества. По характеру спектров делают заключение о веществе. К спектральным примыкают люминесцентные методы, основанные на способности некото­рых веществ светиться в ультрафиолетовом излучении. Обнаруже­ние ионов и веществ возможно также полярографическим путем, когда присутствие вещества определяют по электрохимическим явлениям, возникающим в растворе.

При исследовании смесей веществ и различных материалов при­меняют **дробный или систематический анализ**. Дробный анализ проводят с отдельными порциями раствора или порошка пробыв присутствии всех компонентов пробы. Для проведения дробного анализа используют характерные качественные реакции, которые присущи только данному иону или веществу, или применяют маскирование мешающих веществ. Систематический анализ пре­дусматривает разделение смесей групповыми реактивами, позво­ляющими отделить группу веществ и проводить их обнаружение после разделения или выделения.

При анализе смесей часто применяют **хроматографические и экстракционные способы их разделения.** В хроматографическом ана­лизе используют различную способность веществ к адсорбции или распределяться между несмешивающимися жидкостями. В экстрак­ционных методах к водному раствору смеси добавляют органиче­ский растворитель, не смешивающийся с водой. При этом некото­рые вещества или продукты реакций, особенно типа комплексных соединений, избирательно переходят в органическую фазу.

Существенное значение имеет навеска анализируемой пробы, от которой зависит техника анализа. В зависимости от ее величины методы качественного анализа делят на **макро-, полумикро-, микро-, ультрамикро**-методы. Макроанализ проводят с не­сколькими кубическими сантиметрами раствора (около 0,1 г ве­щества) в пробирках, осадки отделяют на воронках с бумажными фильтрами. При полумикроаналuзе вещества берут в 10-20 раз меньше, для работы используют микропробирки, осадки отделяют центрифугированием, реактивы добавляют капля­ми. Полумикроанализ получил большое распространение, так как значительно ускоряет проведение анализа и экономит реактивы. В микрохимическом анализе (навески вещества 0,001 г и меньше) реакции выполняют в специальной посуде, на предметных и часовых стеклах. Ультрамикрохимuческuм методом анализируют 10-6 - 10-12 г пробы, анализ проводят специальных капиллярах под микроскопом.

По способу выполнения различают реакции **пробирочные, ка­пельные, микрокристаллоскопические, пламенные, растирания, в газовой камере и др**.

**Специфичность и чувствительность реакций**

При проведении качественного анализа особое значение имеют специфичность и чувствительность реакций. Специфичные реакции предназначены для обнаружения вещества или иона в присутствии других веществ. Например, к ним можно отнести реакцию образо­вания тиоцианата железа [Fе(SСN)3], имеющего кроваво-красную окраску или синее окрашивание крахмала при действии йода. Более широко используются избирательные, или селективные, реакции, которые проходят с несколькими ионами или веществами. Напри­мер, хлор образуют осадки с Ag+, Hg;+, Рb2+, и эта реакция является селективной для указанных ионов. Селективными являются групповые реакции, предназначенные для обнаружения ионов определенной аналитической группы.

Повышение специфичности реакций - одна из важнейших за­дач аналитической химии. Для этой цели применяют методы маски­рования, или удаления, мешающих ионов, для чего используют окисление или восстановление, связывание в малорастворимое со­единение, комплексообразование. Например, обнаружению Со2+ реакцией с NH4SCN мешает Fе3+, который можно замаскировать, связав его добавлением КF в комплекс [FеF6]- или восстановив до Fе2+ действием SnCl2. Часто мешающие ионы убирают с помощью экстракции в неводный растворитель, не смешивающийся с водой. Например, Fе 3+ можно проэкстрагировать эфиром в среде HCl в виде H[FeCl4].

Чувствительность аналитических реакций определяет возмож­ность обнаружения вещества или иона в растворе. Ее характери­зуют открываемым минимумом или минимальной концентрацией.

