

**А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва,
Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Під редакцією В.М. Зайцева

Рекомендовано Міністерством освіти і науки
України як підручник для студентів
біологічних спеціальностей вищих навчальних
закладів

2009

УДК 543 (075.8)
ББК Г4я 73-2
А 483

Гриф надано Міністерством освіти і
науки України (лист від)

Рецензенти:

д-р хім.наук, проф., зав. відділом аналіт. хімії та
фізико-хімії корд. сполук **В.П. Антонович**
(Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України);
д-р біол. наук, проф. кафедри біохімії **О.М. Солдаткін**
(Київський національний університет ім. Т.Г. Шевченка)
д-р хім. наук, проф., завідувач кафедри фіз. і орг. хімії **Ю.Б. Висоцький**
(Донецький національний технічний університет)
д-р біол. наук, проф., декан біолог. ф-ту **О.С. Горєцький**
(Донецький національний університет)

А 483 Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів / А.С. Алемасова, В.М. Зайцев, Л.Я. Єнальєва, Н.Д. Щепіна, С.М. Гождзінський / Під ред. В.М. Зайцева. – Донецьк: ДонНУ, 2009. – 415 с.

ISBN

У підручнику у відповідності з програмою викладено основні теми курсу аналітичної хімії, що читається для студентів спеціальностей «біологія» і «біохімія» біологічного і хімічного факультетів університетів. Матеріал структуровано відповідно навчальним модулям, його доповнює список літератури до кожного розділу, а також питання для перевірки самостійної роботи студентів.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України як підручник для біологічних спеціальностей вищих навчальних закладів. Підручник буде корисним для студентів і аспірантів біологічних, хімічних, біохімічних, фармацевтичних та екологічних спеціальностей, для науковців та інженерних працівників.

УДК 543 (075.8)
ББК 24.4

ISBN

© Колектив авторів, 2009
© Донецький національний університет, 2009
© Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 2009
© Національний медичний університет імені Богомольця, 2009

ЗМІСТ

Передмова.....	8
МОДУЛЬ «ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ».....	10
РОЗДІЛ 1. Вчення про аналітичний сигнал.....	10
1.1. Види аналізу. Методи аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу.....	10
1.2. Вчення про аналітичний сигнал. Біо- і хемосенсиори.....	12
1.3. Властивості аналітичного сигналу.....	15
1.4.Способи визначення концентрації речовин	21
Питання для контролю самостійної роботи.....	23
РОЗДІЛ 2. Розділення і ідентифікація іонів хімічними і інструментальними методами.....	23
2.1. Методи якісного аналізу.....	23
2.2. Способи виконання аналітичних реакцій.....	24
2.3. Чутливість і специфічність аналітичних реакцій.....	25
2.4. Хімічні реактиви та робота з ними.....	28
2.5. Якісний аналіз неорганічних речовин.....	29
2.5.1. Класифікація катіонів і аніонів.....	29
2.5.2. Схеми розділення і систематичного аналізу катіонів за кислотно-основною і сірководневою класифікаціями.....	32
2.5.3. Аналітичні властивості катіонів.....	35
2.5.3.1. Катіони першої аналітичної групи.....	35
2.5.3.2. Катіони другої аналітичної групи.....	41
2.5.3.3. Катіони третьої аналітичної групи.....	46
2.5.3.4. Катіони четвертої аналітичної групи.....	50
2.5.3.5. Катіони п'ятої аналітичної групи.....	59
2.5.3.6. Катіони шостої аналітичної групи.....	68
2.5.4. Аналітичні властивості аніонів.....	74
2.5.4.1. Реакції аніонів першої аналітичної групи.....	75
2.5.4.2. Реакції аніонів другої аналітичної групи.....	82
2.5.4.3. Реакції аніонів третьої аналітичної групи.....	83
2.5.4.4. Реакції аніонів органічних кислот.....	85
2.5.4.5. Аналіз суміші аніонів.....	87
2.5.5. Систематичний аналіз речовини.....	91
Питання для контролю самостійної роботи.....	94
РОЗДІЛ 3. Методи розділення і концентрування в аналізі.....	96
3.1. Осадження і співосадження.....	97
3.2. Сорбція.....	100

3.3. Екстракція.....	101
3.4. Електрофорез.....	105
3.5 Діаліз і електродіаліз	106
3.6. Інші методи розділення і концентрування.....	106
Питання для контролю самостійної роботи.....	107
РОЗДІЛ 4. Хроматографія.....	108
4.1. Принцип методу. Класифікація хроматографічних методів аналізу.....	108
4.2. Крива елюювання. Якісний та кількісний аналіз.....	111
4.2.1. Параметри кривої елюювання.....	111
4.2.2. Якісний і кількісний аналіз.....	112
4.3. Елементи хроматографічної теорії.....	115
4.3.1. Теорія теоретичних тарілок.....	116
4.3.2. Дифузійна (кінетична) теорія.....	118
4.3.3. Роздільна здатність хроматографічної колонки.....	119
4.4. Адсорбенти і носії для хроматографії.....	122
4.5. Газова хроматографія.....	128
4.6. Рідинна хроматографія.....	133
4.7. Ситова (гель-проникаюча, молекулярно-ситова, ексклюзивна) хроматографія.....	138
4.8. Іонообмінна, іонна хроматографія.....	140
4.9. Площинна хроматографія.....	147
4.10. Надкритична флюїдна хроматографія.....	150
Питання для контролю самостійної роботи.....	151
РОЗДІЛ 5. Аналітичні властивості реакції в гомогенних водних розчинах.....	152
5.1. Ідеальні і реальні системи. Використання констант рівноваги для прогнозування протікання аналітичних реакцій.....	152
5.2. Іонна сила розчинів і активність.....	154
5.3. Способи виразу констант рівноваги в реальних умовах.....	157
5.4. Теоретичні розрахунки активності і концентрації іонів в розчинах.....	158
5.4.1. Розчини сильних кислот і лугів.....	159
5.4.2. Розчини слабких кислот і лугів.....	160
5.4.3. Буферні розчини.....	160
5.4.4. Гідроліз солей.....	164
5.4.5. Кислі солі.....	166
Питання для контролю самостійної роботи.....	167
РОЗДІЛ 6. Утворення і розчинення осадів в аналізі.....	168
6.1. Добуток розчинності і розчинність. Умова випадіння осаду....	168
6.2. Добуток розчинності при неповній дисоціації малорозчинної сполуки.....	172
6.3. Чинники, що впливають на повноту осадження	173

6.4. Розчинення осадів	175
Питання для контролю самостійної роботи.....	177
РОЗДІЛ 7. Комплексні сполуки в аналізі. Маскування і демаскування	178
7.1. Дисоціація і стійкість комплексів в розчинах. Функції утворення і закомплексованості	178
7.2. Чинники, що впливають на комплексоутворення.....	184
7.3. Використання комплексних сполук в аналізі.....	186
Питання для контролю самостійної роботи.....	189
РОЗДІЛ 8. Органічні реагенти в аналізі.....	190
8.1. Гіпотеза аналогій.....	190
8.2. Функціонально-аналітичні групи.....	193
8.3. Правило циклів.....	197
Питання для контролю самостійної роботи.....	203
РОЗДІЛ 9. Окисно-відновна рівновага і інструментальні методи аналізу.....	204
9.1. Окисно-відновна пара. Редокс-потенціал.....	204
9.2. Електрохімічні і електролітичні комірки. Електроаналітичні методи.....	206
9.3. Напрямок реакцій окислення-відновлення	209
9.4. Фактори, що впливають на величину редокс-потенціалу.....	210
9.5. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій	212
9.6. Окисно-відновні реакції в аналізі	213
Питання для контролю самостійної роботи.....	214
РОЗДІЛ 10. Аналіз речовини невідомого складу.....	215
10.1. Стандартні і нестандартні методи. Постановка завдання і вибір методу аналізу невідомих речовин.....	215
10.2. Відбір і консервування проб	218
10.3. Волога в пробах.....	221
10.4. Підготовка зразків до аналізу	222
10.5. Алгоритм аналізу невідомої речовини	223
10.6. Експертні системи	224
Питання для контролю самостійної роботи.....	226
МОДУЛЬ «КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ».....	227
РОЗДІЛ 11. Метрологічні характеристики методів аналізу.....	227
11.1. Класифікація похибок.....	227
11.2. Правильність, відтворюваність і точність аналізу	229
11.3. Оцінка правильності й відтворюваності. Нормальний розподіл. t-Розподіл.....	230
11.4. Порівняння двох середніх	234
Питання для контролю самостійної роботи.....	235
РОЗДІЛ 12. Гравіметричні методи аналізу.....	235
12.1. Сутність методу. Осаджувана і гравіметрична форми.....	235

12.2. Аморфні і кристалічні осаді.....	237
12.3. Застосування гравіметричних методів	243
12.4. Електрогравіметрія, термогравіметрія	244
Питання для контролю самостійної роботи.....	245
РОЗДІЛ 13. Титриметричний аналіз. Кислотно-основне титрування....	246
13.1. Класифікація титриметричних методів.....	246
13.2. Розрахунки в титриметрії.....	248
13.3. Кислотно-основне титрування.....	250
13.4. Індикатори кислотно-основного титрування.....	257
Питання для контролю самостійної роботи.....	264
РОЗДІЛ 14. Окисно-відновне, комплексонометричне і осаджувальне титрування.....	265
14.1. Перманганатометрія.....	265
14.2. Індикатори в окисно-відновному титруванні.....	269
14.3. Йодометрія.....	271
14.4. Комплексонометричне титрування.....	274
14.5. Аргентометрія.....	282
14.6. Меркурометрія.....	287
Питання для контролю самостійної роботи.....	287
РОЗДІЛ 15. Електрохімічні методи аналізу.....	289
15.1. Потенціометричний метод аналізу. Електроди. Іонометрія. Потенціометричне титрування.....	290
15.2. Вольтамперометрія Амперометрія і амперометричне титрування.....	304
15.3. Кулонометричний метод.....	314
15.4. Електрогравіметричний аналіз.....	315
15.5. Кондуктометричний аналіз	316
Питання для контролю самостійної роботи.....	317
РОЗДІЛ 16. Методи атомного спектрального аналізу.....	320
16.1. Класифікація методів спектрального аналізу.....	320
16.2. Атомно-емісійний спектральний аналіз. Полуменева фотометрія.....	321
16.3. Атомно-абсорбційний метод аналізу.....	330
16.4. Атомно-флуоресцентний аналіз	344
Питання для контролю самостійної роботи.....	345
РОЗДІЛ 17. Молекулярний спектральний аналіз.....	347
17.1. Спектрофотометрія.....	347
17.2. ІЧ-спектроскопія.....	357
17.3. Люмінесцентний аналіз	360
17.4. Рентгеноспектральний метод аналізу і Оже-спектроскопія...	365
17.5. Мас-спектрометрія.....	369
Питання для контролю самостійної роботи.....	372
РОЗДІЛ 18. Фізичні методи аналізу.....	374

18.1. Аналіз за спектрами комбінаційного розсіяння.....	374
18.2. Радіоспектроскопія	376
18.2.1. Ядерний магнітний резонанс	376
18.2.2. Електронний парамагнітний резонанс.....	379
18.3. Методи аналізу, засновані на вимірі радіоактивності.....	381
18.3.1. Взаємодія радіоактивного випромінювання з речовиною.....	382
18.3.2. Активаційний аналіз	384
18.3.3. Метод ізотопного розведення	386
Питання для контролю самостійної роботи.....	387
РОЗДІЛ 19. Біоаналітичні методи.....	388
19.1. Об'єкти дослідження і відбір проб	388
19.2. Визначення газів у цільній крові.....	389
19.3. Тест-методи в клінічних дослідженнях	391
19.4. Імунологічний тест вагітності	397
19.5. Сенсори в аналізі	398
19.6. Ферментативні і імунохімічні методи.....	400
Питання для контролю самостійної роботи.....	406
Предметний показчик.....	408

Передмова

Впровадження кредитно-модульної системи навчання в ряді вищих учбових закладах України згідно вимогам європейського освітнього простору передбачає значну модернізацію науково-методичного забезпечення всіх курсів, що викладаються, у тому числі і аналітичної хімії. При цьому відбувається переорієнтація процесу навчання від лекційно-інформативної форми на індивідуально-диференційовану, особово-орієнтовану, що спонукає студента до самоосвіти; студент навчається самостійно, творчо, набуває і заглиблює свої знання поступово. Для бакалаврів спеціальностей «біологія», «біохімія», «фізіологія», «біофізика», що вивчають аналітичну хімію згідно стандарту вищої освіти і навчальним планам, є необхідним матеріал для аудиторної і позааудиторної роботи, в першу чергу – це тексти лекцій, методичні вказівки при проведенні лабораторних робіт, мультимедійний супровід занять.

Сучасна форма викладання аналітичної хімії для студентів біологічного профілю вимагає певного перегляду, що пов'язано в першу чергу з переорієнтацією системи вищої освіти з інженерного рівня на рівень магістра. Високий рівень знань з аналітичної хімії забезпечує майбутньому фахівцю можливість кращого засвоєння наступних дисциплін професійного спрямування та кваліфіковано вирішувати питання, пов'язані зі швидко зростаючим прогресом теоретичних досліджень в біохімії, біології, нанотехнології, потребами новітніх технологій хімічних та біохімічних виробництв, охороною здоров'я та покращення стану довкілля.

Підручник складений на основі курсу лекцій з аналітичної хімії, що читається авторами впродовж ряду років для студентів відповідних навчальних закладів. Реалії сучасності вимушують викладача змінювати акценти при вивченні різних методів в курсі аналітичної хімії, враховувати їх використання в науковій тематиці факультетів, а також на підприємствах і установах – місцях майбутнього можливого працевлаштування випускників. Так, зважаючи на специфіку підготовки фахівців біофізиків і біохіміків, в підручнику більше уваги приділено клінічним і біоаналітичним методам аналізу.

З іншого боку підручник дозволяє структурувати матеріал, який вивчається, відповідно до учбових модулів, що допомагає студентам освоїти мінімально необхідний рівень знань. Структурований і скомпонований за окремими розділами учбовий матеріал, що супроводжується списком обов'язкової літератури, дозволить студентові легше орієнтуватися в підручниках і методичних посібниках з аналітичної хімії, які часто переобтяжені інформацією, слабо орієнтовані на практичні аспекти роботи майбутнього фахівця – біолога, біофізика, фізіолога,

біохіміка. Питання для самостійної роботи дозволять студентів перевірити рівень засвоєння матеріалу.

Підручник побудовано за традиційною схемою – спочатку викладається якісний аналіз, потім кількісний аналіз. Значну увагу приділено інструментальним методам, тест-методам аналізу, біо- і хемосенсорам, ферментативним і імунохімічним методам. Методичним принципом викладення матеріалу в підручнику є циклічне багаторазове розглядання реакцій і процесів, які є особливо важливими в аналітичній хімії, по мірі накоплення та ускладнення знань студентів. Наприклад, в розділі 1 реакцію взаємодії іонів нікелю(II) з диметилгліоксимом записано у схематичному вигляді, при цьому сам реагент умовно представлено у вигляді H_2Dm . Потім ця реакція знов розглядається в розділі 8, де розшифровується структурна формула реактиву, уточнюється характер його функціонально-аналітичних груп, детально пояснюється процес утворення диметилгліоксима нікелю. В розділі 7 обговорюється специфічність реакції утворення цього хелату та пропонуються прийоми маскування елементів, що заважають.

Підручник, як основа початкового курсу аналітичної хімії, розрахований на студентів біологічних і хімічних спеціальностей університетів за напрямом «Біологія», і може бути використаний для нехімічних спеціальностей вищої освіти – харчової, фармацевтичної і т.д.

МОДУЛЬ «ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ»

Розділ 1

ВЧЕННЯ ПРО АНАЛІТИЧНИЙ СИГНАЛ

1.1. Види аналізу. Методи аналітичної хімії.

Інструментальні методи аналізу

Аналітична хімія – наука про способи ідентифікації хімічних сполук, принципи і методи визначення хімічного складу речовин та їх хімічної структури. Вона розробляє теоретичні основи методів аналізу, визначає межі їх застосовності, метрологічні та інші характеристики, пропонує способи аналізу різних об'єктів.

Методи аналітичної хімії використовують в різних галузях науки і техніки, зокрема молекулярній біології, біохімії, дослідженнях і аналізі харчових продуктів, фармацевтичних препаратів, матеріалів особливого ступеня чистоти, об'єктів навколишнього середовища.

Аналітична хімія – це не тільки аналіз, це широка область знань, наука про визначення хімічного складу речовини, незалежно від того, якими методами або способами виконано це визначення.

Види аналізу

I. Якісний аналіз. Встановлює, які речовини (або елементарні об'єкти, складові частини) містить аналізований зразок.

Елементарні об'єкти (або елементарні складові хімічних компонентів) – атоми, молекули, функціональні групи атомів, іони.

Якісний аналіз відповідає на питання “так/ні” або свідчить про позитивний або негативний результат аналізу. Тобто якісний аналіз встановлює присутня чи не присутня в аналізованому зразку певна речовина (ця речовина називається **аналітом**). Приклад – домашній тест на вагітність, який дозволяє встановити, присутній чи ні в сечі статевий гормон – гонадотропін.

По техніці виконання якісний аналіз ділять на дробний і систематичний. **Дробний аналіз** – вдається створити умови для селективного виявлення тільки одного елементарного об'єкту на фоні всіх інших. Наприклад, відповідні іони можуть бути виявлені безпосередньо в окремих порціях досліджуваного розчину при використанні специфічних реакцій, не зважаючи на те, які інші іони містяться в цьому розчині. При цьому не має значення порядок виявлення окремих іонів.

Коли достатньо специфічні реакції відсутні і не можна підвищити їх специфічність яким-небудь способом, вдаються до **систематичного аналізу**, для чого розробляється певна послідовність реакцій виявлення. До виявлення кожного іона приступають лише після того, як всі інші іони, що

заважають його виявленню (тобто що також реагують з вживаним реагентом), будуть заздалегідь виявлені і видалені з розчину.

II. Кількісний аналіз. Дозволяє встановити кількісний вміст всіх або окремих компонентів, тобто відповідає на питання «скільки?».

При визначенні мікродомішок межа між цими видами аналізу часом стирається.

Відомий інший спосіб класифікації видів аналізу:

1. Валовий (загальний склад) – локальний.
2. Деструктивний – не деструктивний.
3. Контактний – дистанційний.
4. Дискретний – безперервний.

Класифікація видів аналізу може також ґрунтуватись на *природі* частинок, що виявляються або визначаються. За цією ознакою виділяють види аналізу:

1. Елементний (атомно-іонний).
2. Структурно-груповий (функціональний).
3. Молекулярний – виявлення і визначення хімічних сполук (наприклад, аналіз основних компонентів і домішок в повітрі O_3 , N_2 , O_2 , CO_2).
4. Ізотопний аналіз. Професійні аналітики цим видом аналізу займаються мало. Такий аналіз частіше проводять фізики, геологи. Наприклад, визначення дейтерієвої води в звичайній воді. Ізотопний аналіз необхідний при дослідженнях штучних елементів.
5. Речовинний аналіз встановлює, в якій формі присутній компонент, що цікавить нас, в аналізованому об'єкті і який вміст цих форм. Наприклад, ртуть може бути присутньою у воді у вигляді таких форм – Hg^0 , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $(CH_3)_2Hg$.
6. Фазовий аналіз – це аналіз включень в неоднорідному об'єкті, наприклад, мінералах. Так, CuS і CuO не розподілені в мінералі гомогенно, а утворюють окремі фази.

Методи аналітичної хімії:

Всі існуючі методи аналітичної хімії можна розділити на:

1. Методи пробовідбору.
2. Методи розкладання проб.
3. Методи розділення компонентів.
4. Методи виявлення (ідентифікації).
5. Методи визначення.

Є гібридні методи, в яких поєднуються методи розділення і вимірювання.