Открываемый минимум называют наименьшее количество ве­щества в микрограммах, которое можно обнаружить данной реак­цией. Например, открываемый минимум для Сu2+ реакцией с раство­ром аммиака составляет 0,2 мкг. Минимальное разбавление - минимальная концентрация рас­твора, при которой реакция дает заметный результат минимальное разбавление выражают в виде отношения массы вещества к объему раствора. Например, для реакции Сu2+ с аммиаком мини­мальное разбавление 1 : 250 000, что означает содержание 1 г Сu2+ в 250 000 см3 раствора, при котором еще можно этой реакцией открыть ион меди. Открываемый минимум m и минимальное раз­бавление с связаны между собой зависимостью m=cV.106; c=m/(V.106), где V - объем раствора, см3.

Часто пользуются величиной, обратной минимальному разбав­лению, - предельное разбавление D = l/с, которое означает, в каком объеме раствора (в см3) должен содержаться 1 г вещества, чтобы реакция была еще заметна. Например, предельное разбавле­ние для Сu2+ при реакции с аммиаком равно 250 000. Чувствитель­ность реакции часто также характеризуют показателем чувстви­тельности pD, представляющим собой обратный логарифм мини­мального разбавления или логарифм предельного разбавления: рD = -lg1/c = lgD

Реакция считается тем чувствительнее, чем меньше ее откры­ваемый минимум и минимальное разбавление, и больше предельное разбавление. Чувствительность реакций зависит от многих усло­вий - температуры, рН, ионной силы раствора, конкурентных реакций. Учесть все факторы невозможно, но стремиться к этому необходимо, соблюдая необходимые значения рН, температуру, удаляя мешающие вещества. В значительной мере чувствитель­ность реакций связана с типом реакций, аналитическим эффектом. Советским ученым И. М. Мустафиным было показано, что для цвет­ных реакций пределом чувствительности является содержание ве­щества 2 .10-7 моль/дм3, осадительных - 8.10-6 моль/дм3. При бо­лее низких концентрациях обнаружить вещества без особых меро­приятий невозможно. В табл. приведена чувствительность основ­ных методов качественного анализа.

Методы качественного химического анализа

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Методы анализа | Фиксируемый параметр | Открываемый минимум, мкг |
| **Химические**Осадочные реакцииЦветные реакции Микрокристаллоскопические реакцииРастираниеКапельные реакцииЭкстракционные реакции Получение перловПолучение «корольков**»****Физические**Окрашивание пламени Спектральный анализ Люминесцентный анализ Полярография | ОсадокОкраскаФорма и цвет кристалловОкраска смесиОсадок, цветОкраска экстракта Окраска перлаВид и цвет королькаОкраска пламени Линии спектра Цвет люминесценции Вид полярограммы | 80,2 0,15 0,1 110-1 0,01 0,001 0,1 |

Основным способом повышения чувствительности является кон­ центрирование веществ. Концентрирование проводят, упаривая раствор, экстрагируя вещества подходящим раство­рителем, соосаждая с коллектором, и другими способами.

**РЕАКЦИИ МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ**

Иногда для ускорения качественного анализа применяют расти­рание анализируемой пробы, с сухим реактивом. Метод растирания предложен в 1907 г. Д. И. Менделеевым и Ф.М. Флавицким. В су­хих реактивах и веществах всегда присутствуют небольшие коли­чества влаги, что создает необходимые условия для проведения реакций методом растирания. Качественные реакций этим методом выполняют на фарфоровых пластинках, растирание осуществляют осторожно стеклянной палочкой. Можно также применить расти­рание на бумаге стеклянной палочкой. Реакции растирания обла­дают высокой чувствительностью (до 5 .10-6 г). В случае необхо­димости при их выполнении применяют маскирующие реактивы. Для проведения анализа методом растирания бывает необхо­димо перевести вещества в форму, способную растворяться в воде. Для этого их растирают с гидросульфатом калия KHS04. Напри­мер, оксиды и сульфиды многих металлов не дают реакций методом растирания, но после смешивания с гидросульфатом калия пере­ходят частично в гидросульфаты катионов, способные вступать в характерные реакции. При проведении реакций растиранием кроме влаги большую роль играет местный нагрев, который также способствует проведению реакций. Некоторые реакции обнаруже­ния ионов методом растирания приведены.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Ионы | Реактивы | Продукты реакции | Окраска |
| Fe3+Cd2+Hg2+Ba2+Br-I- | NH4SCNNa2SKIK2Cr2O7AgNO3Hg(NO3)2 | [Fe(SCN)3]CdSHgI2BaCrO4AgBrHgI2 | КраснаяЖелтаяОранжеваяЖелтая-Оранжевая |

ПИРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Ряд методов качественного анализа основан на проведении пиро­химических реакций, проводимых сплавлением, нагревом на дре­весном угле, в пламени газовой горелки или паяльной лампы. При этом вещества окисляются кислородом воздуха, восстанавли­ваются оксидом углерода СО, атомарным углеродом пламени или древесного угля. Окисление и восстановление может привести к образованию окрашенных продуктов (оксидов или свободного металла). Одной из наиболее употребительных пирохимических реакций является *проба окрашивания пламени.* Для проведения таких проб петлю из платиновой или нихромовой проволоки погружают в кон­центрированную НСl, прокаливают (для очистки), затем захваты­вают петлей немного вещества и вносят в пламя. Для перевода солей металлов в летучие хлориды пробу вещества до внесения в пламя можно смочить раствором НС1. При внесении в пламя соли улету­чиваются, происходит их атомизация и возбуждение электронов в aтомаx элементов, сопровождаемое эмиссией квантов света определенной длины волны. Пламя окрашивается в характерный для катиона цвет. Окраска пламени, вызываемая некоторыми катионами, при проведении проб окрашивания пламени желтая окраска, вызываемая Na, мешает обнаружению других цветов. Поэтому предварительно платиновую петлю обрабатывают НСl и прокаливают до исчезновения желтой окраски. Если в пробе присутствует Na, пламя рассматривают через синее стекло (или раствор индиго), избирательно поглощающее желтую часть спектра.

Быстрые ориентировочные сведения о составе вещества можно получить с помощью *«перлов».* Чаще всего используют перлы буры и фосфатов. Перлы получают, нанося на платино­вую петлю, смоченную раствором пробы, буру или гидрофосфат натрия-аммония и сплавляя смесь в окислительной, затем в восстановительной зоне пла­мени (рис.). NaNH4HP04 при плавлении выде­ляет аммиак и воду и образует стекловидный по­лимер, взаимодействующий с оксидом металла:

NaNH4HP04 → NаРО3+ NН3 (г)+ H2О (г)

МСО3 →МО+С02 (г); МО+NаРО3→МNаРО4

Бура Na2B4О7.10H2O при нагревании выделяет кристаллизационную воду и при 870 оС плавится в стеклообразную массу. Соли металлов смешива­ются с расплавом и окрашивают его. Многие соли - карбонаты, гидроксиды, хроматы, сульфиды и др. - при этом превращаются в оксиды металлов, которые растворяются в расплаве:

2МО + Na2B4О7→ 2М(BО2)2 + Nа2О

Цвет перлов в буре и в фосфате получается одина­ковым и зависит от металла, характера зоны пла­мени горелки (окислительная или восстановительная) и от того, расплавлен или охлажден перл (табл. 16).