Найбільше значення мають методи визначення. Всі ці методи ґрунтуються на одному принципі – залежності між складом речовини і його властивостями.

Відповідно до іншої класифікації методи визначення ділять:

I. Хімічні методи – ґрунтуються на хімічних, зокрема електрохімічних реакціях. Аналізовану пробу піддають хімічній взаємодії з аналітичним реагентом.

II. Фізико-хімічні методи.

III. Фізичні методи. Ґрунтуються на фізичних явищах і процесах (наприклад, взаємодія речовини з потоком енергії).

IV. Біологічні методи – ґрунтуються на явищі життя.

Ця класифікація достатньо умовна. Так, фотометричні методи можуть бути і фізико-хімічними і чисто фізичними. В ядерно-фізичних методах іноді важливу роль відіграють хімічні операції (радіохімічні методи). Друга і третя групи методів об'єднуються під загальною назвою *інструментальні* методи аналізу.

1.2. Вчення про аналітичний сигнал. Біо- і хемосенсиори

Будь-який з методів аналізу використовує певний сигнал, який в даних умовах дають конкретні елементарні об'єкти.

Аналітичний сигнал – це будь-який прояв хімічних або фізичних властивостей речовини, який можна використовувати для встановлення якісного складу аналізованого об'єкту або для кількісної оцінки компонентів, що містяться в ньому.

Це фундаментальна характеристика речовини, така як заряд ядра атома, атомна маса та ін. Аналітичний сигнал – носій як якісної, так і кількісної інформації.

Класифікація аналітичних сигналів:

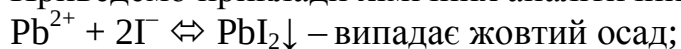
1. Фізичні сигнали.

Наприклад, випромінювання або поглинання світлового випромінювання речовинами при високих температурах. В результаті цього спостерігається *спектр*. Положення лінії в спектрі, яке можна охарактеризувати довжиною хвилі λ або частотою ν , вказує на присутність того або іншого елементу. Наприклад, попадання кухонної солі на газовий пальник вдома на кухні веде до забарвлення полум'я в жовтий колір. Довжина хвилі світла є якісною інформацією і свідчить про наявність в кухонній солі натрію. В той же час інтенсивність лінії випромінювання (I) дає інформацію про кількість аналіту. До фізичних аналітичних сигналів відносяться плавлення речовини (характеристика – $t_{пл}$), кипіння ($t_{кун}$), обертання площини поляризації світла (кут обертання), заломлення світла (показник заломлення) і ін.

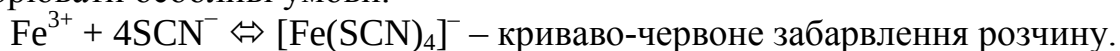
2. Хімічні сигнали.

Наприклад, випадання осаду – це якісний аналітичний сигнал, а його маса – це кількісний сигнал. До хімічних сигналів відносяться також зміна кольору, виділення газу, зміна температури розчину і ін.

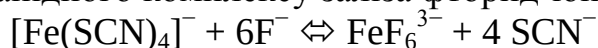
Приведемо приклади хімічних аналітичних сигналів:



$\text{Co}^{2+} + 4\text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ – поява блакитного забарвлення розчину в присутності етанолу. Тобто для прояву окремих сигналів необхідно створювати особливі умови.



Іноді аналітичний сигнал не проявляється або зникає в присутності деяких речовин. Наприклад, якщо додати до криваво-червоного розчину роданідного комплексу заліза фторид-іони, відбудеться знебарвлення:



Не з'явиться також червоне забарвлення розчину, якщо перед додаванням роданіду амонію в розчин солі заліза(III) ввести фосфат-іони. Це явище подавлення аналітичного сигналу називається **маскуванням**.

Сигнал, який відрізняється від інших високою селективністю, отримано при визначенні нікелю(II) за допомогою органічного реактиву, запропонованого в 1905 р. Л.О. Чугаєвим. Хімічний реактив називається **диметилгліоксим** (позначається H_2Dm) або **реактив Чугаєва**:

$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{Dm} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{HDm})_2\downarrow + 2\text{NH}_4^+$ – утворюється осад диметилгліоксимату нікелю(II) яскраво-червоного кольору.

3. Біологічні сигнали.

Ці аналітичні сигнали часто використовують для загального токсикологічного контролю об'єктів навколишнього середовища, тобто для біотестування. До біологічних сигналів відносяться:

- швидкість споживання кисню мікроорганізмами;
- зміна фотосинтетичної активності і флуоресценції водоростей;
- зміна рухової активності, частоти дихання і серцебиття дафній;
- зміна статичного стану медичної п'явки на динамічне і ін.

Біологічні аналітичні сигнали часто використовують в моніторингу.

Моніторинг – спеціальна інформаційно-аналітична система спостереження, контролю і оцінки стану природного середовища. На основі біологічних сигналів сконструйовано біосигналізатори токсичності СБ-1, СБР-1. Пристрій складається з робочих акваріумів з рибами і електродами, фотодатчиків, що фіксують перехід риб з однієї зони в іншу. Якщо контрольована вода не токсична, риби не йдуть із зони надходження води. Якщо у воді містяться токсиканти, то риби переходять в безпечну зону акваріума, куди додатково подається чиста вода. Сигнал про токсичність подається у разі переходу не менш 3-х риб з п'яти за даний проміжок часу (5-25 хвилин). Щоб риби не адаптувалися до низьких концентрацій токсикантів, акваріуми по черзі змінюють.

Безперервний біоконтроль здійснюють за допомогою біосигналізатора, сконструйованого на основі акваріуму, в якому розміщено 10 молюсків, стулки раковин яких сполучені з датчиками переміщення, що формують дискретні сигнали, відповідні двом положенням стулок “відкрито” або “закрито”. Сигнал про токсичність води, що подається до акваріуму, формується при одночасному закриванні стулок раковин не менше, ніж у 70% молюсків. Біологічний аналітичний сигнал – складне поняття, для нього характерна властивість адаптивності.

Одним з нових напрямів в аналітичній хімії є використання мікроелектроніки і комп'ютерів. Цей напрям включає розробку хемо- і біосенсорів. **Хімічний сенсор** – це невеликий пристрій, здатний безперервно визначати концентрацію хімічних складових в рідинах або газах і перетворювати цю інформацію на електричний або оптичний сигнал в режимі реального часу, як це показано на рис. 1.1:

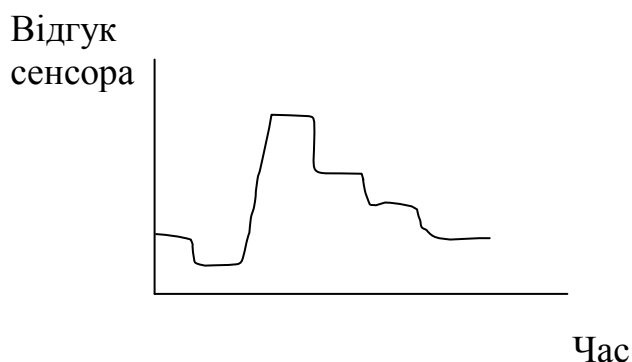
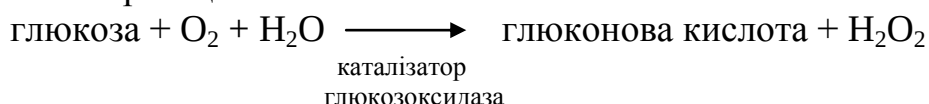


Рис. 1.1. Зміна сигналу сенсора в часі

Біосенсиори - це безреагентна система, що містить специфічну до визначуваної речовини поверхню, покриту біомолекулами, що розпізнають молекулярні ділянки або їх аналоги. Біосенсиори можна порівняти з біорецепторами (датчиками живого організму), які перетворюють всі типи сигналів з навколишнього середовища в електричні. В основі біосенсорів лежать ферменти – біологічні каталізатори. Фермент каталізує тільки один тип реакцій або тільки одну реакцію взагалі.

Наприклад, візьмемо датчик кисню (спеціальний кисневий електрод Кларка). Покриємо його плівкою, що містить фермент глюкозооксидазу, і опустимо в аналізований розчин. У присутності кисню можливе протікання реакції:



Чим більше глюкози в розчині, тим більше кисню витрачається і тим менше струм в ланцюзі. Ніяку іншу речовину, окрім глюкози, цей датчик не визначає. Тобто можна обстежувати хворих на цукровий діабет. Замість датчика можна взяти іоночутливий транзистор. Принцип той самий, але головна перевага такого біосенсора – невеликі габарити і

багатофункціональність. Так, в Японії виготовляють багатоканальний сенсор на сечовину, глюкозу і калій розміром всього $2 \times 6 \times 0,4$ мм. Зараз чисті ферменти в біосенсорах не застосовують, а використовують препарати тканин багатоклітинних рослин і тварин. Адже вони теж містять ферменти, але отримувати їх набагато простіше і дешевше. Наприклад, концентрацію аскорбінової кислоти в пробі можна визначити за допомогою електроду на кисень, нанизавши на нього шматочок свіжого огірка або гарбуза – джерела ферменту аскорбіноксидази. Зараз відомі сенсори на десятки речовин.

Другий напрям – це реалізація цілих аналітичних схем в межах мікроелектронного плоского чіпа (мікросхеми). Ідея була висловлена Террі в 1979 році. Вона обіцяла перспективу істотного здешевлення аналізу. Недавно описана мініатюризована схема загального хімічного аналізу для контролю об'єктів навколишнього середовища. В межах однієї мікросхеми здійснюється підготовка проби, розділення компонентів, подальша реєстрація (все – автоматично). На кремнієвій або скляній пластинці методами фотолітографії або нарощування плівок наноситься потрібна система комунікацій. Наприклад, для електрофоретичного визначення використаний капіляр діаметром 10-30 мкм довжиною 9,6 см, на якому реалізується 70 тис. теоретичних тарілок (метод капілярного електрофорезу, що інтенсивно розвивається).

Пошук нових аналітичних сигналів продовжується. Так, на кафедрі аналітичної хімії Донецького національного університету професором Шевчуком І.О. було відкрито новий аналітичний сигнал. При кристалізації з органічних розчинників трибензиламін і інші органічні речовини утворюють ритмічні і хвилові структури, характерні для кожного розчинника і речовини. Утворення хвилових кристалізаційних структур відбувається спонтанно при випаровуванні розчинника. У розчинах трибензиламіну в органічних розчинниках утворюється до 50 центрів кристалізації на 1 мм^2 . При випаровуванні розчинника навколо центрів кристалізації утворюються концентричні кола. Зовнішні хвилі від різних центрів кристалізації стикаються одна з одною. Залежність відстані між концентричними колами від концентрації трибензиламіну C має лінійний характер $l=kC+b$. Цей сигнал ґрунтується на явищі ритмічної самоорганізації асоціатів і мікрокристалів.

1.3. Властивості аналітичного сигналу

Аналітичні сигнали можна зобразити графічно. Зобразимо сигнали 4-х елементарних об'єктів (рис. 1.2).

При певних значеннях величини x , що є константами для даної речовини ($t_{\text{кип}}$, $t_{\text{пл}}$, λ), з'являються аналітичні сигнали. Компоненти 1 і 2 дають роздільні сигнали, які можуть бути використані для їх якісного

виявлення (по величині x) або для кількісного визначення по величині y . Сигнали компонентів 3 і 4 перекриваються, тому якісне виявлення і кількісне визначення неможливі. Один компонент заважає виявленню іншого. Говорять, що сигнали 1 і 2 **специфічні**, а сигнали 3 і 4 **неспецифічні**.

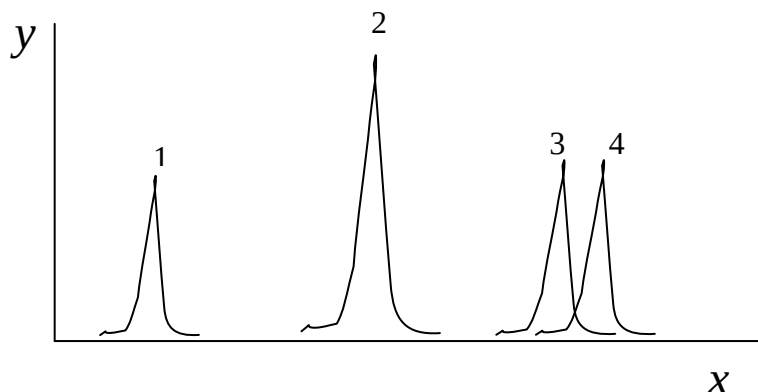


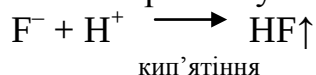
Рис. 1.2. Сигнали чотирьох різних елементарних об'єктів:

y – інтенсивність аналітичного сигналу (маса осаду, інтенсивність випромінювання світла і ін.); x – змінна величина, постійна для даного елементарного об'єкту, тобто його якісна характеристика (довжина хвилі світла, що випромінюється, температура плавлення і ін.)

Рис. 1.2 ілюструє першу властивість аналітичного сигналу – **специфічність**.

Якщо сигнали неспецифічні, то їх селективність (специфічність) можна підвищити наступними прийомами.

1. **Маскування**. Після маскування і виявлення визначуваного компонента створюють умови, в яких компонент знову дає сигнал, – **демаскують** цей компонент. Наприклад, у разі маскування сигналу іона Fe(III) в присутності фторид-іонів способом демаскування може бути підкислення розчину з подальшим видаленням леткої HF :



2. **Попереднє розділення** визначуваного компонента та компонента, що заважає.

3. Використання **іншого методу (або сигналу)**.

Зобразимо аналітичний сигнал в інших координатах (рис. 1.3). Інтенсивність аналітичного сигналу y залежить від кількості n елементарних об'єктів, що викликають цей сигнал (це може бути концентрація C , кількість молей v , масова частка ω і т.д.).

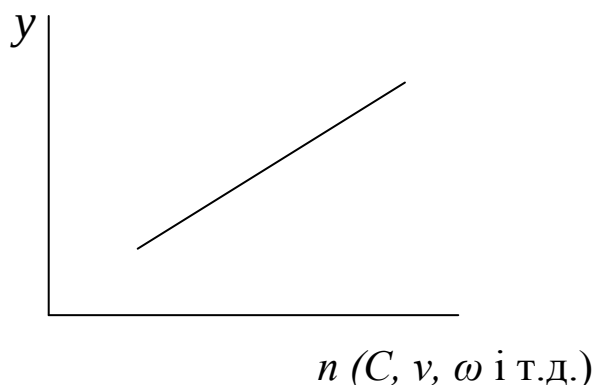


Рис.1.3. Залежність інтенсивності аналітичного сигналу y від кількості елементарних об'єктів n

Математичну функцію $y=S \cdot n$ називають **градувальною функцією**, її графічне зображення називається **градувальним графіком**.

Коефіцієнт S називають чутливістю методу аналізу. **Чутливість** – це друга властивість аналітичного сигналу. Градувальний графік може бути прямою лінією або нелінійною залежністю. У другому випадку чутливість S не є постійною величиною. Коефіцієнт S має смисл тангенса кута нахилу лінійного градувального графіка або відгук сигналу на приріст кількості елементарних об'єктів $\Delta y / \Delta x$. На рис. 1.4 чутливість визначення у першого сигналу вища, ніж у другого.

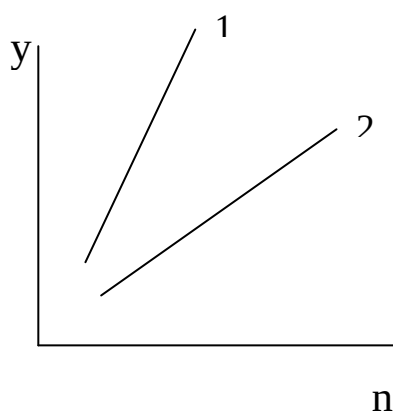


Рис.1.4. Графічне зображення двох аналітичних сигналів

Серед методів аналізу відрізняють абсолютні і відносні. До абсолютних методів відносяться такі, в яких концентрацію визначають за допомогою фундаментальних фізичних сталих і законів, таких, як молярні маси і співвідношення стехіометрії в гравіметрії та титриметрії, стала Фарадея та закони електролізу в кулонометрії. Абсолютні методи не потребують градування (на крайній випадок градування можна

виповнити один раз). У відносних методах параметри градууювальної функції (коефіцієнт чутливості та сигнал фону) слід кожен раз визначати експериментально наново. Методи, що ґрунтуються на фізичних явищах, як правило, є відносними і потребують градування.

Зменшення кількості елементарних об'єктів, що викликають аналітичний сигнал, спричиняє зменшення інтенсивності сигналу. Якщо інтенсивність нижча за якусь визначену і характерну для даного методу значення, у ряді паралельних дослідів сигнал вдається зміряти, а в інших – ні. Говорять, що в таких умовах аналітичний сигнал упевнено виявити не можна. Цьому положенню на рис. 1.5 відповідають інтенсивності сигналу в заштрихованій області.

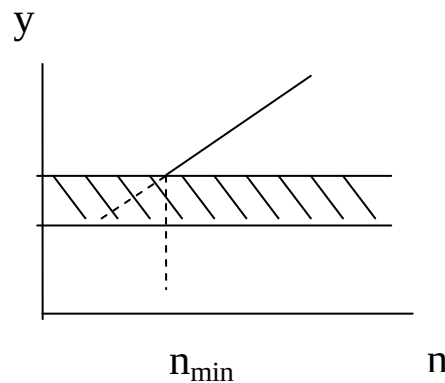


Рис. 1.5. Визначення межі виявлення сигналу

Нижче за цю область виявлення не вдається ні в одному з паралельно проведених дослідів. Верхня межа заштрихованого інтервалу визначає величину **межі виявлення**. Межа виявлення – це третя властивість аналітичного сигналу.

Межа виявлення – це найменша концентрація $C_{\min}$ (або $n_{\min}$), яку можна виявити з довірчою імовірністю P :

$$C_{\min} = \frac{y_{\min} - \bar{y}_{\text{хол}}}{S},$$

де $y_{\min}$ – граничне значення аналітичного сигналу, яке ще можна виміряти на даному приладі; $\bar{y}_{\text{хол}}$ – середнє значення цього параметру в холостому досліді; S – коефіцієнт чутливості. Для оцінки $y_{\min}$ використовують статистичні критерії – k (коефіцієнт, який характеризує довірку імовірність) та $S_{\text{хол}}$ (стандартне відхилення холостого досліді):

$$y_{\min} = \bar{y}_{\text{хол}} + k \cdot S_{\text{хол}}$$

Коефіцієнт k приймають рівним 2, 3 і вище (зазвичай 3). Чим більше значення k , тим вище межа надійного виявлення сигналу.

Значення межі виявлення залежить від:

1. *Величини чутливості* S – чим більше чутливість, тим краще (тобто менше) межа виявлення (рис. 1.6).

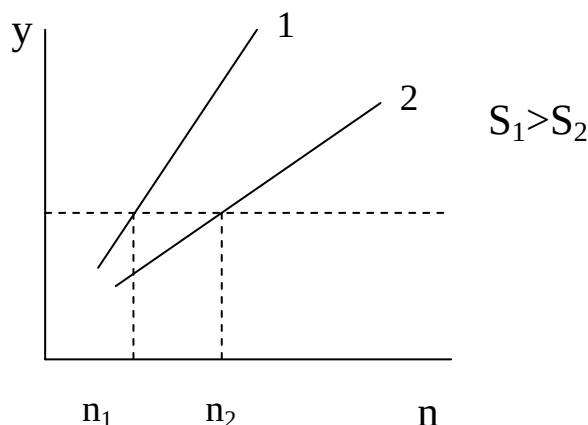


Рис.1.6. Межі виявлення двох сигналів з різною чутливістю

2. Величини фону (шуму, background).