Иногда используют получение металлических «корольков», ко­торые получают прокаливанием пробы вещества с содой на дре­весном угле с помощью паяльной трубки. При этом соль металла переходит в карбонат, который разлагается до оксида, восстанавливаемого углем до металла:

CuSO4+Na2СО3→СuСО3СО2+СuО+CСu+СО(г)

3

Рис. 24. Зоны пламени горел­ки:

l- (самая высокая) окислительная зона; 2 – (средняя) восста­новительная зона; 3- холодная зона

**Цвет перлов соединений некоторых элементов**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Элемент | Окислительное пламя | Восстановительное пламя |
| Горячий перл | Холодный перл | Горячий перл | Холодный перл |
| Сu | Зеленый | Голубой | Бесцветный | Красный |
| Со | Голубой | » | Голубой | Голубой |
| Cr | Зеленый | Зеленый | Зеленый | Зеленый |
| Fe | Желтый | Желто-красный | " | » |
| Ni | > | Коричневый | Серый | Серый |
| Mn | Фиолетовый | Фиолетовый |  Бесцветный | Бесцветный |
| Вi, Sb | Желтый | Бесцветный | Серый | Серый |

Корольки в зависимости от металла получаются либо в виде блестя­щего кусочка сплавленного металла (легкоплавкие металлы - Ag, Sn, РЬ, Bi, Sb), либо в виде губчатой массы (тугоплавкие металлы ­Fe, Со, Ni, Сu). Цвет, вид королька и возгона оксида, образую­щегося около него на угле, может дать некоторую информацию о характере анализируемой пробы. Например, соли Сu образуют губчатые корольки красного цвета; соли Fe, Ni - блестящие белые; соли Sn, Ag- серые губчатые.

**МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ**

При проведении аналитических реакций на некоторые вещества образуются осадки, состоящие из кристаллов характерной формы и цвета. Для обнаружения таких веществ применяют микрокристаллоскопический анализ, в котором используют зависимость формы и физических свойств кристаллов от их состава. При проведении микрокристаллоскопического анализа на предметное стекло поме­щают каплю анализируемого раствора и каплю реактива. В зоне соприкосновения капель (или при их смешении) образуются кри­сталлы осадка. Иногда в каплю вводят кристаллик реактива, возле которого образуются кристаллы осадка.

Внешняя форма кристалла обладает определенной симметрией, связанной с симметрией химических связей между атомами в кристаллической решетке. Симметрия проявляется в кристаллах отно­сительно центра, оси или плоскости симметрии. Например, кри­сталлы кубической формы симметричны относительно 13 осей и 9 плоскостей симметрии. Формы кристаллов классифицируют на простые и сложные. Простые формы кристаллов выводятся из одной грани. Посредством элементов симметрии. Например, форма пирамиды выводится из одной треугольной грани путем инверсии - ее пово­рота вокруг оси симметрии. Все известные простые формы кристал­лов относятся к одной из шести сингоний (рис. 25): кубической а, ромбической б, тетрагональной в, триклинной г, моноклинной (д) и тригональной е.

Атомы, ионы или молекулы вещества располагаются в верши­нах, на ребрах, гранях или в центре структурных единиц, из кото­рых складываются кристаллы. Их положение в решетке кристалла описывается координатами Х, Y, Z в соответствии с осями кристал­лической решетки. В зависимости от типа вещества различают атомные, ионные и молекулярные кристаллические решетки. Молекулы и ионы в вершинах, на ребрах или гранях структурной единицы являются общими для других структурных единиц, распо­ложенных рядом. Структурные единицы кристаллов характери­зуют длиной ребер и величинами углов. Например, кубическая сингония имеет ребра одинаковой длины и углы, равные 900;



Рис. 25. Сингонии кристаллов

Более простые по составу вещества образуют кристаллы с большей симметрией. При этом имеет значение число связей иона или атома с другими частицами, называемое координационным числом атома в кристаллической решетке. Например, металлическое же­лезо кристаллизуется в кубической сингонии, связаны с 8 другими ато­мами железа (координационное число 8). Хлорид натрия как простое по составу соединение кристаллизуется в кубической сингонии, где каждый атом натрия связан с шестью атомами хлора (координационное число 6).