Якщо градувальний графік не проходить через початок координат, то алгебраїчне рівняння, що його описує, можна записати наступним чином: $y = S \cdot n + b_0$. Вільний член b_0 (відрізок, що відсікається градувальною прямою на осі ординат) представляє собою сигнал фону. **Фон (шум)** – це невеликі випадково виникаючі сторонні сигнали, що з'являються навіть при повній відсутності даних елементарних об'єктів та відповідають нульовій концентрації визначуваного компонента (рис. 1.7).

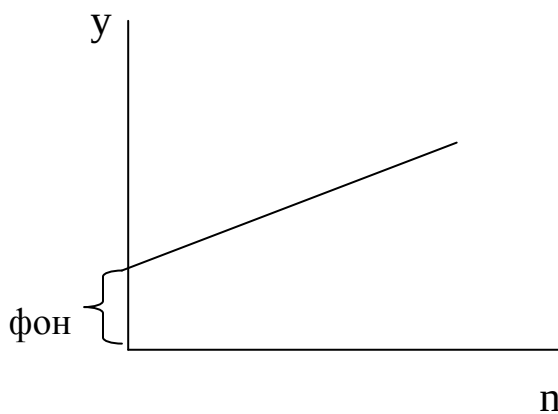


Рис. 1.7. Сигнал, що має фон (шум)

Аналітичний сигнал повинен мати настільки високу інтенсивність, щоб він виразно виділявся на фоні шуму.

З погляду теорії аналітичного сигналу при класифікації аналітичних методів характер процесу, що обумовлює виникнення аналітичного сигналу, повинен грати першорядну роль.

На цій основі методи аналізу можна розділити на хімічні, електрохімічні, спектроскопічні і радіохімічні (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Класифікація методів аналізу

Група методів	Вимірювана величина	Назва методу
Хімічні методи	Маса	Гравіметрія
	Об'єм розчину реагенту	Титриметрія
	Об'єм газоподібних продуктів реакції	Газоволлюметрія
Електрохімічні методи	Рівноважний потенціал електродів	Потенціометрія
	Опір поляризованого електроду	Вольтамперометрія
	Кількість витраченої електрики	Кулонометрія
	Електропровідність розчину	Кондуктометрія
Спектроскопічні методи	ПОТІК ФОТОНІВ: – що випромінюються атомами при переходах зовнішніх електронів	Атомно-емісійний метод
	– поглинених атомами при переходах зовнішніх електронів	Атомно-абсорбційний метод
	– що випромінюються при переходах внутрішніх електронів атомів	Рентгенівська спектроскопія
	– поглинених при переходах зовнішніх електронів в молекулах	Фотометрія
	– поглинених при зміні коливальної енергії молекули	ІЧ-спектроскопія
	– що випромінюються атомами або молекулами після попереднього поглинання фотонів з вищою енергією	Люмінесцентний аналіз
	відносна маса іонів при русі в магнітному полі	Мас-спектральний аналіз
Радіохімічні методи	РАДІОАКТИВНЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ ЯДЕР: – що виникає в результаті ядерних перетворень	Активаційний метод
	– доданих до досліджуваного матеріалу	Метод радіоактивних індикаторів

1.4. Способи визначення концентрації речовин

1. Метод градувального графіка. В координатах інтенсивність аналітичного сигналу y – вміст компонента C з використанням стандартних розчинів або зразків порівняння з точно відомим вмістом визначуваного компонента будують градувальний графік, за яким потім визначають C_x – концентрацію компонента в аналізованому розчині або зразку (рис. 1.8).

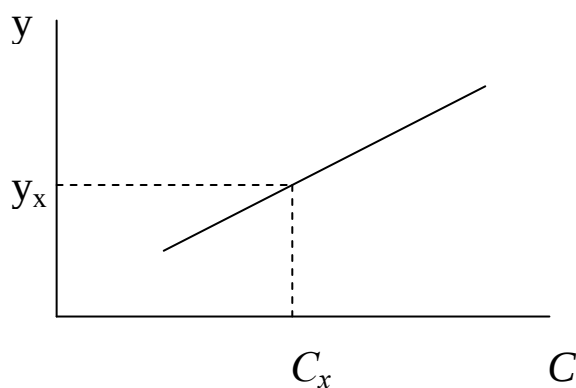


Рис. 1.8. Градувальний графік

2. Метод стандартів (може бути застосований тільки для лінійної градувальної функції).

Вимірюють аналітичний сигнал в зразку порівняння (еталонному зразку) з відомим вмістом компонента і в аналізованій пробі.

$$y_{cm} = S \cdot C_{cm}$$
$$y_x = S \cdot C_x, \text{ де } S - \text{чутливість методу. Звідси}$$
$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot y_x}{y_{cm}}$$

3. Метод добавок – дозволяє врахувати вплив матриці (може бути застосований тільки для лінійної градувальної функції). У цьому випадку градувальну функцію будують не окремо від зразку, використовуючи серію спеціально приготовлених розчинів різної концентрації, а безпосередньо додають відомі кількості визначуваного компонента для окремих порцій розчину зразку.

3.1. Розрахунковий. Беруть 2 аліквоти розчину аналізованої проби. В одну з них вводять добавку визначуваного компонента відомого вмісту. Вимірюють величину аналітичного сигналу в розчині без добавки і з добавкою.

$$y_x = S \cdot C_x$$
$$y_{x+доб} = S \cdot (C_x + C_{доб}). \text{ Звідси}$$
$$C_x = C_{доб} \frac{y_x}{y_{x+доб} - y_x}$$

3.2. Графічний. Беруть n аліквот аналізованої проби. До аліквот 2,3 і т.д. вводять відомі зростаючі кількості визначуваного компонента.

Концентрацію в невідомому розчині визначають шляхом екстраполяції графіка до перетину з віссю абсцис (рис. 1.9):

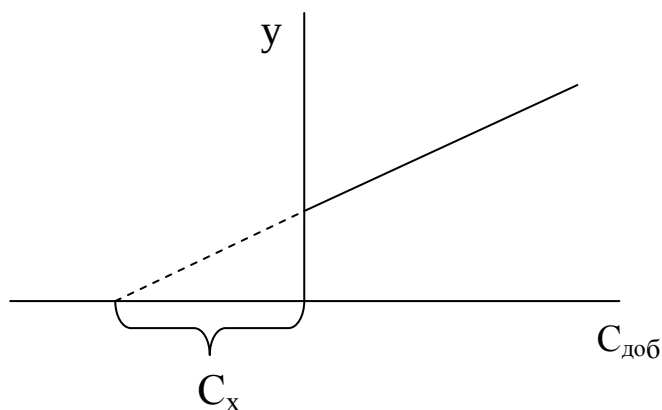


Рис. 1.9. Градувальний графік за методом добавок

Відмітимо, що величина сигналу фону за допомогою методу добавок не може бути знайдена. При використанні метода добавок вона повинна бути точно відома.

Таким чином, ми розглянули основне фундаментальне поняття аналітичної хімії – аналітичний сигнал, встановили його властивості. Показали, яке різноманіття аналітичних сигналів використовується в даний час в промисловості, медицині, контролі екологічної безпеки. В наступному розділі ми почнемо докладніший розгляд хімічних аналітичних сигналів і їх застосування для цілей ідентифікації речовин.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн.1. – С. 15-34, 74-76.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 8-10, 150-152. – Ч. 2. – С. 143-151.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн.1. – С. 6-22. – Кн.2. – С. 301-302.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах / Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш. шк., 2004. – Кн.1. – С. 9-12, 24-37, 56-58.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 2. – С. 4-10.
6. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 5-21.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Поняття «Аналітична хімія» як наука та її основні задачі.

2. Класифікація видів аналізу. В чому відмінність якісного від кількісного аналізу? Різновиди якісного та кількісного аналізу.
3. Методи аналітичної хімії. Класифікація методів.
4. Який основний принцип лежить в основі всіх методів визначення речовини?
5. Що покладено в основу кожного методу аналізу?
6. Як в аналітичній хімії визначається як поняття люба проява хімічних, фізичних або біологічних властивостей речовини, яку можна використати для якісного та кількісного аналізу?
7. Класифікація аналітичних сигналів.
8. Дайте визначення таким поняттям: моніторинг, хімічний сенсор, біосенсор.
9. Яку інформацію можна отримати із графічного зображення аналітичного сигналу? Наведіть конкретні приклади.
10. Як можна підвищити селективність аналітичних сигналів?
11. Опишіть математичну залежність інтенсивності аналітичного сигналу від кількості елементарних об'єктів. Як вона зветься? Наведіть її графічне зображення.
12. Чутливість та межа виявлення аналітичних сигналів. Від яких факторів вони залежать?
13. Класифікація методів аналізу за характером процесу, який обумовлює виникнення аналітичного сигналу.
14. Назвіть способи визначення концентрації речовин.
15. Дайте характеристику способам визначення концентрації речовин:
 - а) метод градувального графіку;
 - б) метод стандартів;
 - в) метод добавок (розрахунковий та графічний).

Розділ 2

РОЗДІЛЕННЯ І ІДЕНТИФІКАЦІЯ ІОНІВ ХІМІЧНИМИ І ІНСТРУМЕНТАЛЬНИМИ МЕТОДАМИ

Розділення та ідентифікацію іонів проводять, використовуючи методи якісного аналізу.

2.1. Методи якісного аналізу

У хімічних методах якісного аналізу використовують **якісні аналітичні реакції**. За допомогою таких реакцій потрібний хімічний елемент чи функціональну групу перетворюють у сполуку, яка має ряд

характерних властивостей: колір, запах, агрегатний стан.

Речовина, яка використовується для проведення якісної аналітичної реакції, зветься **реагентом або реактивом**.

Хімічні методи характеризуються високою селективністю, простотою виконання, надійністю, але чутливість їх не дуже висока: 10^{-5} – 10^{-6} моль/л. У тих випадках, коли потрібна більш висока чутливість, використовують фізико-хімічні або фізичні методи аналізу.

Фізичні методи ґрунтуються на вимірюванні певного фізичного параметра системи, який залежить від вмісту компонента. Наприклад, у спектральному якісному аналізі використовують спектри випромінювання, бо кожний хімічний елемент має характерний для нього спектр випромінювання. За спектром випромінювання інертний хімічний елемент гелій був відкритий спочатку на сонці, а потім знайдений на землі. У люмінесцентному якісному аналізі використовують спектри люмінесцентного випромінювання, які характерні для індивідуальної речовини. У фізико-хімічних методах аналізу спочатку виконують відповідну хімічну реакцію, а потім використовують який-небудь фізичний метод для дослідження одержаного продукту реакції. Фізичні та фізико-хімічні методи аналізу досить часто дозволяють проводити і якісний аналіз, і кількісний аналіз. При виконанні хімічного якісного аналізу потрібна певна кількість речовини. В залежності від взятої для аналізу кількості речовини методи аналізу діляться на **макрометоди, напівмікрометоди, мікрометоди та ультрамікрометоди** аналізу.

При **макроаналізі** використовують 0,5 – 1,0 г речовини або 20 – 50 мл розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах, осади відділяють фільтруванням через фільтри, наприклад, паперові.

При **мікроаналізі** використовують, як правило, від 0,01 до 0,001 г речовини або від 0,05 до 0,5 мл розчину, реакції виконують крапельним або мікрокристалоскопічним методом.

Напівмікроаналіз займає проміжне становище між макрометодами та мікрометодами. Для аналізу звичайно використовують від 0,01 до 0,1 г сухої речовини або 0,5 – 5,0 мл розчину. Аналітичні реакції звичайно проводять у конусних пробірках, дозування розчину проводиться за допомогою крапельниці. Розділення твердої та рідкої фази проводять за допомогою центрифуги.

2.2. Способи виконання аналітичних реакцій

Аналітичні реакції виконують «сухим» та «мокрим» способом. У першому випадку пробу, яку аналізують, і аналітичний реагент беруть у твердому стані і, як правило, нагрівають до високої температури. До таких реакцій відносяться:

1. Реакція забарвлення полум'я. Леткі солі деяких металів на платиновій дротині вносять у ту частину полум'я пальника, яка не світиться, і спостерігають забарвлення полум'я в характерний колір.

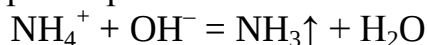
2. Реакція утворення “перлів” бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ або гідрофосфату амонію натрію $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$. Невелику кількість однієї з цих солей сплавляють у вушку платинової дротини до утворення склоподібної маси, яка дещо нагадує перлину. Потім на неї наносять декілька крупинок речовини, яку аналізують, і знову вносять в полум'я пальника. За зміною забарвлення “перлини” роблять висновок про наявність відповідних хімічних елементів.

3. Реакції сплавлення з сухими речовинами: (Na_2CO_3 , KClO_3 , KNO_3 тощо) з одержанням специфічно забарвлених продуктів.

Реакції, які виконані «сухим» способом, носять допоміжний характер, використовуються для попередніх випробувань. Реакції, виконані “мокрим” способом (у розчині), є основними в якісному аналізі. Реакції, які виконуються “мокрим” способом повинні супроводжуватися “зовнішнім” ефектом: зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу тощо, тобто мати аналітичний сигнал.

2.3. Чутливість і специфічність аналітичних реакцій

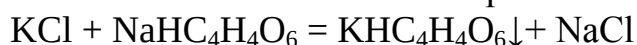
В якісному аналізі хімічні реакції характеризують параметрами специфічність або селективність, чутливість. Специфічною є така реакція, за допомогою якої можна визначити наявність певного іона у присутності інших іонів. Прикладом специфічної реакції є відкриття іонів NH_4^+ дією розчину сильного лугу при нагріванні:



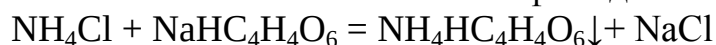
Якщо в аналізованій пробі є іони амонію, то при нагріванні виділяється газоподібний аміак, який легко можна визначити по запаху або за зміною кольору червоного лакмусового папірця. Ця реакція специфічна, їй не заважають ніякі інші іони.

Специфічних реакцій в якісному аналізі відомо небагато, тому використовуються реакції, які можна проводити лише тоді, коли в аналізованому розчині відсутні ті іони, які заважають проведенню потрібної реакції.

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



Якщо в аналізованій пробі є іони калію, то утворюється білий осад кислого виннокислого калію. Але точно такий ефект дають іони NH_4^+ :



Отже іони амонію заважають визначенню іонів калію. Тому перед визначенням іонів калію потрібно видалити іони амонію. Ефективне виконання селективних реакцій можливе, якщо із розчину видалити іони, які заважають визначенню даного іону або речовини. Найчастіше для цього використовують розділення системи (на осад та розчин) так, щоб іон, який визначається, та іон, який заважає цьому, знаходилися у різних частинах системи.

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

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

За пропозицією термінологічної комісії ІЮПАК (міжнародний союз теоретичної і прикладної хімії) для характеристики найменшого вмісту, який можна визначити за даною методикою, рекомендує використовувати термін – межа визначення. Таким чином, **межа визначення** – найменший вміст компонента, при якому даною методикою визначають присутність визначуваного компонента з заданою довірчою імовірністю 0,9. Наприклад, $C_{\min 0.9} = 0,01\text{мкг}$, означає, що даним методом визначають 0,01 мкг речовини з довірчою імовірністю 0,9. Довірчу імовірність позначають P , тоді у загальному вигляді межу визначення треба позначати так: $C_{\min p}$.

Слід пам'ятати, що чутливість реакції не можна характеризувати лише абсолютною кількістю речовини. Важливе значення має і концентрація іонів або речовини у розчині. Найменша концентрація іонів або речовини, при якій можна їх виявити за даною реакцією, називається граничною концентрацією. В аналітичній практиці використовують величину, обернену граничній концентрації, яка називається "**граничне розведення**". Кількісно граничне розведення (h) виражається співвідношенням:

$$h = \frac{1}{V_{\text{розчину}}},$$

де $V_{\text{розчину}}$ – об'єм максимально розведеного розчину (у мл), що містить 1 г речовини або іонів, які треба відкрити. Наприклад, для реакції на іони заліза за допомогою роданіду калію граничне розведення 1:10000. Це значить, що при розведенні розчину, який містить 1 г іонів заліза, до об'єму 10000 мл (10 л) виявлення іонів Fe^{3+} за допомогою даної реакції ще

можливе.

Чутливість реакцій значною мірою залежить від умов їх проведення (рН розчину, нагрівання чи охолодження додавання неводних розчинників тощо). На чутливість реакцій впливають також сторонні іони, які в більшості випадків присутні в розчині, який аналізують.

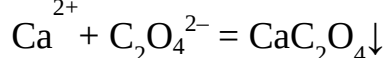
Проведення якісного аналізу досліджуваної проби можливе двома методами, які мають такі назви:

а) *дробний аналіз*;

б) *систематичний аналіз*.

Дробний аналіз використовують для виявлення потрібних іонів у присутності інших іонів. Так як специфічних реакцій, які дозволяють виявити певний іон у присутності будь-яких інших іонів, відомо небагато, то у дробному аналізі багато якісних реакцій проводять після попередньої обробки аналізованої проби реагентами, що осаджують або маскують іони, які заважають проведенню визначення. Значний внесок у теорію і практику дробного аналізу вніс Н.А. Тананаєв. Аналітичні реакції у дробному аналізі називають дробними реакціями.

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



Визначення Ca^{2+} у вигляді CaC_2O_4 можливе у відсутності катіонів свинцю, срібла, ртуті(I), які з оксалат-іоном утворюють осад, нерозчинні в надлишку реагента. Їх відділяють із розчину дією металічного цинку. Катіони Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} та Mn^{2+} з надлишком оксалат-іона утворюють розчинні комплекси, однак при великій концентрації іонів Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , і Mg^{2+} їх осаджують розчином аміаку. Отже, при дії металічного цинку в аміачному середовищі більшість катіонів, які заважають визначенню кальцію з оксалат-іонами, випаде осад або у вигляді металів або у вигляді гідроксидів. Осад відфільтровують. Іони стронцію і барію, які утворюють нерозчинні в оцтовій кислоті оксалати, відділяють у вигляді сульфатів дією H_2SO_4 , з огляду на те, що CaSO_4 значно розчинний у воді.

До кислого фільтрату після відділення сульфатів барію і стронцію додають оксалат амонію а потім концентрований розчин аміаку до рН 8. Буферна суміш, яка при цьому утворюється в розчині, підтримує постійні значення рН, що забезпечує повноту осадження CaC_2O_4 .

Систематичним аналізом називають аналіз досліджуваної суміші іонів шляхом розділення їх на декілька аналітичних груп. Іони певної аналітичної групи виділяють з розчину дією групового реагенту. Груповий реагент повинен кількісно осаджувати іони відповідної аналітичної групи,

а надлишок групового реагенту не повинен заважати визначенню іонів, які залишилися в розчині. Одержаний осад повинен бути розчинним у кислотах або інших реагентах, щоб можна було визначити іони, що були в осаді.

2.4. Хімічні реактиви та робота з ними

Хімічні реактиви – це речовини, що використовуються для хімічних реакцій. За ступенем чистоти і призначенням виділяють наступні категорії (**кваліфікація**) реактивів:

- 1) особливої чистоти («о.с.ч.» (надвисокої очистки));
- 2) хімічно чисті («х.ч.»);
- 3) чисті для аналізу («ч.д.а.»);
- 4) чисті («ч.»);
- 5) технічні продукти, розфасовані в дрібну тару («техн.»).

Реагенти особливої чистоти готують для спеціальних потреб; їхня чистота може бути надзвичайно високою. До категорії «х.ч.» відносять реагенти максимальної чистоти, яку можна досягти при звичайній (не спеціальній) техніці виробництва у великих масштабах. Чистота реактивів різних категорій регламентується ДЕСТ і технічними умовами (ТУ), номери яких повинні позначатися на етикетках. Іноді на цих же етикетках указується вміст основних домішок.

Реактиви також розділяють у залежності від їхнього складу і призначення. За складом реактиви поділяють на:

- а) неорганічні реактиви;
- б) органічні реактиви;
- в) реактиви, мічені радіоактивними ізотопами, тощо.

За призначенням виділяють, наприклад, органічні аналітичні реагенти, комплексоны, фіксанали, рН-індикатори, первинні стандарти, розчинники для спектроскопії тощо. Призначення реактивів часто відбито на етикетках, де іноді також указують ряд відомостей, що відносяться до реактивів як до індивідуальних хімічних сполук, особливо у випадку органічних речовин. Вказується повна раціональна назва, назва на декількох мовах, формула, молярна маса, температура плавлення або інші характеристики, а також номер партії і дата випуску. При роботі з хімічними реактивами необхідно враховувати їх токсичність і виконувати правила техніки безпеки. Всі роботи з реактивами, при взаємодії яких утворюються шкідливі для здоров'я речовини, треба проводити у витяжній шафі. При роботі з кислотами та лугами треба пам'ятати про правила обережного поводження з ними. При попаданні на шкіру людини вони можуть спричинити опіки, а при попаданні на одягу – її псування. При розбавленні концентрованої сірчаної кислоти необхідно обережно **литу кислоту у воду**, а не навпаки. Після роботи у лабораторії необхідно ретельно вимити руки.

2.5. Якісний аналіз неорганічних речовин

Якісний аналіз неорганічних речовин дозволяє встановити якісний склад як індивідуальних речовин, так і сумішей. Якісний аналіз неорганічних речовин поділяється на аналіз катіонів та аналіз аніонів.

2.5.1. Класифікація катіонів і аніонів

В ході систематичного аналізу катіони і аніони заздалегідь ділять на групи. Для цього використовують *групові реагенти* – реактиви, що діють аналогічно на групу катіонів або аніонів.

Вимоги до групових реагентів:

1. Реагент повинен осаджувати іони даної групи практично кількісно.
2. Отриманий осад повинен легко розчинятися.
3. Надлишок доданого реагенту не повинен заважати виявленню тих іонів, які залишилися в розчині.

Аналітична група – група катіонів, які з яким-небудь одним реактивом за певних умов можуть давати схожі аналітичні реакції.

Існує декілька методів систематичного аналізу катіонів у залежності від застосування групових реагентів:

а) сульфідний (сірководневий) метод, групові реагенти – сірководень та сульфід амонію;

б) кислотно-основний метод, групові реагенти – кислоти (HCl, H₂SO₄), основи (NaOH, KOH, NH₃·H₂O);

в) аміачно-фосфатний метод, груповий реагент – суміш (NH₄)₂HPO₄ + NH₃.

З екологічної точки зору переважна кислотно-основна класифікація, де як групові реагенти використовують розчини кислот і лугів.

Кислотно-основна класифікація катіонів

№ групи	Катіони	Груповий реагент	Характеристика групи
I	K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺	Немає. Хлориди, сульфати та гідроксиди розчинні у воді	–
II	Ag ⁺ , Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺	2 М HCl	AgCl, PbCl ₂ ,

		Хлориди не розчиняються у воді та кислотах	Hg_2Cl_2
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	1 М H_2SO_4 Сульфати не розчиняються у воді, кислотах	BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn(II) , Sn(IV) , As(III) , As(V)	Надлишок 4 М NaOH або KOH . Гідроксиди не розчиняються у воді, розчиняються і в кислотах, і в лугах	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Al(OH)}_4]^-$, $[\text{Cr(OH)}_4]^-$, SnO_2^{2-} , SnO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-}
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb(III) , Sb(V)	Надлишок 25% NH_4OH . Гідроксиди не розчиняються у воді, в аміаку і лугах	Mg(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Bi(OH)_3 , Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Sb(OH)_3 , SbO(OH)_3
VI	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	Надлишок 25% NH_4OH . Гідроксиди не розчиняються у воді, у надлишку лугу, розчиняються в аміаку, утворюють аміакати	$[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Hg(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cd(NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co(NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni(NH}_3)_6]^{2+}$

Сірководнева класифікація катіонів

№	Катіони	Груповий реагент	Характеристика групи
I	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	немає	
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ (NH_4OH+NH_4Cl) Карбонати не розчиняються у воді	$CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$
III	Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}	$(NH_4)_2S$ pH=9,25 (NH_4OH+NH_4Cl) Сульфіді не розчиняються у воді, аміаку, розчиняються в HCl	$Al(OH)_3$ – білий $Cr(OH)_3$ – сіро-фіолетовий Fe_2S_3 – чорний FeS – чорний NiS – чорний CoS – чорний ZnS – білий MnS – тілесний
IV	а) Cu^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} (Pb^{2+}) б) $As(III,V)$, $Sb(III,V)$, $Sn(II,IV)$	H_2S (pH=0,5) Сульфіді не розчиняються в HCl	CuS – чорний HgS – чорний CdS – жовтий Bi_2S_3 – чорний As_2S_3 – жовтий, $As(V)$ відновлюється в процесі осадження, As_2S_5 виділяється тільки в 6 M HCl Sb_2S_3 – оранжево-червоний Sb_2S_5 – оранжево-червоний SnS – бурий SnS_2 – жовтий
V	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2 M HCl	$AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2

Класифікація аніонів

№ групи	Аніони	Груповий реагент
I	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	BaCl_2 в нейтральному або слабколужному середовищі
II	Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SCN^- , CN^- , BrO_3^- , IO_3^-	AgNO_3 в 2 М HNO_3
III	NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , ClO_3^- , MnO_4^-	немає

2.5.2. Схеми розділення і систематичного аналізу катіонів за кислотно-основною і сірководневою класифікаціями

Систематичний аналіз починають з попередніх випробувань, які найчастіше проводять сухим шляхом. Потім проводять розчинення проби і знаходження окремих катіонів (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} та ін.), для яких відомі специфічні якісні реакції (як відомо, проведенню специфічних реакцій не заважають інші катіони). Проводять ряд інших попередніх випробувань:

1. Відсутність забарвлення аналізованого розчину або зразка дозволяє припустити відсутність катіонів Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

2. Гідроліз. Якщо реакція розчину нейтральна, то катіони Sn(II,IV) , Sb(III,V) , Bi^{3+} , Hg^{2+} відсутні.

3. Осаджують у вигляді гідроксидів та основних солей катіони 2-6 груп, діючи на окремі порції розчину K_2CO_3 або Na_2CO_3 , а в фільтраті знаходять іони Na^+ (коли діяли K_2CO_3) та K^+ (коли діяли Na_2CO_3).

4. Проба з H_2SO_4 . Якщо немає осаду, відсутні катіони Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} .

5. Проба з HCl . Якщо відсутній осад, немає катіонів Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} .

При відсутності катіонів II та III груп або після відділення цих груп дією надлишку NaOH розділяють досліджувану суміш таким чином: катіони I та IV групи за кислотно-основною класифікацією знаходяться у розчині, а катіони V та VI груп знаходяться в осаді у вигляді гідроксидів. Подальше розділення катіонів V та VI груп проводять дією надлишку аміаку. При цьому гідроксиди катіонів VI аналітичної групи утворюють розчинні аміакати, а гідроксиди V аналітичної групи залишаються в осаді.

Таким чином, основним завданням групового аналітичного реагенту є:

- а) знаходження у розчині, що аналізують, катіонів відповідної аналітичної групи;
- б) відділення катіонів певної групи від катіонів інших аналітичних груп.

Схема розділення катіонів за кислотно-основною класифікацією

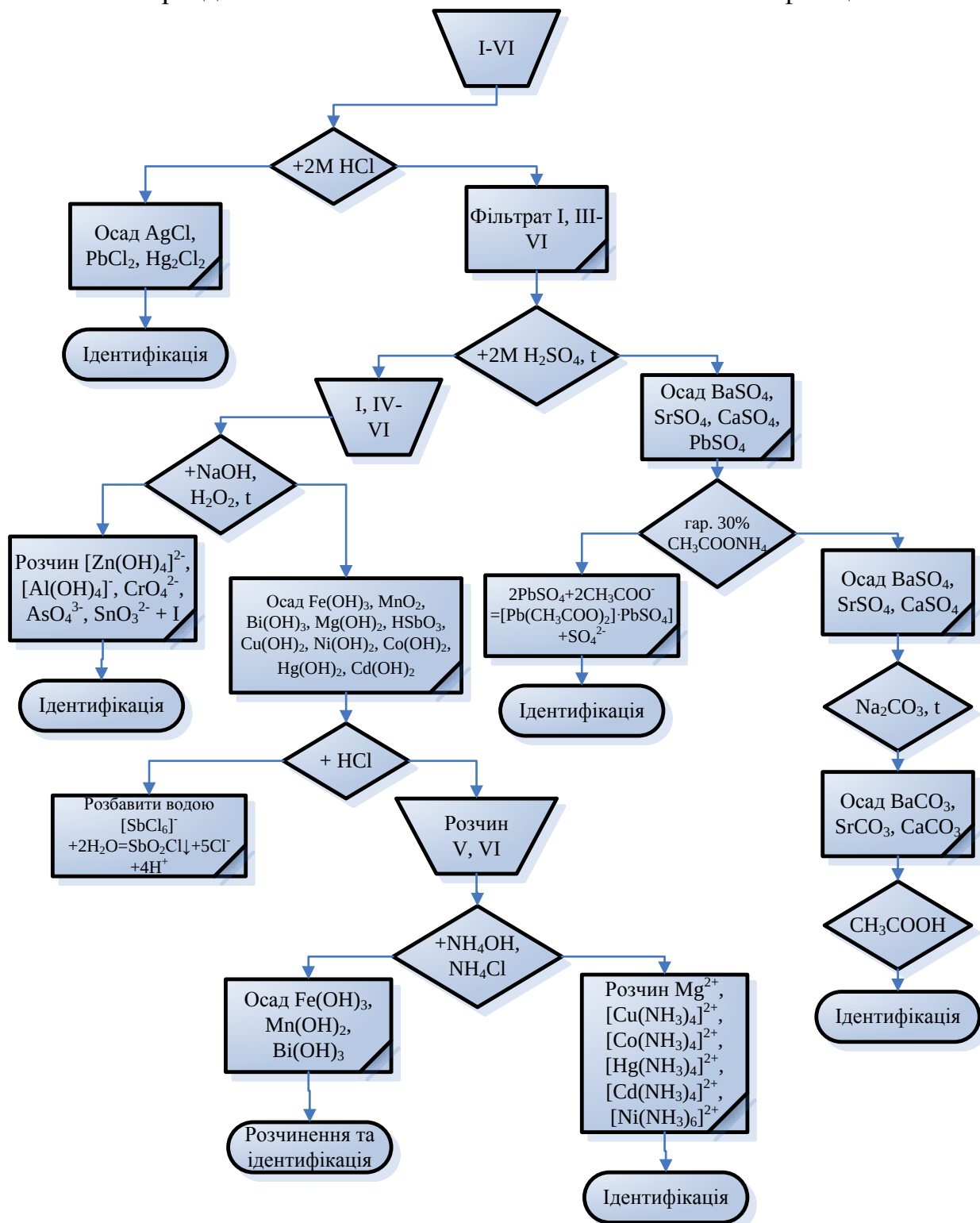
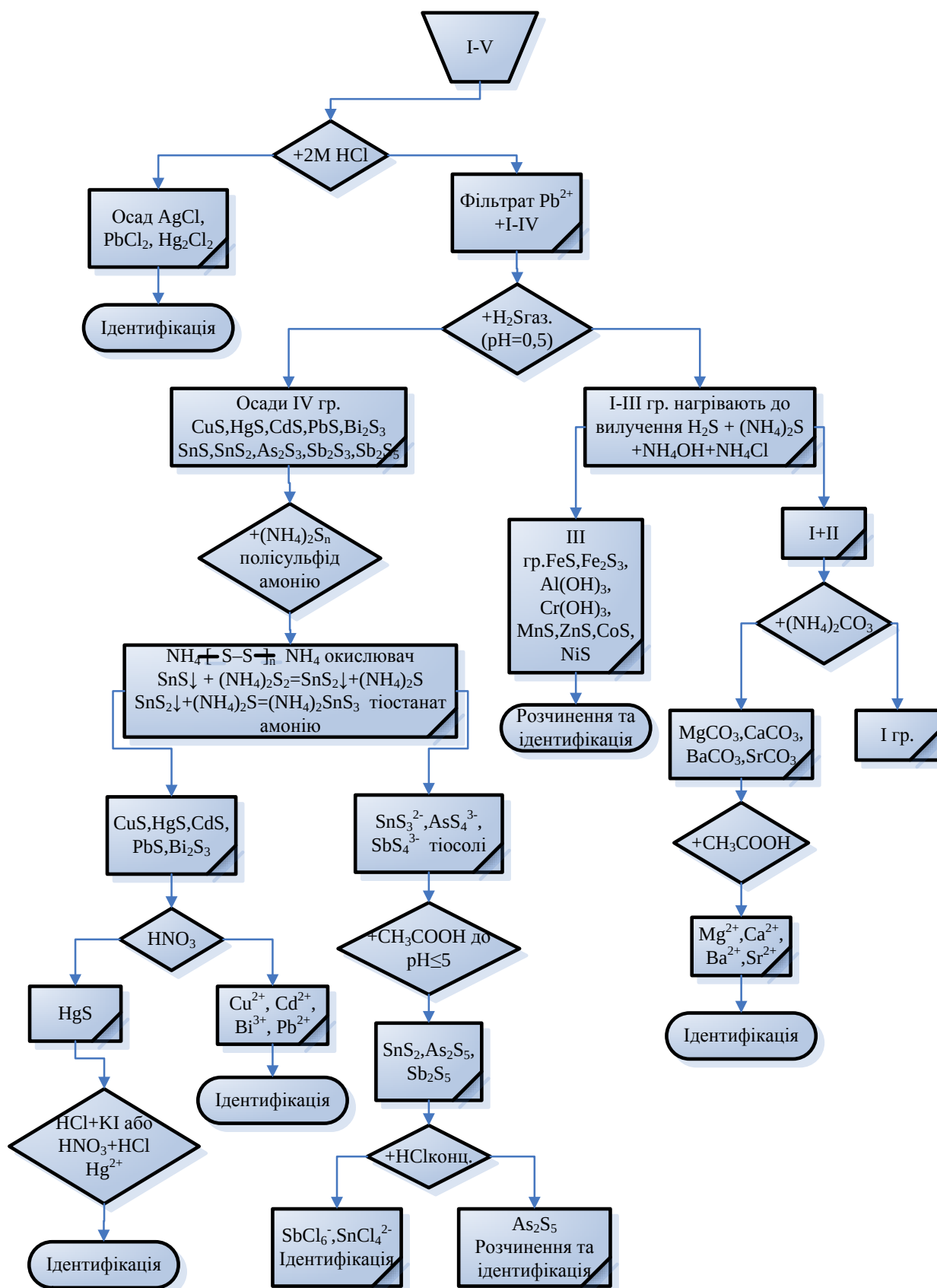


Схема розділення катіонів за сірководневою класифікацією



2.5.3. Аналітичні властивості катіонів

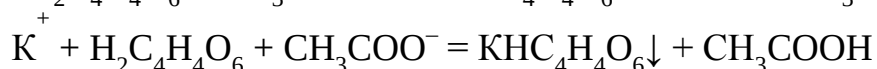
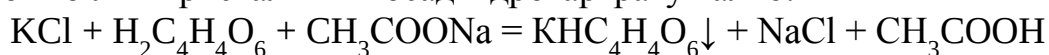
2.5.3.1. Катіони першої аналітичної групи

До I аналітичної групи катіонів відносять катіони лужних металів K^+ , Na^+ , а також комплексний катіон NH_4^+ . Ці катіони мають малу поляризаційну здатність, тому що в них великі іонні радіуси. Іонні радіуси K^+ та NH_4^+ близькі, тому ці іони мають майже однакові аналітичні властивості. Більшість сполук катіонів I аналітичної групи розчиняються у воді. Тому I аналітична група катіонів не має групового реагенту.

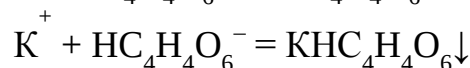
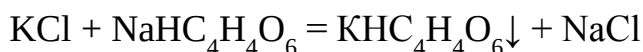
У розчині гідратовані іони K^+ , Na^+ та NH_4^+ безбарвні. Забарвлення деяких сполук натрію, калію чи амонію обумовлене забарвленням аніону, наприклад: Na_2CrO_4 має жовтий колір, а $KMnO_4$ – червоно-фіолетовий.

Реакції іонів калію K^+

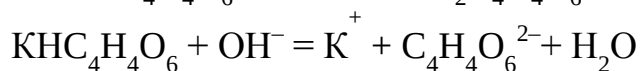
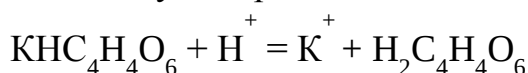
1. Дія суміші винної кислоти з ацетатом натрію. Іони калію утворюють білий кристалічний осад гідротартрату калію:



1-а. Дія кислої солі винної кислоти (гідротартрату натрію) $NaHC_4H_4O_6$:

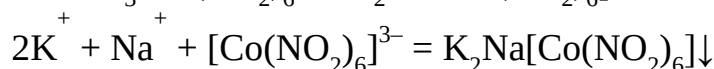
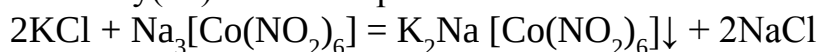


Осад $KHC_4H_4O_6$ розчинний у мінеральних кислотах та лугах:

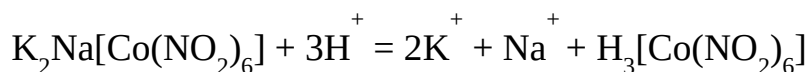


Реакцію виявлення іонів калію виконують у нейтральному середовищі. Розчинність осаду $KHC_4H_4O_6$ збільшується з підвищенням температури. Тому для утворення цього осаду треба охолодити розчин холодною водою.

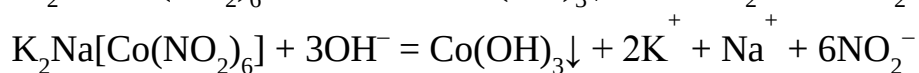
2. Дія гексанітрокобальтату(III) натрію $Na_3[Co(NO_2)_6]$. Іони калію з цим реагентом утворюють жовтий кристалічний осад гексанітрокобальтату(III) калію натрію:



Осад розчинний у мінеральних кислотах з утворенням нестійкої кислоти $H_3[Co(NO_2)_6]$ при $pH < 4$.



Луги розкладають реагент з утворенням бурого осаду $\text{Co}(\text{OH})_3$:

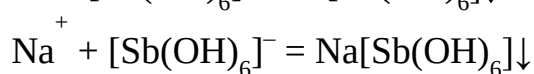
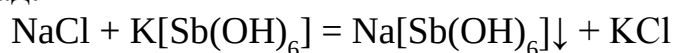


Іони амонію заважають знаходженню іонів калію, тому що реагують аналогічно іонам калію.

3. Реакція забарвлення полум'я (реакція фармакопейна). Солі калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у фіолетовий колір. При наявності у розчині іонів натрію, які забарвлюють полум'я у жовтий колір і маскують фіолетове забарвлення іонів калію, спостереження полум'я слід вести через кобальтове синє скло. Жовте випромінювання натрію поглинає синє скло. Через синє скло випромінювання калію буде спостерігатись як пурпурно-червоне.

Реакції іонів натрію Na^+

1. Дія гексагідроксостибіату калію $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Концентровані розчини солей натрію при взаємодії з цим реагентом утворюють білий кристалічний осад:



$\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ – дрібний кристалічний осад, швидко осідає на дно пробірки, частково пристає до стінок. Осад добре видно, коли нахилити пробірку або вилити з неї розчин. Якщо осад відразу не випадає (пересичений розчин), треба потерти стінки пробірки скляною паличкою й охолодити розчин.