По мере усложнения состава степень симметрии в кристаллах уменьшается вследствие усиления разнородности свойств *атомов.* Форма кристаллов при этом также усложняется. При подробном кристаллографическом анализе (в геологии, минералогии) опреде­ляют геометрические параметры кристаллов и их оптические свойства, меняющиеся в зависимости от направления луча в кристалле, ­показатель преломления, оптическую ось, плеохроизм \*, угол погасания (при котором кристалл не пропускает света) и т. д. Для таких определений используют специальные поляризационные микроскопы (с поляризованным светом).

Плеохроизм - изменение окраски кристалла при изменении его положения в световом луче. Плеохроизм вызывается различием пропускания и отраже­ния лучей разных длин волн, проходящих через кристалл.

Микрокристаллический анализ специфичен и чувствителен. Его чувствительность для отдельных веществ достигает 0,1г. **При проведении микрокристаллоскопического анализа необходимо иметь в виду, что примеси могут исказить форму кристаллов. Но при этом остаются неизменными углы, под которыми сходятся грани кристаллов (закон постоянства гранных углов). Измеряя углы, можно классифицировать и определить тип вещества, нахо­дящегося в кристалле.**

Для проведения микрокристаллоскопического анализа используют реактивы, имеющие сложную структуру, что увеличивает характерность кристаллов. В неорганическом анализе применяют соли винной, фосфорной, угольной кислот, комплексные соедине­ния - ацетат диоксоурана-цинка, гексанитро­купрат (II) свинца и натрия. Указанные реактивы образуют с рядом катионов (Na+, К+) осадки с характерными кри­сталлами.

В органическом анализе в качестве реактивов используют, на­пример, йодидные комплексы металлов (К[ВiI4]; К2[НgI4]), пикри­новую кислоту С6Н3О7N3. При взаимодействии с органическими основаниями они образуют сложные по составу осадки с характер­ными кристаллами.

Для обнаружения веществ по характеру выделяющихся газов применяют микрогазовые камеры или пробирки. В камеру поме­щают реактивную бумагу, смоченную водой, или каплю реагента. Проводят капельную реакцию и закрывают камеру. Вы­деляющийся при этом газ воздействует на ре­активную бумагу или реагент. Например, об­наружение сульфидов можно провести в микрогазовой камере, используя реактивную бу­магу с ацетатом свинца. При добавлении к капле анализируемого раствора, содержаще­го сульфиды, капли раствора НСl выделяется H2S, и реактивная бумага чернеет вследствие образования PbS. При использовании проби­рок в них помещают полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором реактива на выделяющийся газ, или применяют стеклян­ный капилляр, вставленный в пробку, которой закрывают пробирку. В капилляр помещают раствор реактива, при проведении в пробирке реакции выделяющийся газ взаимодействует с раствором реактива в капилляре. Для обнаружения отдельных газов применяют специфичные реактивы. Например, H2S обнаруживают раствором ацетата свинца (почернение), NН3 - раствором индикатора фенолфталеина (покраснение в щелочной сре­де), СО2 - раствором карбоната натрия и фенолфталеина (обесцвечивание красной окраски вследствие перехода Nа2СО3 в NаНСО3), Сl2 – раствором флюоресцеина и бромида калия (покраснение раствора флюоресце­ина под действием Br2 выделяющегося из KBr при взаимодействии с Cl2), Br2 - раствором флюоресцеина (покраснение вслед­ствие перехода в эозин - тетрабромфлюоресцеин).

**Качественный анализ**

**Цветные реакции**

Цветные реакции являются одним из основных типов реакций обнаружения веществ. Цвет может появляться у химических соеди­нений вследствие поглощения квантов света в видимой области спектра. Также поглощением обладают многие комплексные и орга­нические соединения.

1. Цветом обладают многие катионы *d-* и f-элементов, находя­щиеся в растворах в виде сольватокомплекса. Электрическое поле скоординированных молекул растворителя вызывает расщепление вырожденных d-орбиталей, что приводит к появлению двух d-под­уровней, отличающихся своей энергией. Электроны нижнего *d­*подуровня, поглотив квант видимого света, переходят на верхний d-подуровень, при этом у сольватокомплекса возникает цвет. Вслед­ствие этих причин окрашены водные растворы солей d-элементов [кроме *d0*(Sc) и *d10* (Zn, Ag) элементов].

2. интенсивный цвет имеют комплексы металлов с переносом заряда. Например, галидные комплексы кобальта окрашены благо­даря переходу электронов от галид-ионов на вакантные d-орбитали атома кобальта.

3. Цвет появляется или изменяется в том случае, если в моле­куле вещества появляются хромофорные группы, представляющие собой систему сопряженных л-связей. Например, наличием хромо­форных групп объясняется цвет азо- и нитросоединений.

4. Цвет может появиться или измениться при поляризации электронных оболочек крупных анионов или катионов под действием иона противоположного знака. Так, бесцветные Ag+ и 1- образуют AgI желто-коричневого цвета (поляризация рыхлой электронной оболочки иодид-ионов). Увеличение поляризуемости аниона при­водит к углублению цвета. Например, в ряду AgCl, AgBr, AgI цвет углубляется от белого до желто-коричневого вследствие увеличения радиуса аниона и возрастания его поляризуемости; в ряду MnS, NiS также происходит углубление цвета от розового до черного из-за усиления поляризующих свойств катиона (уменьшение ра­диуса катиона при неизменности его заряда).

5. Цвет сохраняется у всех соединений цветных катионов *(d-эле­*ментов) и анионов (МnО42-, СrО42-, Cr2O72-. В зависимости от типа аниона цвет катионов может изменяться. Например, CuS04 обра­зует растворы синего цвета, CuCl2 - зеленого, Сu(ВrО3)2 - сине-зеленого.

По технике выполнения различают несколько ВИДОВ цветных реакций.

1. Цветные реакции, проводимые методом растирания сухих веществ и реактивов.

2. Цветные реакции, проводимые в растворах. При их выполне­нии к раствору вещества добавляют раствор или сухой реактив и наблюдают изменение или появление цвета. Таким способом, например, обнаруживают Мn2+, окисляя его до МnО4- фиолетового цвета.

3. Осадительные цветные реакции выполняют в растворах, наб­людая образование цветного осадка. Так обнаруживают, например, Pb2+, осаждая его в виде РbI2 золотисто-желтого цвета.

4. Экстракционные цветные реакции выполняют, добавляя орга­нический экстрагент, не смешивающийся с водой. Например, Сr3+ обнаруживают, окисляя до СгО5 и экстрагируя в органическую фазу (синий цвет органической фазы).

5. Капельные цветные реакции проводят на фильтровальной бумаге или фарфоровой пластинке.

6. Хроматографические цветные реакции проводят, опрыскивая реактивом хроматограмму (бумажную или тонкослойную) или в хроматографической колонке, пропуская через нее раствор реактива.

7. Цветные реакции для обнаружения газов проводят в микро­газовой камере или в пробирке с помощью реактивных бумаг, смо­ченных водой, фильтровальной бумаги, смоченной раствором реак­тива, капли раствора реактива, помещенной на крышку камеры или в капилляр, вставленный в пробку пробирки.

**Капельные реакции**

Крупным достижением практики качественного анализа явился разработанный в 1920 г. Н. А. Тананаевым и Ф. Файглем метод капельного анализа, осуществляемый путем взаимодействия капли анализируемого раствора и капли реактива. Капельный анализ отличается высокой чувствительностью (до 1.10-7 г), экономичностью и избирательностью. Различают несколько вариантов капель­ного анализа - на стеклянной или фарфоровой пластинке, на по­верхности образца (бесстружковый метод), на бумаге и в микро­газовой камере. При проведении капельных реакций на стеклянной или фарфо­ровой пластинке к капле анализируемого раствора добавляют каплю раствора реактива. При этом появление осадков наблюдают на стеклянных пластинках (на темном фоне), появление окраски ­на белых фарфоровых пластинках. Если применяется пористая фарфоровая пластинка, то при выполнении на ней цветных реакций вследствие впитывания раствора в фарфор происходит некоторое подобие хроматографического разделения. Это позволяет обнаруживать на пластинке несколько веществ с помощью одного и того же реагента (например, обнаружение ионов металлов с помощью дити­зона, морина или 8-0ксихинолина).