Особливості умов виконання реакції.

1. У досліджуваному розчині повинна бути нейтральна або слабко-лужна реакція. У кислому середовищі реагент $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ розкладається, в результаті чого утворюється білий аморфний осад метасурм'яної кислоти HSbO_3 :



Цей осад приймають за осад $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ і роблять помилковий висновок про наявність у розчині іонів натрію. Тому кислі розчини спочатку нейтралізують лугом KOH .

2. Сіль $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ помітно розчиняється у воді і здатна утворювати пересичені розчини, тому з розбавлених розчинів осад не випадає або випадає через тривалий час. Концентрація солі натрію в розчині повинна бути досить високою, розбавлені розчини спочатку концентрують випарюванням.

3. Реакцію треба проводити на холоді, бо розчинність $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

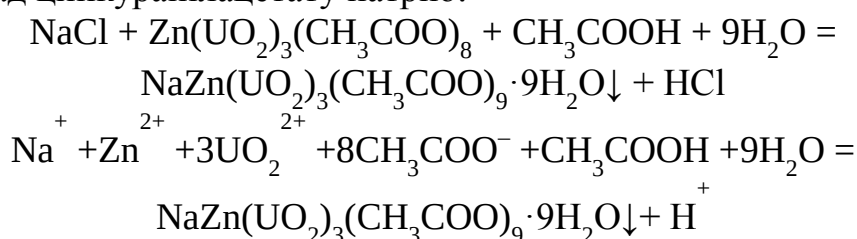
зростає з підвищенням температури.

4. Солі амонію заважають реакції. Внаслідок гідролізу водні розчини солей амонію мають кислу реакцію, тому реактив $K[Sb(OH)_6]$ у присутності амонійних солей розкладається, як у випадку дії кислот. Іони Mg^{2+} також заважають виявленню іонів Na^+ , бо вони з $K[Sb(OH)_6]$ утворюють кристалічний осад, який легко можна прийняти за кристалічний осад $Na[Sb(OH)_6]$.

Отже, при виявленні іонів Na^+ за допомогою $K[Sb(OH)_6]$ слід виконувати такі умови:

- у досліджуваному розчині не повинно бути іонів NH_4^+ і Mg^{2+} ;
- розчин повинен бути нейтральним або слабко лужним і досить концентрованим;
- реакцію треба проводити у холодному розчині.

2. Дія цинкуранілацетату $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$. Іони натрію з цим реагентом у нейтральних або оцтовокислих розчинах утворюють блідо-жовтий осад цинкуранілацетату натрію:



Під мікроскопом кристали $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ мають вигляд правильних октаєдрів або тетраєдрів. Знаходженню іонів Na^+ в цьому випадку не заважають іони K^+ та NH_4^+ , а також Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} .

3. Реакція забарвлення полум'я. Солі натрію забарвлюють полум'я пальника в жовтий колір. Для виявлення іонів натрію та деяких інших катіонів використовують інструментальні методи – метод полуменевої фотометрії та атомно-емісійний метод.

Метод полуменевої фотометрії

Аналітичний сигнал методу полуменевої фотометрії – світло, що випромінюється атомами при переходах їх зовнішніх електронів. Довжина хвилі λ (або частота ν) – якісна характеристика аналітичного сигналу. Якісний аналіз ґрунтується на залежності $\Delta E = h\nu$ (дивись розділ 16.2).

Інтенсивність випромінювання I – кількісна характеристика сигналу, яка залежить від концентрації визначуваного елементу C :

$$I = k \cdot C$$

Схема полуменевого фотометра представлена на рис. 2.1.

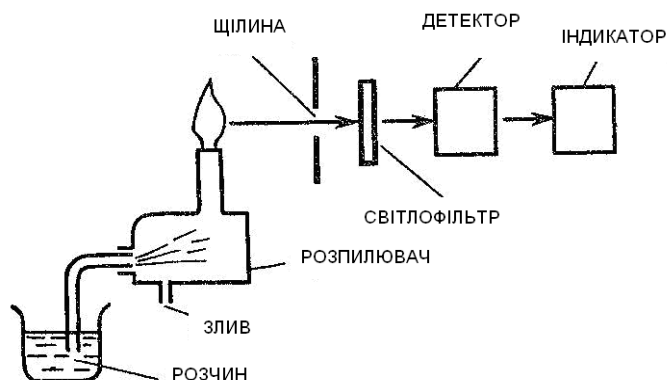


Рис. 2.1. Схема полуменевого фотометра

Забарвлення полум'я:

Na – жовтий колір

K – фіолетовий

Sr – карміново-червоний

Ba – жовто-зелений

Ca – цеглясто-червоний

Li – червоний

Rb, Cs – фіолетовий

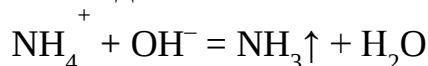
B, Cu, Bi – зелений

Pb, As, Sb – блакитний

Сполуки катіонів першої аналітичної групи можна ідентифікувати в пробі атомно-емісійним методом на стилоскопі, при цьому джерелом світла, в якому відбувається атомізація, збудження атомів і випромінювання світла, є електричний розряд. За наявності в зразку сполук натрію в емісійному спектрі спостерігається яскравий жовтий дублет (дві близько розташовані лінії) при 589 нм.

Реакції іонів амонію NH_4^+

1. Дія лугу. Іони амонію реагують з розчинами лугів (KOH, NaOH). При нагріванні виділяється газоподібний аміак:



Це реакція специфічна, досить чутлива. Інші катіони не заважають знаходженню іонів амонію.

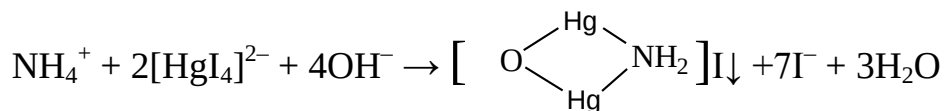
Газоподібний аміак може бути виявлений декількома способами:

- по запаху;
- за посинінням червоного лакмусового папірця, змоченого дистильованою водою.

При внесенні в газоподібний аміак скляної палички, змоченої концентрованою соляною кислотою, з'являється білий "димок" хлориду амонію NH_4Cl внаслідок такої хімічної реакції: $NH_3 + HCl = NH_4Cl$.

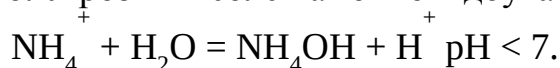
2. Дія реактиву Неслера $K_2[HgI_4]$. Іони амонію з реактивом Неслера

(лужний розчин $K_2[HgI_4]$) утворюють червоно-бурий аморфний осад амідного комплексу ртуті(II):

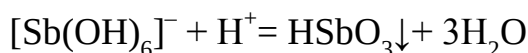


Реакція дуже чутлива. При малих концентраціях іонів амонію осад не утворюється, а розчин забарвлюється у жовтий колір. У кислому розчині реагент $K_2[HgI_4]$ руйнується з утворенням червоного осаду HgI_2 . Реакцію треба проводити в нейтральному або лужному середовищі. Реакції заважають іони важких металів, які утворюють з лугами забарвлені гідроксиди $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ тощо.

3. Дія гексагідроксостибіату калію $K[Sb(OH)_6]$ на розчин, що містить іони амонію. У розчині солей амонію відбувається гідроліз:



У кислому середовищі $K[Sb(OH)_6]$ розкладається, утворюється білий осад $HSbO_3$:



4. Відношення солей амонію до нагрівання. Усі солі амонію при високій температурі розкладаються. Процес розкладання солей амонію залежить від природи аніону.

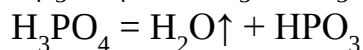
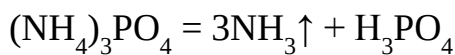
Солі амонію, які містять аніон легкої кислоти (HCl , HBr , HF тощо) при нагріванні розкладаються на газоподібний аміак і летку кислоту, наприклад,



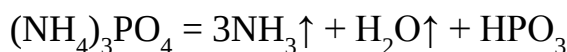
Але при виході із зони високої температури продукти розкладу знову сполучаються, утворюючи сіль амонію:



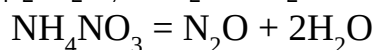
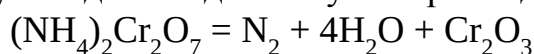
Якщо до складу солей амонію входять аніони нелетких кислот, то при прожарюванні виділяється газоподібний аміак, а нелетка кислота залишається:



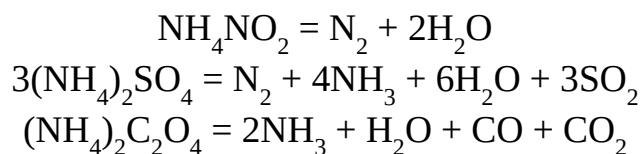
або



У випадках, коли аніон солі має окислювальні властивості, аміак окислюється до азоту або до оксидів азоту. Наприклад:



Приклади розкладання деяких інших солей амонію:



Систематичний хід аналізу суміші катіонів першої аналітичної групи

При аналізі катіонів I аналітичної групи спочатку визначають іони амонію. Для цього до невеликої кількості розчину додають розчин лугу і нагрівають. При наявності іонів амонію відчувається запах аміаку. Якщо іони амонію знайдені, то їх необхідно видалити з розчину, тому що вони заважають визначенні іонів калію та натрію. Для відкриття іонів натрію до окремої порції розчину додають KOH або K_2CO_3 і кип'ятять до видалення аміаку. Потім розчин нейтралізують оцтовою кислотою (CH_3COOH), охолоджують і відкривають Na^+ дією розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ або $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$. Для знаходження іонів K^+ аміак видаляють з розчину дією NaOH або Na_2CO_3 при кип'ятінні розчину. Потім розчин нейтралізують оцтовою кислотою і після охолодження визначають K^+ дією розчинів $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ або $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Практичні рекомендації до проведення аналізу суміші катіонів I аналітичної групи.

1. Знаходження іонів амонію. До 2 – 3 крапель визначуваного розчину додають 6 – 8 крапель розчину NaOH і нагрівають. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папір.

У випадку, коли іони амонію виявлені, перед знаходженням іонів калію чи натрію потрібно видалити іони амонію (див. наступні пункти). Якщо ж іонів амонію немає, то пункти 2 та 5 виконувати не треба. Іони калію відкривають, виконуючи п. 3 або 4. Іони натрію відкривають, виконуючи п. 6 або 7.

2. Приготування розчину для знаходження катіонів калію. До 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель розчину Na_2CO_3 або NaOH. Пробірку з розчином нагрівають до повного видалення аміаку (зникнення запаху, вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти). Після видалення іонів амонію до розчину додають по краплям розчин оцтової кислоти до кислої реакції (лакмусовий папірець повинен почервоніти) і охолоджують.

3. Знаходження катіонів калію дією розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. До 2 – 3 крапель розчину, що не містить іонів NH_4^+ , додають 3 – 4 краплі розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, прискорюючи випадання осаду за допомогою тертя склянкою

паличкою об стінки пробірки та охолодженням розчину.

4. Знаходження катіонів калію дією розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. На предметне скло наносять 1 краплю розчину, що не містить іонів NH_4^+ , поряд наносять 1 краплю розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Краплі перемішують скляною паличкою.

5. Приготування розчину для знаходження катіонів натрію. До 5 крапель аналізованого розчину додають 5 крапель розчину K_2CO_3 або KOH . Пробірку нагрівають на до повного видалення аміаку. Після цього прибавити оцтову кислоту до нейтральної реакції.

6. Знаходження катіонів натрію. До 3 – 4 крапель розчину, що не містить іонів NH_4^+ , додають 3 – 4 краплі розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою.

7. Знаходження катіонів натрію мікрокристалічною реакцією. На предметне скло наносять краплю розчину, що не містить іонів NH_4^+ . Обережно випарюють майже насухо. Поруч наносять краплю розчину $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$, з'єднують краплі між собою скляною паличкою. Утворені кристали розглядають під мікроскопом.

2.5.3.2. Катіони другої аналітичної групи

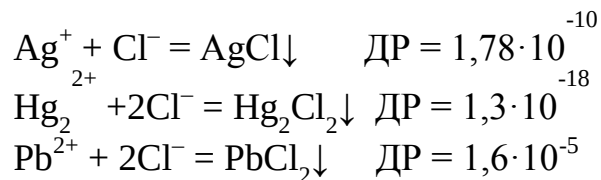
До другої аналітичної групи катіонів відносяться катіони Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} . Катіони другої аналітичної групи утворюють нерозчинні галогеніди (крім фториду срібла) сульфати, сульфіді, хромати, фосфати, арсеніти, арсенати, гідроксиди (оксиди), карбонати. Це пояснюється високою поляризаційною здатністю цих катіонів.

Груповим реагентом на II аналітичну групу є розчин HCl . При дії HCl осаджуються хлориди катіонів тільки другої аналітичної групи. Катіони інших аналітичних груп залишаються в розчині.

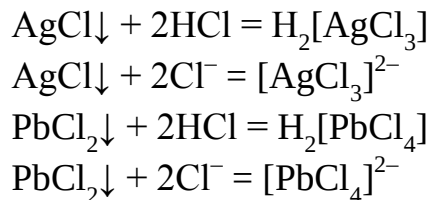
Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення, а для іонів Hg_2^{2+} – реакції окислення-відновлення та реакції диспропорціонування. Тому систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи оснований на реакціях осадження, комплексоутворення та окислення-відновлення. Більшість солей катіонів II аналітичної групи безбарвні. Забарвленими є солі, які містять забарвлені аніони – хромати.

Реакції катіонів другої аналітичної групи

1. Дія розчину хлороводневої (соляної) кислоти. Катіони II аналітичної групи з HCl утворюють осаді білого кольору.



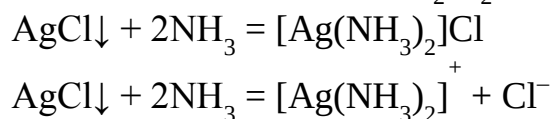
Осади хлоридів розчиняються в надлишку концентрованої HCl з утворенням комплексних іонів



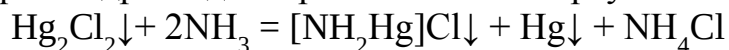
У зв'язку з цим не треба давати великий надлишок групового реагенту.

Найбільш розчинним з хлоридів II аналітичної групи є хлорид свинцю, який помітно розчиняється в гарячій воді (при 100°C у 100 г H_2O можна розчинити 3,34 г PbCl_2). Це використовують для відділення PbCl_2 від інших катіонів цієї групи.

Хлорид срібла розчинний в аміаку на відміну від хлориду ртуті (I), ця реакція використовується для відділення AgCl від Hg_2Cl_2 :



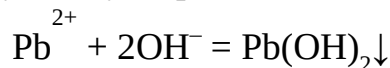
Якщо на осад Hg_2Cl_2 подіяти розчином аміаку, то він почорніє внаслідок утворення дрібнодисперсної металічної ртуті



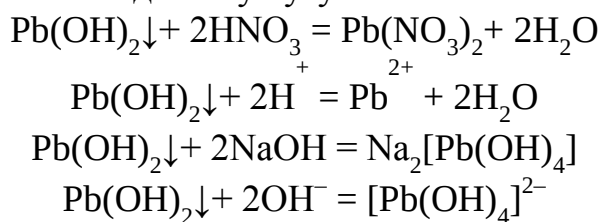
Амідохлорид ртуті $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$, який утворюється у цій реакції, можна розглядати як хлорид амонію NH_4Cl , в якому два атоми водню заміщені на один двохзарядний іон ртуті. Ця реакція використовується для визначення Hg_2^{2+} та відділення від інших катіонів у ході аналізу.

2. Дія лугів.

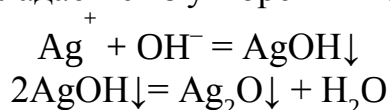
Катіони свинцю з лугами утворюють білий осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$



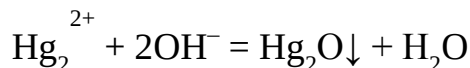
Гідроксид свинцю має амфотерні властивості, тому розчиняється як в азотній кислоті, так і в надлишку лугу:



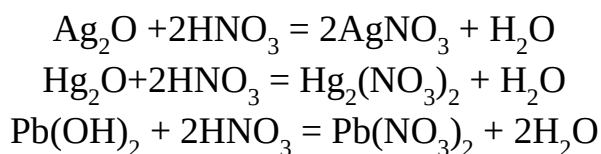
Катіони срібла з лугами утворюють білий осад гідроксиду срібла AgOH, який швидко розкладається з утворенням оксиду срібла:



Катіони ртуті(I) при взаємодії з лугами утворюють чорний осад оксиду ртуті(I):

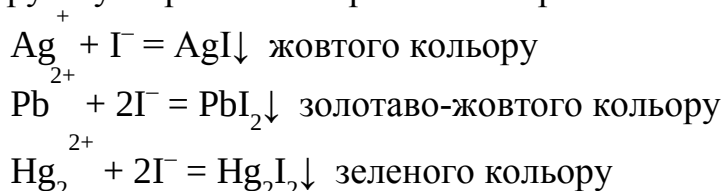


Всі оксиди та гідроксиди катіонів другої аналітичної групи розчинні в азотній кислоті.

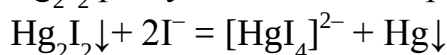


3. Дія розчину йодиду калію.

Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені малорозчинні йодиди:

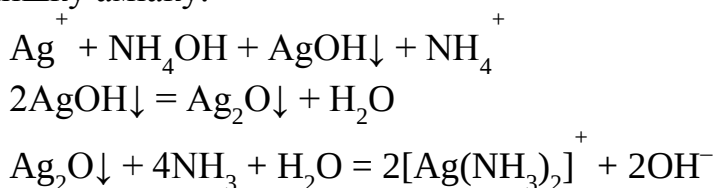


Йодид свинцю розчинний у підкисленій оцтовою кислотою гарячій воді. При охолодженні розчину осад знову випадає у вигляді золотистого «дощу». Йодид ртуті(I) Hg_2I_2 реагує з надлишком реагенту:

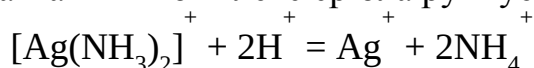


4. Дія розчину аміаку.

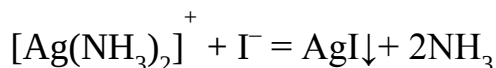
Катіони срібла утворюють з розчином аміаку осад гідроксиду срібла білого кольору, який швидко буріє, тому що гідроксид переходить в оксид. Осад розчинний в надлишку аміаку:



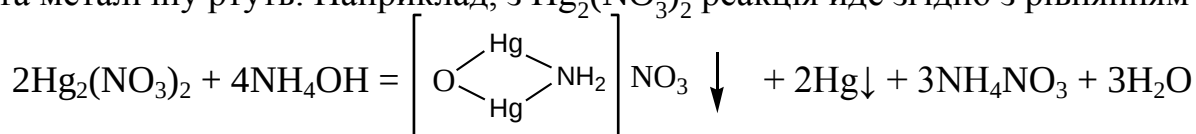
У кислому середовищі аміачний комплекс срібла руйнується:



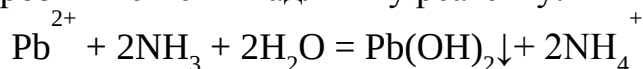
Також він руйнується під дією йодид-іонів з утворенням осаду йодиду срібла:



Катіони ртуті(I) з розчином аміаку утворюють аміачний комплекс ртуті(II) та металічну ртуть. Наприклад, з $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ реакція йде згідно з рівнянням

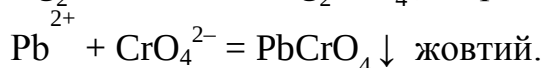
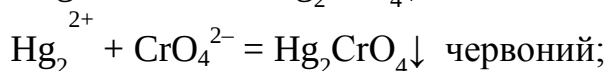
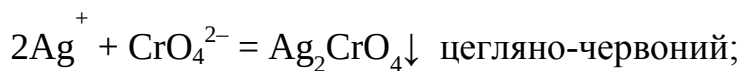


Катіони свинцю утворюють з розчином аміаку гідроксид білого кольору, який не розчиняється в надлишку реагенту:

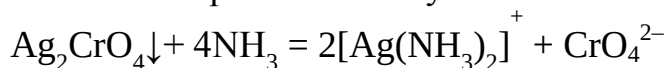


5. Дія хроматів.