Бесстружковый метод капельного анализа проводят на поверх­ности анализируемого образца (сплава). Например, можно обна­ружить железо в сплаве, обработав поверхность металлического изделия каплей раствора НСl (растворение Fe). Отобрав капилля­ром часть раствора, помещают, ее на стеклянную пластинку и до­бавляют каплю раствора K3[Fe(CN)6]. При этом появится синее окрашивание. Метод применяют при невозможности получить пробу для анализа без разрушения изделия.

Наиболее часто цветные капельные реакции проводят на фильт­ровальной бумаге, капая поочередно каплю анализируемого раст­вора и каплю раствора реактива. При этом в центре появляется окрашенное пятно, окруженное влажной зоной бесцветного раст­вора (вследствие адсорбционных свойств бумаги). Используя разные адсорбционные свойства веществ, таким образом можно обнаружить 2-3 вещества по появлению 2-3 кольцевых зон, окрашенных в различный цвет. Например, Sb3+ и Вi3+ в смеси можно обнару­жить реакцией с (NH4)2S2 В центре пятна на бумаге образуется черная зона Вi2S3, по периферии - оранжевая зона Sb2S3.

Значительные возможности дает использование реактивных бу­маг, импрегнированных раствором какого-либо реактива и высу­шенных. Достаточно на такую реактивную бумагу поместить каплю анализируемого раствора и появляющаяся окраска укажет на присутствие обнаруживаемого вещества. Например, для обнару­жения Аl3+ используют реактивную бумагу с ализарином (красное окрашивание), Ag+ - с К2СrO4 (красно-коричневое окрашивание), Ni2+ - с диацетилдиоксимом (красное окрашивание) и т. д. Иногда используют реактивные бумаги с ограниченной поверхностью зон в виде парафинированного кольца, наносимого с помощью нагретой пробирки, окунаемой в расплавленный парафин. Пропитав затем такую бумагу раствором реактива и высушив ее, получают возмож­ность провести на одной полоске бумаги несколько реакций. Можно также смочить разные зоны разными реактивами и осуществить на одной полоске бумаги обнаружение нескольких веществ.

При выполнении капельных реакций в случае необходимости применяют маскирование мешающих компонентов.

**Осадочные реакции**

Многие реакции обнаружения веществ основаны на образовании осадков. Осадки, выпадающие при взаимодействии растворов ве­ществ с реактивами (называемыми осадительными), характеризуют цветом и растворимостью в кислотах, щелочах, солях аммония и других реактивах. Осадочные реакции могут быть присущими одному иону - специфичными, группе ионов - групповыми (изби­рательными) и многим ионам - общими.

В специфичных осадочных реакциях образуются осадки, обла­дающие характерным цветом и растворимостью. Например, реак­ция образования красного осадка диацетилдиоксимата никеля спе­цифична для Ni2+. В групповых реакциях осадки с реактивом образует группа ионов, причем осадки обладают сходными химическими свойствами. Например, групповой является реакция осаждения сульфатов бария, стронция, кальция, нерастворимых в кислотах и щелочах. Общей осадочной реакцией является осаждение большинства катионов карбонатом натрия в нейтральной среде. Осадочные реакция выполняются в пробирках или капельным методом.

**Маскирование ионов в качественном анализе.**

Многие качественные реакции являются общими для нескольких ионов, что не позволяет определить их в присутствии друг друга. В этом случае применяют маскирование или удаление мешающих ионов.