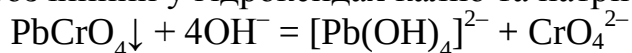
Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені осади при дії K_2CrO_4 чи Na_2CrO_4 :



Хромат срібла легко розчиняється в розчині аміаку:



Осад хромату свинцю розчинний у гідроксидах калію та натрію:

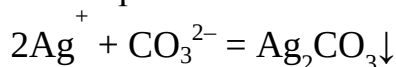


Осади хроматів розчинні в азотній кислоті:

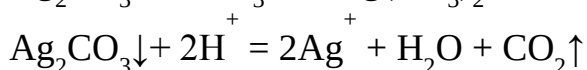
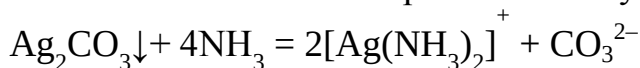


6. Дія карбонатів.

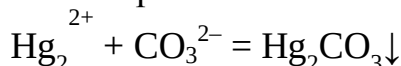
Катіони срібла утворюють з карбонат-аніонами білий осад:



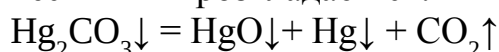
Карбонат срібла розчинний в азотній кислоті та розчині аміаку:



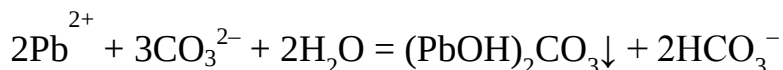
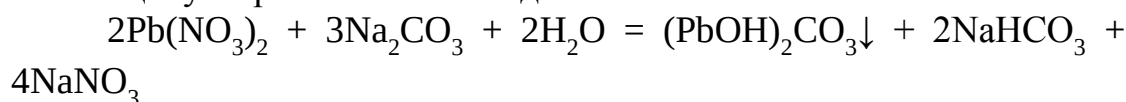
Катіони ртуті(I) утворюють з карбонат-аніонами жовтий осад:



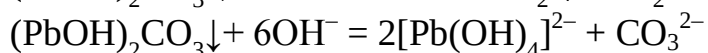
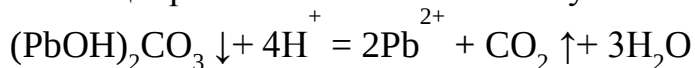
Карбонат ртуті(I) нестійкий і розкладається:



Катіони свинцю утворюють білий осад основної солі:

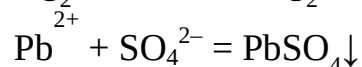
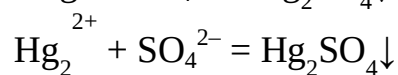
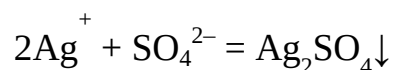


Осад основної солі свинцю розчинний в кислотах і лугах:

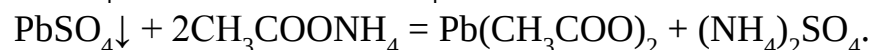
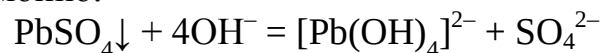


7. Дія сульфатів.

Катіони II аналітичної групи утворюють малорозчинні сполуки білого кольору:



Сульфат срібла випадає з концентрованих розчинів, розчиняється в гарячій воді. Сульфат свинцю розчинний в лугах та 30% розчині оцтовокислого амонію:



Цю особливість використовують у систематичному ході аналізу катіонів I – VI аналітичних груп.

Таким чином до II аналітичної групи відносяться катіони Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} . При взаємодії солей катіонів II аналітичної групи з HCl утворюються білі осад AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , важкорозчинні у воді і кислотах. Осади AgCl і Hg_2Cl_2 чорніють на світлі внаслідок розкладання і виділення вільних металів срібла чи ртуті. AgCl розчиняється в надлишку NH_3 з утворенням безбарвної розчинної у воді комплексної сполуки $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$. Ця комплексна сполука розкладається при дії азотної кислоти з утворенням AgCl , що випадає в осад, і NH_4NO_3 . Ця реакція використовується для відділення Ag^+ від інших катіонів II групи. AgCl також помітно розчиняється в надлишку хлоридів з утворенням комплексних сполук типу $\text{M}[\text{AgCl}_2]$

Hg_2Cl_2 при взаємодії з розчином аміаку утворює $[\text{Hg}(\text{NH}_2)]\text{Cl}$ і металічну ртуть, унаслідок чого осад чорніє. Осад PbCl_2 мало розчинний у холодній воді і розчинний у гарячій воді. Ця властивість використовують для відділення Pb^{2+} від інших катіонів II групи.

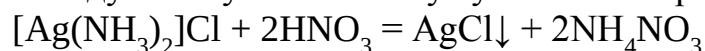
Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи

При аналізі катіонів II аналітичної групи попередньо відкривають ртуть(I) реакцією з металічною міддю. Груповим реагентом (розчином HCl) осаджують катіони II аналітичної групи у вигляді хлоридів. Іони Pb^{2+} осаджуються не повністю. Осад хлоридів обробляють гарячою водою і швидко фільтрують. У фільтраті відкривають іони свинцю. Якщо вони знайдені, то осад промивають декілька разів гарячою водою до негативної реакції на іони Cl^- (проба при додаванні AgNO_3).

Після відділення PbCl_2 на осад діють розчином аміаку. Хлорид

срібла розчиняється з утворенням аміакату срібла $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, а осад хлориду ртуті перетворюється на суміш NH_2HgCl і Hg^{2+} чорного кольору. Миттєве почорніння осаду свідчить про наявність Hg_2^{2+} .

У фільтраті відкривають іони срібла: при додаванні азотної кислоти утворення білого осаду показує наявність у суміші іонів срібла:



Осад розчиняється в розчині аміаку.

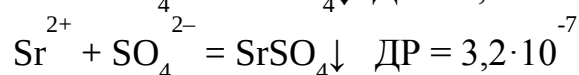
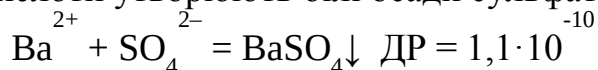
2.5.3.3. Катіони третьої аналітичної групи

До III аналітичної групи катіонів відносяться катіони лужноземельних металів: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , що належать до головної підгрупи другої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва. Більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати. Для катіонів III аналітичної групи реакції окислення-відновлення не характерні, вони мають постійний ступінь окислення. Катіони цієї аналітичної групи не мають забарвлення, більшість їх солей безбарвні. Забарвлені сполуки катіони III аналітичної групи утворюються лише із забарвленими аніонами, наприклад: жовтий колір BaCrO_4 обумовлений відповідним забарвленням іонів CrO_4^{2-} .

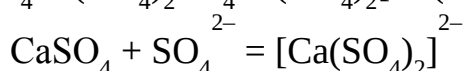
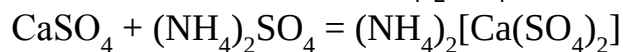
Груповим реагентом на катіони III аналітичної групи є розчин сірчаної кислоти. Для забезпечення повного осадження BaSO_4 , SrSO_4 і CaSO_4 у розчин додають етиловий спирт. Катіони IV – VI аналітичних груп сірчаною кислотою не осаджуються.

Реакції катіонів III аналітичної групи

1. Дія розчину сірчаної кислоти. Катіони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} при дії розчину сірчаної кислоти утворюють білі осад сульфатів:

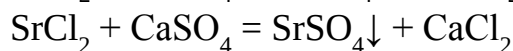
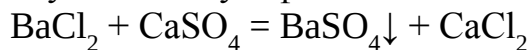


Розчинність сульфатів стронцію і кальцію досить висока, тому для зниження їх розчинності при дії групового реагенту в розчин додають етиловий спирт. Сульфати не розчиняються в кислотах та лугах. CaSO_4 розчинний в концентрованих розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



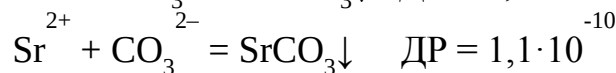
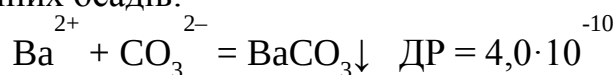
Ця властивість використовується для відділення іонів Ca^{2+} від Sr^{2+} при їх одночасній присутності.

2. Дія гіпсової води. Гіпсова вода (насичений розчин CaSO_4) осаджує іони Ba^{2+} і Sr^{2+} у вигляді сульфатів:

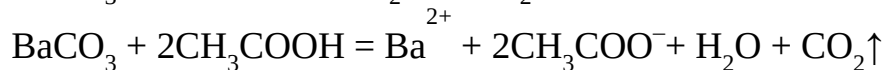
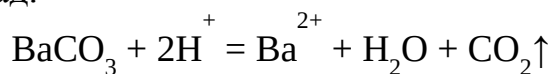


Добуток розчинності BaSO_4 малий, тому осад випадає швидко. Осад SrSO_4 утворюється повільно у вигляді помутніння розчину, бо добуток розчинності SrSO_4 більший, ніж добуток розчинності BaSO_4 , а відповідно і розчинність SrSO_4 більша.

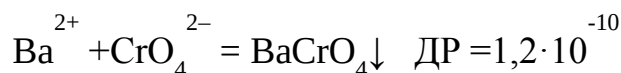
3. Дія карбонатів. Карбонат-аніони осаджують іони Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} у вигляді білих кристалічних осадів:



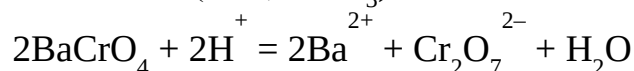
Осади розчинні в мінеральних кислотах (HCl , HNO_3) та оцтовій кислоті, наприклад:



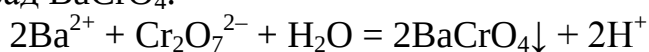
4. Дія хроматів. Хромат-аніони утворюють з іонами Ba^{2+} та Sr^{2+} жовті осади:



Вони розчинні в сильних кислотах (HCl , HNO_3):



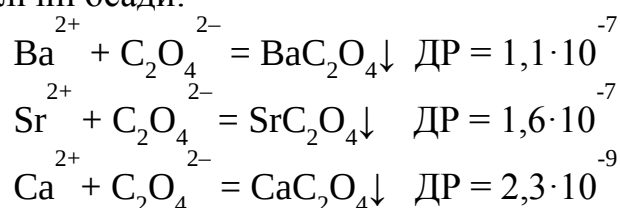
Хромат стронцію на відміну від хромату барію розчинний в оцтовій кислоті. Ця різниця у властивостях хроматів використовується для знаходження і відділення іонів Ba^{2+} . У присутності іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} та Ba^{2+} в оцтовокислому середовищі при дії розчину K_2CrO_4 утворюється осад тільки BaCrO_4 . В цих же умовах при дії розчину дихромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ випадає тільки осад BaCrO_4 :



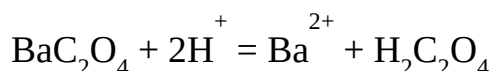
Утворення осаду BaCrO_4 пояснюється існуванням рівноваги між дихромат- і хромат-іонами:



5. Дія оксалатів. Оксалат-іони (солі щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) утворюють білі кристалічні осад:



Осади розчинні в сильних кислотах, але не розчинні в розбавленій оцтовій кислоті:



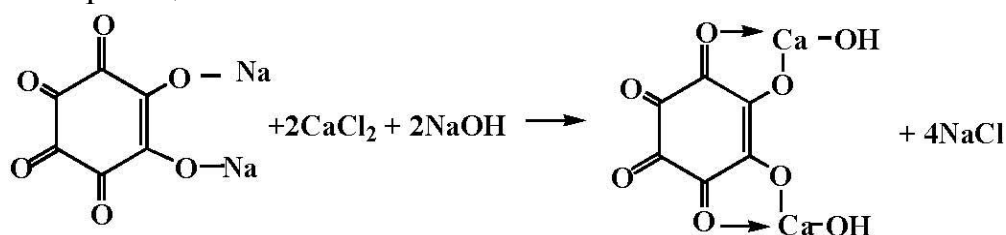
Цю реакцію можна використовувати для відкриття іонів кальцію, заважають іони барію та стронцію.

6. Реакція забарвлення полум'я. Солі барію забарвлюють безбарвне полум'я газового пальника в жовто-зелений колір; солі стронцію – у карміново-червоний, кальцію – у цеглясто-червоний.

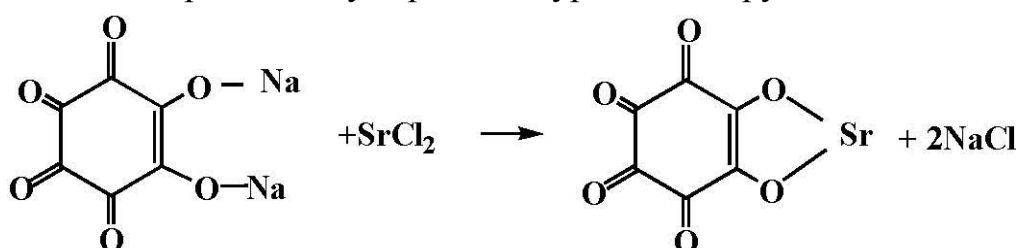
7. Мікрокристалоскопічна реакція на Ca^{2+} . Іони кальцію з розчином сірчаної кислоти утворюють характерні кристали гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Під мікроскопом вони легко відрізняються від маленьких кристаликів BaSO_4 та SrSO_4 . Таке дослідження дозволяє відкрити кальцій у присутності стронцію та барію.

8. Дія родизонату натрію. З катіонами III аналітичної групи родизонат натрію утворює забарвлені сполуки у різних умовах, що дозволяє виявляти іони кальцію, стронцію і барію без попереднього їх розділення.

З іонами кальцію у лужному середовищі (NaOH) родизонат натрію утворює осад основного родизонату кальцію фіолетового кольору. Чутливість реакції 1мкг.



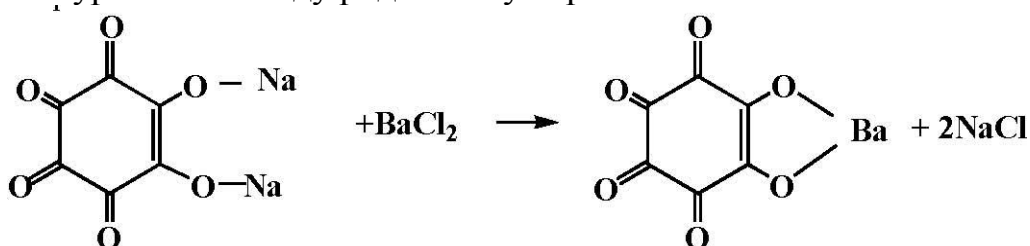
З іонами стронцію родизонат натрію утворює у нейтральному середовищі осад родизонату стронцію бурого кольору:



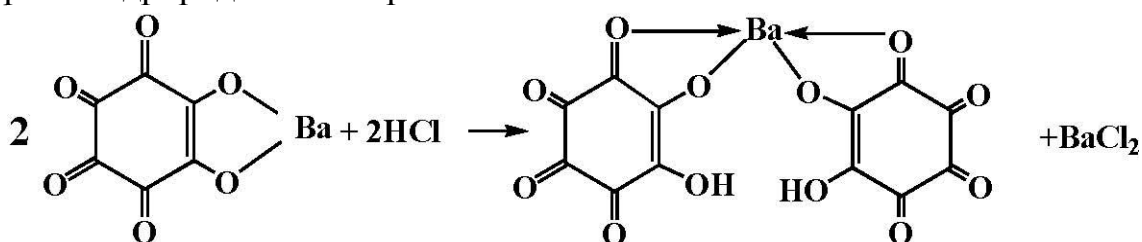
Реакцію проводять краплинним методом. На фільтрувальному папері

при взаємодії розчинів солей стронцію і родизонату натрію утворюється червоно-буре забарвлення, що зникає при додаванні краплі HCl (розчинення осаду). Проведенню реакції не заважає присутність K_2CrO_4 (відмінність від Ba^{2+}). Ця властивість дозволяє виявити Sr^{2+} у присутності Ba^{2+} (катіони кальцію зазначену реакцію дають тільки в лужному середовищі). У присутності солей хромової кислоти Ba^{2+} зв'язується в осад $BaCrO_4$, що не реагує з родизонатом натрію. Чутливість реакції 7 мкг.

Родизонат натрію утворює із солями барію червоний осад родизонату барію. При нанесенні на фільтрувальний папір краплі нейтрального розчину солі барію і розчину родизонату натрію з'являється червоно-бура пляма осаду родизонату барію.



При додаванні краплі HCl пляма червоніє внаслідок переходу родизонату барію в гідрородизонат барію:



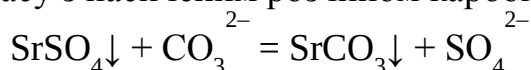
У присутності K_2CrO_4 родизонат барію не утворюється (зв'язування Ba^{2+} в осад $BaCrO_4$). Реакція специфічна для Ba^{2+} . Реакція утворення родизонату стронцію на відміну від Ba^{2+} проходить у присутності хромату калію. Реакція може бути використана для виявлення Ba^{2+} і Sr^{2+} при спільній їх присутності. Краплю розчину, який містить суміш іонів Ba^{2+} і Sr^{2+} , наносять на папір і додають краплю розчину родизонату натрію.

Поява червоно-бурого забарвлення, що переходить у червоне при додаванні краплі HCl, говорить про присутність Ba^{2+} . Якщо забарвлення при додаванні HCl зникає, то у розчині присутні тільки іони Sr^{2+} . У присутності іонів Ba^{2+} виявляють іони Sr^{2+} , наносячи на папір краплю аналізованого розчину хромату калію, краплю розчину суміші і краплю розчину родизонату натрію. Поява буро-червоного забарвлення плями

свідчить про присутність Sr^{2+} , тому що з хроматом калію утворився BaCrO_4 , який реакції з родизонатом натрію не дає. Чутливість реакції 0,25 мкг.

Систематичний хід аналізу катіонів III аналітичної групи

Визначення катіонів III аналітичної групи починають дією 1 М розчину H_2SO_4 у присутності етанолу для зменшення розчинності сульфату кальцію. Сульфати катіонів цієї групи переводять у карбонати, які легко розчиняються в кислотах. Цей процес проводять кип'ятінням впродовж значного часу з насиченим розчином карбонату натрію:



Для BaSO_4 ця реакція проходить важко, тому що $DP_{\text{BaSO}_4} < DP_{\text{BaCO}_3}$.

Проте, якщо відношення концентрацій $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} > 50$, то реакція відбувається.

Для цього використовують насичений розчин Na_2CO_3 та багаторазову обробку цим реагентом.

Осади карбонатів розчиняють у надлишку оцтової кислоти і в окремій порції розчину знаходять Ba^{2+} дією $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{CH}_3\text{COONa}$ (утворюється жовтий осад хромату барію). Після відділення осаду BaCrO_4 , у розчині можуть бути одночасно присутні іони Sr^{2+} та Ca^{2+} . В окремій пробі знаходять іони Sr^{2+} дією гіпсової води або родизонату натрію. Іони Ca^{2+} з гіпсовою водою і родизонатом натрію у нейтральному розчині не реагують. Іони Ca^{2+} визначають дією H_2SO_4 .