1. Связывание мешающих ионов в комплексное соединение.
2. Удаление мешающих ионов в осадок.
3. Экстракция органическими растворителями (комплексные соли с органическими или хлоридными лигандами).

**Дробные реакции обнаружения ионов.**

Предназначены для обнаружения ионов либо в присутствии всех остальных. Либо после маскировки и (или) удаления мешающих ионов. Данных реакций очень мало и поэтому чаще всего данные реакции осуществляются после предварительной подготовки пробы и удаления и маскирования мешающих ионов.

**Общие и групповые реактивы.**

Большинство объектов анализа представляют собой сложные смеси подобрать к котором схему дробного анализа крайне затруднительно. В таких случаях применяют общие и групповые реакции. Групповой реагент – это реагент, выделяющий из смеси не отдельный ион и группу ионов. Групповой реагент должен удовлетворять следующим требованиям:

1. он должен осаждать ионы практически количественно (минимальная допустимая концентрация после реакции 10-6 моль/л).
2. полученный осадок дожжен быть хорошо растворим в кислотах для возможности дальнейшего анализа.
3. Избыток добавленного реагента не должен мешать обнаружению те ионов, которые остались в растворе.

Примеры групповых реагентов:

1. Осаждение и растворение карбонатов.
2. Осаждение и растворение сульфидов.
3. Осаждение и растворение гидроксидов.
4. Осаждение и растворение фосфатов.
5. Осаждение и растворение хлоридов и сульфатов.

Применение общих и групповых реакций привело к созданию серии аналитических классификаций катионов. Наиболее употребительные – сульфидная, кислотно-основная, аммиачно-фосфатная. Данные классификации созданы на основе периодической таблицы. Во всех классификациях имеется группа катионов не имеющих группового реагента. Это катионы s1 – элементов и катион аммония. Большинство их соединений растворимы вследствие большой поляризации связи.

Во всех классификациях сходны группы катионов осаждаемых серной кислотой, карбонатом аммония, гидрофосфатом натрия в присутствии аммиака. Это катионы s2 – элементов, а также некоторые d-элементы в низких степенях окисления.

Все классификации также выделяют группу катионов, образующих осадки с соляной кислотой, выделяют группу катионов - амфолитов (расположенных по диагонали таблицы).

Сульфидная классификация – все катионы делятся на пять групп различающихся по способности к взаимодействию с сероводородом и сульфидом аммония. **З**

Аммиачно-фосфатная классификация – все катионы делятся на пять групп различающихся по способности к взаимодействию фосфатов катионов с кислотами, щелочами и гидроксидом аммония.

Кислотно-основная классификация – все катионы делятся на шесть групп различающихся по способности к взаимодействию с кислотами и основаниями. Рассмотрим подробнее.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **№** | **Катионы** | **Групповой реагент** | **Название группы** |
| 1 | NH4+, K+, Na+ | Не имеет | растворимая |
| 2 | Ag+, Pb+2, Hg2+2 | 2М НСl | Хлоридная |
| 3 | Ba+2, Ca+2, Sr+2 | 2М Н2SO4 | Сульфатная |
| 4 | Al+3, Cr+3, Zn+2, Sn+2, Sn+4, As+3, As+5 | Избыток 4М NН4ОН | амфотерная |
| 5 | Fe+2, Fe+3, Mn+2, Mg+2, Bi+3, Sb+3, Sn+5,  | 4М NН4ОН или 4М NaОН | гидроксидная |
| 6 | Cu+2, Cu+, Cd+2, Ni+2, Hg+2 | Избыток конц. NН4ОН | аммиакатная |

Данная классификация включает широкий круг элементов, которые являются основными компонентами в объектах окружающей среды. В 4-6 группу входят элементы относящиеся к элементам жизнедеятельности растений и животных, а также ряд тяжелых металлов токсичных в определенных количествах.