2.5.3.4. Катіони четвертої аналітичної групи

До катіонів IV аналітичної групи відносяться катіони *p*-елементів Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , As(III,V) та *d*-елементів Zn^{2+} , Cr^{3+} . Вони утворюють багато малорозчинних сполук (сульфіди, фосфати, карбонати, гідроксиди тощо). Іони *p*-елементів (Sn , As) та *d*-елементів (Cr) з незакінченою 18-електронною оболонкою легко вступають у реакції окислення-відновлення, які використовуються в ході аналізу для відділення та відкриття іонів.

NaOH є груповим реагентом на катіони IV групи. При дії NaOH утворюються осади гідроксидів катіонів IV групи (крім арсену): зелений Cr(OH)_3 , білі Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Sn(OH)_2 , а також Sn(OH)_4 . Гідроксиди катіонів IV аналітичної групи амфотерні, тому реагують з розчинами

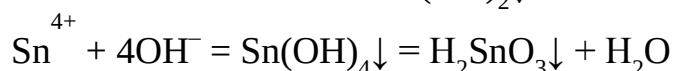
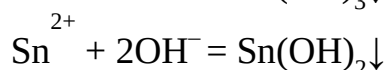
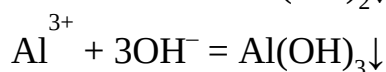
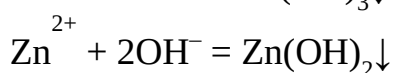
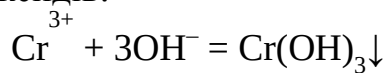
сильних основ (утворюють гідроксокомплексні солі), а також із кислотами (крім арсену).

У залежності від рН середовища арсен(III) і арсен(V) можуть знаходитися в розчинах у різній формі внаслідок виражених амфотерних властивостей, більше зміщених у бік утворення аніонів, особливо для арсену(V). У розчинах, що мають сильноокислу реакцію середовища, арсен(III) існує в основному у вигляді катіонів. У слабоокислому середовищі арсен(III) і арсен(V) існують у вигляді аніонів AsO_2^- та AsO_3^- . У лужному середовищі утворюються солі арсенітної кислоти H_3AsO_3 (арсеніти) або арсенатної кислоти H_3AsO_4 (арсенати). Тому виявлення арсену у вигляді катіонів проводять у сильноокислому середовищі. У слабоокислому, нейтральному або лужному середовищі арсен виявляють у вигляді аніонів. **Солі арсену (миш'яку) отруйні!**

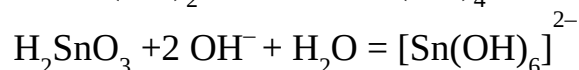
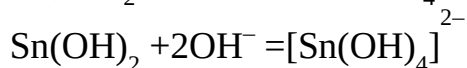
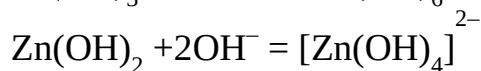
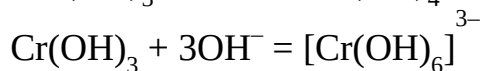
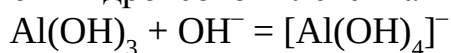
Реакції катіонів IV аналітичної групи

1. Дія групового реагенту NaOH або KOH.

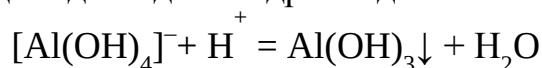
При поступовому додаванні гідроксидів калію або натрію спочатку утворюються осаді гідроксидів:

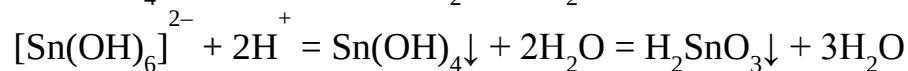
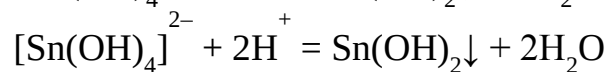
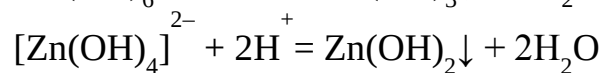
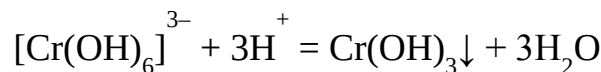


Гідроксиди мають амфотерні властивості, тому вони розчиняються у надлишку лугу, утворюючи гідроксокомплексні аніони:

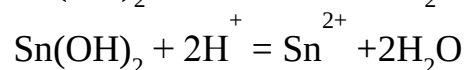
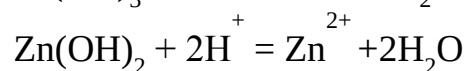
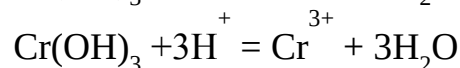
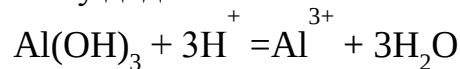


Гідроксокомплексні аніони стійкі тільки у сильнолужному середовищі, а при зниженні рН (при додаванні кислоти) знову утворюються осаді відповідних гідроксидів:

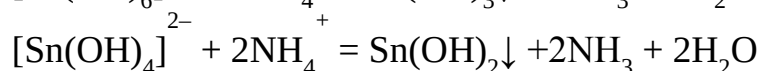
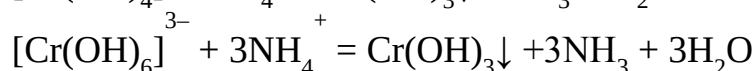
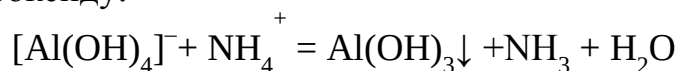




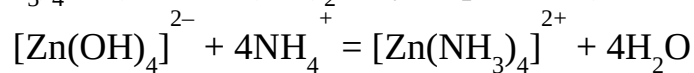
При подальшому додаванні кислоти осади розчиняються:



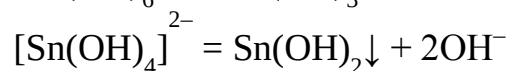
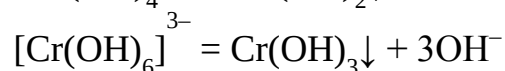
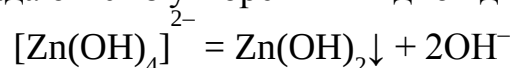
2. Дія концентрованого розчину NH_4Cl на гідроксокомплексні аніони алюмінію, хрому, стануму також викликає утворення осаду відповідного гідроксиду:



При дії NH_4Cl на іони $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ утворюється розчинний аміачний комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не утворюється):



Гідроксокомплексні аніони $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ і $[\text{Sn}(\text{OH})_4]^{2-}$ при кип'ятінні розкладаються з утворенням відповідних гідроксидів:



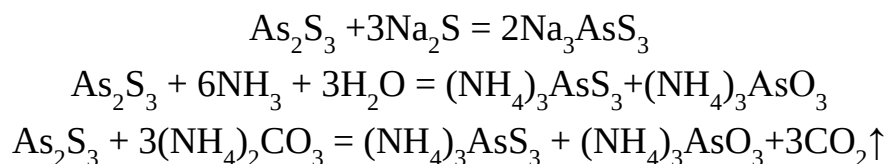
Реакції сполук арсену (миш'яку)(III,V)

Арсен(III) у нейтральних та лужних розчинах перебуває у вигляді аніонів AsO_2^- , AsO_3^{3-} . У кислих розчинах є помітна кількість іонів As^{3+} . Арсен(V) у розчинах перебуває виключно лише у вигляді аніонів AsO_4^{3-} , $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$, HAsO_4^{2-} , AsO_3^{3-} .

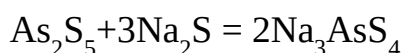
1. Реакція із сульфідами. Однією з найважливіших реакцій виявлення арсену є реакція із розчинами сульфідів натрію або амонію.

Сульфіди у сильно кислому середовищі утворюють із солями арсену осад As_2S_3 або As_2S_5 жовтого кольору.

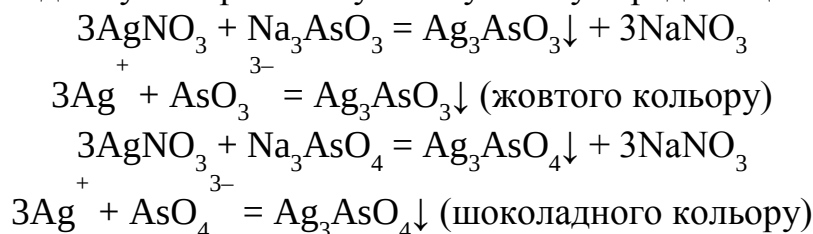
Осад As_2S_3 не розчиняється у концентрованій HCl , розчиняється в розчинах Na_2S , аміаку і $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$:



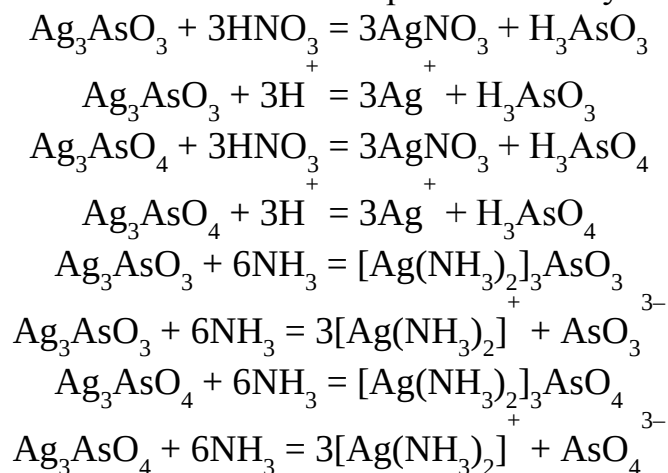
Осад As_2S_5 розчинний у надлишку розчину сульфідів:



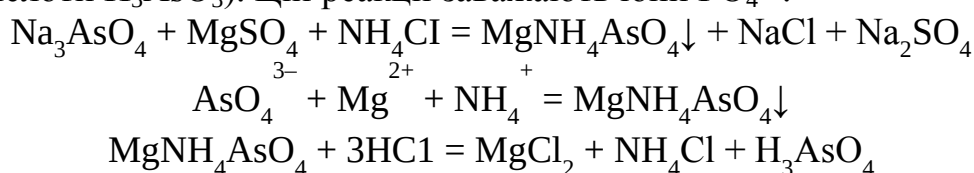
2. Реакція з нітратом срібла AgNO_3 . Нітрат срібла AgNO_3 утворює із солями арсенітної кислоти H_3AsO_3 осад Ag_3AsO_3 жовтого кольору, а з солями арсенатної кислоти H_3AsO_4 – осад Ag_3AsO_4 шоколадного кольору. Реакцію проводять у нейтральному або лужному середовищі:

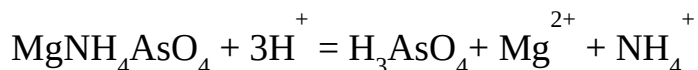


Осади розчинні в азотній кислоті і розчині аміаку:

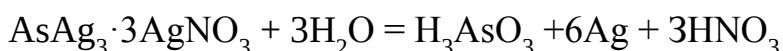
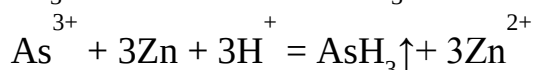
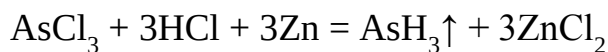


3. Реакція з магнезіальною сумішшю. Магнезіальна суміш ($\text{MgSO}_4 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) утворює з арсенат-іонами білий кристалічний осад магній-амоній арсенату, розчинний у хлороводневій кислоті. Цією реакцією арсенати (солі кислоти H_3AsO_4) можна відрізнити від арсенітів (солі кислоти H_3AsO_3). Цій реакції заважають іони PO_4^{3-} .





4. Реакція відновлення до AsH_3 . Сліди арсену виявляють реакцією відновлення арсену(III) і арсену(V) до арсину AsH_3 . Арсин утворює із AgNO_3 сполуку жовтого кольору $\text{AsAg}_3 \cdot 3\text{AgNO}_3 \downarrow$, яка розкладається під дією води до дрібнодисперсного металічного срібла (темно-коричневий колір). Відновлення арсену до AsH_3 проводять цинком у кислому середовищі:



У пробірку з розчином, який аналізують, наливають розчин HCl і додають металічний цинк. У пробірку вкладають ватний тампон, змочений розчином ацетату свинцю для поглинання H_2S , який також може утворюватись у таких умовах. Отвір пробірки закривають фільтрувальним папером, який змочили розчином AgNO_3 . При наявності у пробі сполук арсену через 2 – 3 хвилини папір приймає забарвлення від темно-жовтого до темно-коричневого внаслідок виділення дрібнодисперсного металічного срібла. Проведенню реакції заважають сполуки стибію, фосфору. Наявність AsH_3 можна також виявити іншими методами.

Крім описаних реакцій солі арсену дають ряд інших якісних реакцій. Арсен(III) з CuSO_4 у середовищі NaOH утворює жовто-зелений осад $\text{Cu}_3(\text{AsO}_2)_2$, із SnCl_2 у середовищі HCl – коричнево-чорний осад As , з AuCl_3 – синьо-червоний осад Au при дії AsH_3 . Арсен(V) із $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ у середовищі HNO_3 утворює жовтий осад, що має склад $(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, із SnCl_2 в середовищі HCl – коричнево-чорний осад As .

Реакції катіонів олова(II)

1. Дія солей ртуті(II). Катіони олова(II) відновлюють розчин хлориду ртуті(II) до Hg_2Cl_2 , що випадає у вигляді білого осаду:

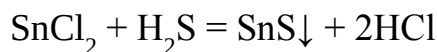


Білий осад Hg_2Cl_2 швидко чорніє, бо відновлюється до металічної ртуті:

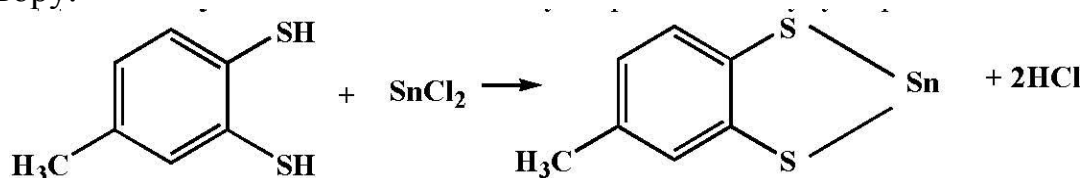


2. Дія сірководню чи сульфід у амонію. Катіони олова(II) утворюють осад сульфід у олова(II) темно-коричневого кольору, який на відміну від SnS_2 , Sb_2S_3 , As_2S_3 , As_2S_5 не розчиняється в лугах і надлишку

сульфіду амонію.

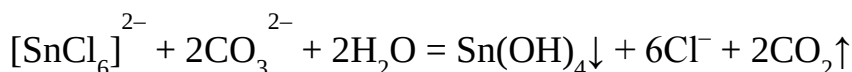
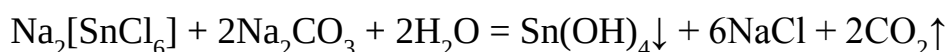
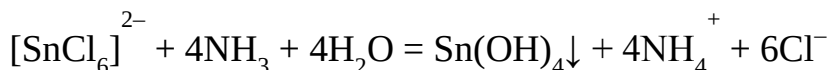
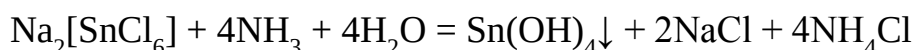
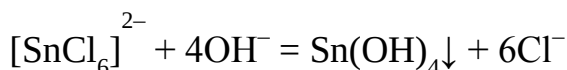
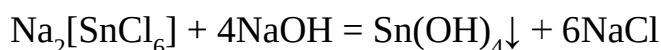
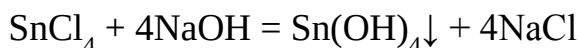


2. Дія дитіолу. Іони Sn^{2+} з дитіолом утворюють сполуку червоного кольору:



Реакції олова(IV)

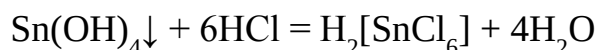
1. Луги, розчин аміаку, карбонати лужних металів і карбонат амонію утворюють драглистий осад гідроксиду олова(IV) білого кольору:



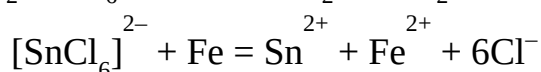
Осад має амфотерні властивості, розчиняється в надлишку лугів:



Осад $\text{Sn}(\text{OH})_4$ розчиняється також у концентрований соляній кислоті:



2. Дія металічного заліза. У кислому середовищі металічне залізо відновлює $\text{Sn}(\text{IV})$ тільки до солей олова(II):



Іони Sn^{2+} , що утворились, можна виявити за допомогою реакції

відновлення іонів ртуті(II) або вісмуту(III).

3. Дія сірководню H_2S . При дії сірководню в розчинах солей олова(IV) утворюється жовтий осад SnS_2 , розчинний у концентрованій HCl :



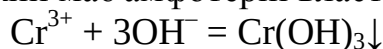
Осад SnS_2 реагує з розчином $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ з утворенням розчинної тіосоли $(\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$ (відмінність від Sn^{2+}):



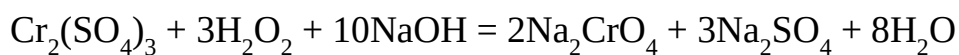
Крім описаних реакцій Sn(IV) дає характерні реакції з дитіолом (червоний осад SnDt_2) і солями рубідію, цезію, амонію в присутності хлоридів (кристали осадів типу $\text{Cs}_2[\text{SnCl}_6]$).

Реакції хрому(III)

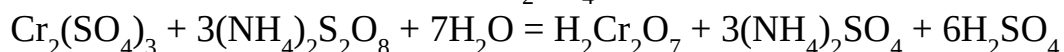
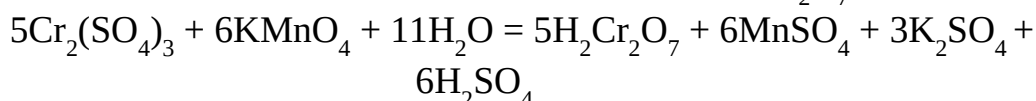
1. Дія лугів (NaOH , KOH). Іони хрому(III) утворюють сіро-зелений осад гідроксиду хрому, який має амфотерні властивості:



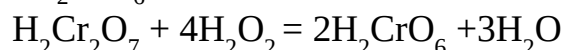
2. Окислення хрому(III) до хрому(VI). У лужному середовищі відбувається окислення з утворенням іонів CrO_4^{2-} , які дають жовте забарвлення:



У кислому середовищі відбувається окислення до іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



3. Утворення надхромової кислоти. У кислому середовищі дихромат-іони окислюються пероксидними сполуками, наприклад H_2O_2 , до надхромової кислоти H_2CrO_6 , яка має інтенсивне синє забарвлення:

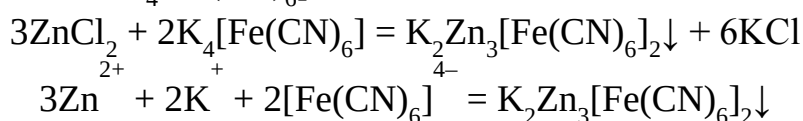


Надхромова кислота у водних розчинах нестійка. Для збільшення стійкості її екстрагують органічним розчинником (наприклад діетиловим ефіром, аміловим спиртом тощо).

4. Утворення забарвлених перлів бури з солями хрому. Тетраборат натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при сплавленні з солями хрому утворюють перли, забарвлені у смарагдово-зелений колір. Забарвлення обумовлене утворенням метаборату хрому $\text{Cr(BO}_2)_3$.

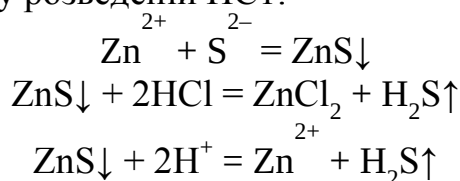
Реакції катіонів цинку

1. **Дія розчину $K_4[Fe(CN)_6]$.** У слабкокислому середовищі іони цинку утворюють з $K_4[Fe(CN)_6]$ білий осад подвійної солі:



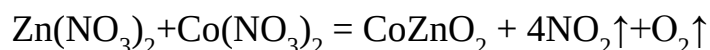
Реакція може бути використана для знаходження цинку у присутності алюмінію, який з цим реагентом не утворює осаду.

2. **Реакція із сульфідом натрію.** Сульфід натрію осаджує з водних розчинів солей цинку білий осад ZnS , який не розчиняється в оцтовій кислоті і розчиняється у розведений HCl :

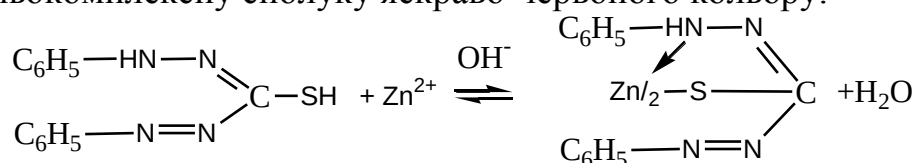


Реакцію із сульфідами використовують як дробну, попередньо виділивши Pb^{2+} , що заважає, осадженням у вигляді сульфату, Sn^{2+} – окисненням H_2O_2 до Sn^{4+} , інші катіони, що заважають, осаджують надлишком $NaOH$.

3. **Реакція утворення “зелені Рінмана”.** Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином солі цинку і розчином нітрату кобальту, утворюється попіл, забарвлений у зелений колір цинкатом кобальту (“зелень Рінмана”):



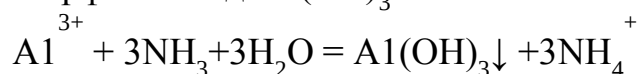
4. **Дія дитизону.** Дитизон (дифенілкарбазон) утворює з катіонами цинку в органічному розчиннику (наприклад, чотирехлористому вуглеці) внутрішньокмплєксну сполуку яскраво-червоного кольору:



Реакція виконується в аміачному буферному розчині і дозволяє відкривати катіони цинку в присутності інших катіонів четвертої групи. Чутливість реакції 0,025 мкг.

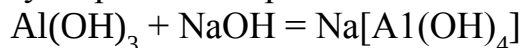
Реакція катіонів алюмінію

1. **Реакція з розчином аміаку.** Іони алюмінію з розчином аміаку утворюють білий аморфний осад $Al(OH)_3$:

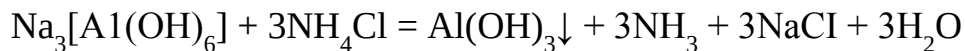


Як указувалось вище, $Al(OH)_3$ має амфотерні властивості. Він

розчиняється в лугах з утворенням гідроксокомплексних солей:

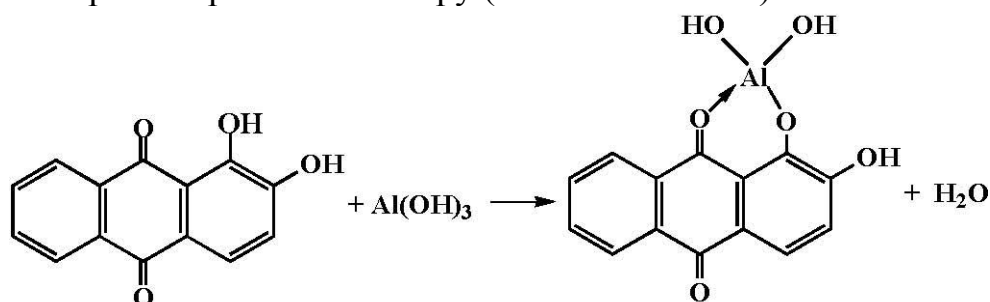


2. Реакція з хлоридом амонію. При нагріванні гідроксокомплексних солей алюмінію з NH_4Cl відбувається гідроліз з утворенням осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Цю реакцію з NH_4Cl використовують для відділення і виявлення Al^{3+} у присутності Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} та інших катіонів. До аналізованого розчину, який містить суміш катіонів, додають надлишок NaOH . При цьому гідроксиди, які не розчинні в надлишку NaOH , випадають в осад, у розчині залишаються алюміній, хром, цинк, олово у вигляді гідроксокомплексних солей. При нагріванні розчину гідроксокомплексні солі олова, цинку і хрому(III) розкладаються з утворенням осадів гідроксидів олова, цинку і хрому(III). Осад відокремлюють, а до фільтрату додають NH_4Cl і знову нагрівають розчин. Якщо при цьому випадає білий осад, то роблять висновок про наявність іонів Al^{3+} .

3. Дія алізарину. Алізарин (1,2-діоксиантрахінон) утворює з гідроксидом алюмінію внутрішньокмплесну сполуку – алізаринат алюмінію яскраво-червоного кольору (алюмінієвий лак):



Реакцію з алізарином дають багато інших катіонів, тому її доцільно проводити краплинним методом у присутності $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. На фільтрувальний папір наносять спочатку краплю розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а потім – краплю розчину, що аналізується. Катіони, що заважають визначенню іонів алюмінію, при цьому зв'язуються у малорозчинні гексацианоферати і при розмиванні плями водою залишаються в центрі на відміну від іонів алюмінію, які не утворюють осаду з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і переміщуються до периферії плями. При наступній обробці парами аміаку і розчином алізарину на периферії плями утворюється рожеве забарвлення алізаринату алюмінію на фоні фіолетового забарвлення алізарину. Фіолетове забарвлення фона зникає при висушуванні паперу, а забарвлення алюмінієвого лаку залишається. Чутливість реакції 0,5 мкг.

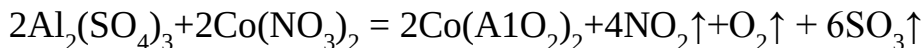
4. Дія ацетату натрію. Катіони алюмінію з ацетатом натрію при нагріванні утворюють білий осад основної солі алюмінію:



Осад розчинний в надлишку гідроксидів калію або натрію:



5. Дія нітрату кобальту. Ця реакція виконується сухим способом. Нітрат кобальту при прожарюванні із солями алюмінію утворює алюмінат кобальту синього кольору, який називають “тенарова синь”:



Для проведення реакції використовують розведені розчини солей кобальту. Реакцію проводять у тиглі або на платиновій дротині, прожарюючи сіль алюмінію, змочену розчином солі кобальту, або на фільтрувальному папері, після спалювання якого утворюється попел синього кольору.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи

У розчині, який містить катіони IV аналітичної групи, дробними реакціями виявляють арсен, хром та олово(II). Потім пероксидом водню в лужному середовищі переводять у вищий ступінь окислення такі катіони: $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-}$; $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$; $\text{Sn}^{2+} \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$. Додаванням NH_4Cl до лужного розчину осаджують $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$, осад відділяють. розчиняють у HCl і аналізують. Фільтрат після відділення $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$ при необхідності аналізують на присутність іонів цинку, хрому, арсену.

2.5.3.5. Катіони п'ятої аналітичної групи

До п'ятої аналітичної групи відносяться Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , $\text{Sb}(\text{III}, \text{V})$. Груповим реактивом на катіони V групи є розчини лугів, які осаджують гідроксиди: зелений $\text{Fe}(\text{OH})_2$, темно-бурий $\text{Fe}(\text{OH})_3$, білі $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, $\text{SbO}(\text{OH})_3$. Осади гідроксидів заліза(II) і марганцю(II) на повітрі швидко буріють внаслідок окислення киснем повітря до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та $\text{MnO}(\text{OH})_2$.

Розчинність осадів гідроксидів різна для різних катіонів п'ятої аналітичної групи. У лугах вони не розчиняються за винятком свіжоосадженого $\text{Sb}(\text{OH})_3$, який перетворюється у розчинну гідроксокомплексну сіль, наприклад $\text{K}_3[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Гідроксиди $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ розчиняються в солях амонію. Якщо у розчині є багато солей амонію, то $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ не осаджуються. Усі гідроксиди катіонів п'ятої аналітичної групи розчинні в сильних кислотах з утворенням

відповідних солей.

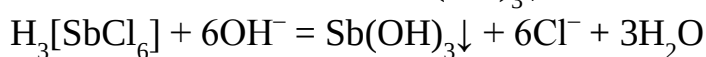
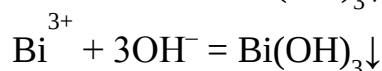
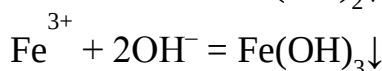
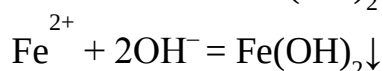
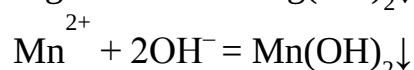
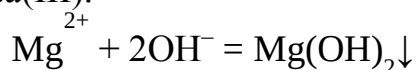
Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи оснований на різній розчинності гідроксидів цих катіонів в концентрованих солях амонію, кислотах, а також окислювально-відновних реакціях та реакціях осадження.

Більшість катіонів V аналітичної групи безбарвні (за винятком Fe^{2+} , Fe^{3+}), а їх сполуки білого кольору. Сполуки Fe^{3+} мають буро-жовтий колір, а Fe^{2+} – блідо-зелений.

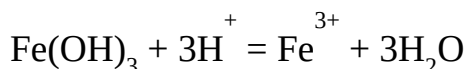
Реакції катіонів V аналітичної групи

1. Дія розчинів гідроксидів калію або натрію.

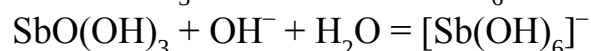
Катіони п'ятої аналітичної групи з гідроксидами калію або натрію утворюють аморфні осади гідроксидів: білі осади гідроксидів магнію, марганцю, вісмуту та стибію; зелений осад гідроксиду заліза(II) та червоно-бурий осад гідроксиду заліза(III).



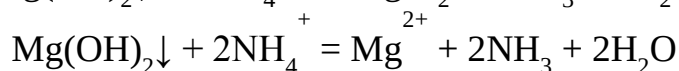
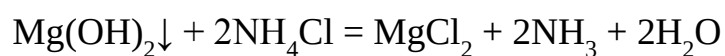
Всі гідроксиди катіонів V аналітичної групи розчинні в сильних кислотах, наприклад:



Гідроксиди Sb(III) та Sb(V) розчинні у надлишку лугу з утворенням гідроксокомплексних солей:



Гідроксиди магнію та заліза(II) розчинні також в концентрованому розчині NH_4Cl :

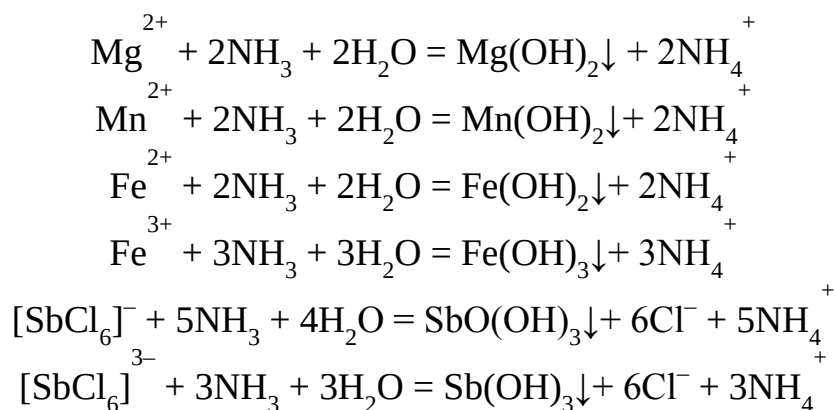


Ця реакція використовується для відділення магнію від інших іонів

V аналітичної групи.

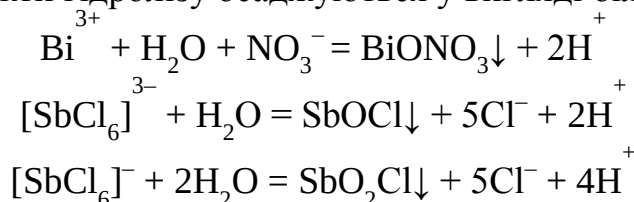
2. Дія розчину аміаку.

При дії розчину аміаку утворюються осадки гідроксидів відповідних катіонів:



3. Гідроліз солей стибію(III,V) та вісмуту.

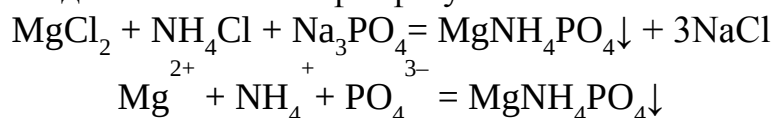
Розчини солей вісмуту та стибію(III,V) при розведенні водою гідролізують. Продукти гідролізу осаджуються у вигляді білого осаду:



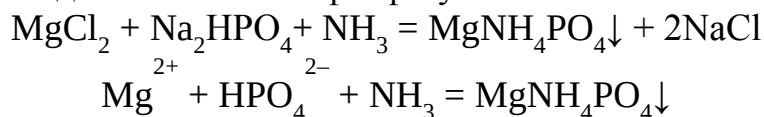
Всі осадки розчинні в кислотах.

Реакції катіонів магнію

1. Реакція із фосфатом натрію і хлоридом амонію. До розчину солі магнію треба додати розчини NH_4Cl , NH_3 і Na_3PO_4 . Утворюється білий кристалічний осад магній-амоній фосфату:

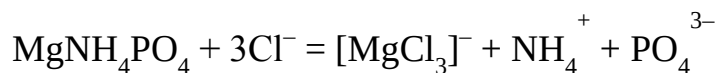
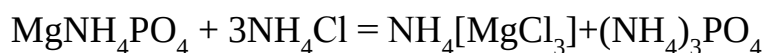


Можна також до розчину солі магнію додавати гідрофосфат натрію у присутності NH_4Cl і аміаку. При цьому теж утворюється білий кристалічний осад магній-амоній фосфату.

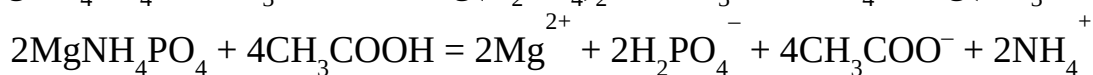
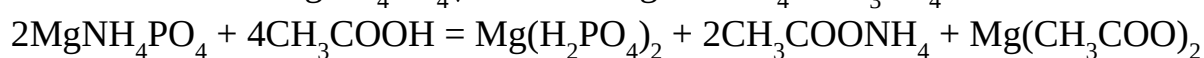
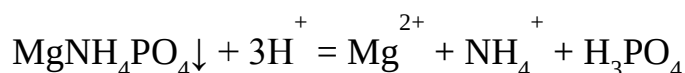


Чутливість реакції 10 мкг. Частинки осаду мають характерну кристалічну форму у вигляді шестипроменевих (із концентрованих розчинів) або чотирипроменевих (із розведених розчинів) зірок, що спостерігаються під мікроскопом при проведенні реакції на предметному склі. Проведенню реакції заважають Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} та інші катіони, які утворюють нерозчинні фосфати. Реакцію проводять у присутності хлориду амонію щоб уникнути випадання в лужному середовищі осаду $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

При великому надлишку NH_4Cl осадження магній-амоній фосфату не настає, тому що утворюються комплексні іони трихлормагнію $[\text{MgCl}_3]^-$ і тетрахлормагнію $[\text{MgCl}_4]^{2-}$

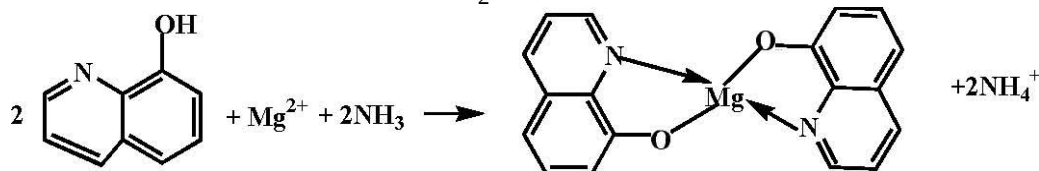


Осад магній-амоній фосфату розчиняється в сильних кислотах і оцтовій кислоті:

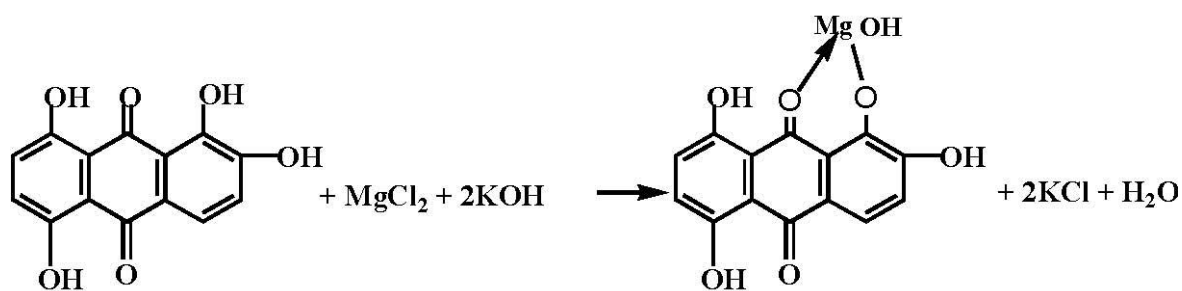


Реакція з гідрофосфатами використовується як дробна (селективна). Катіони, що заважають, попередньо видаляють: d-елементи – відновленням металічним цинком у середовищі NH_3 ; Sr^{2+} , Ba^{2+} – осадженням при дії $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, іони Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} – осадженням дією розчину аміаку; Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} – окисненням при дії H_2O_2 в середовищі NH_3 .

2. Реакція з оксихіноліном. 8-Оксихінолін утворює комплексні сполуки з Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} . Найбільшу стійкість має оксихінолінат магнію ($K = 4,7 \cdot 10^{-7}$). Реакція з 8-оксихіноліном використовується для виявлення Mg^{2+} після осадження Ca^{2+} , Ba^{2+} і Sr^{2+} сульфатом натрію. При додаванні до розчину, що залишився після відділення осаду сульфатів, розчину 8-оксихіноліну разом з NH_3 і NH_4Cl утворюється жовто-зелений осад оксихінолінату магнію MgOx_2 . Чутливість реакції 0,25 мкг.



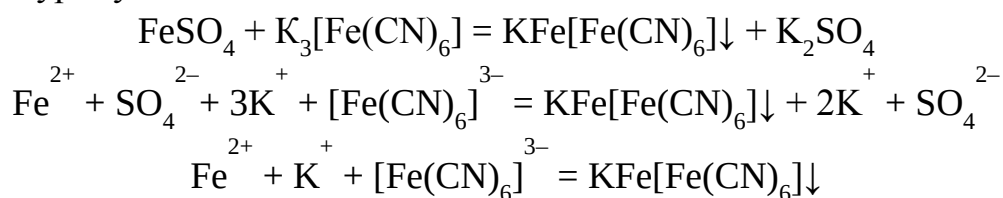
3. Реакція з хіналізарином. Вибірковою є реакція з хіналізарином у лужному середовищі. Хіналізаринат магнію утворює осад синього кольору. Чутливість реакції 0,25 мкг:



Катіони Mg^{2+} можна виявити також рядом інших якісних реакцій.

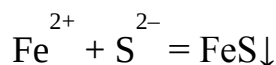
Реакції катіонів заліза(II)

1. Реакція з гексаціанофератом(III) калію. Гексаціаноферат(III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ з іонами Fe^{2+} утворює синій осад, який має тривіальну назву “турнбулева синь”.



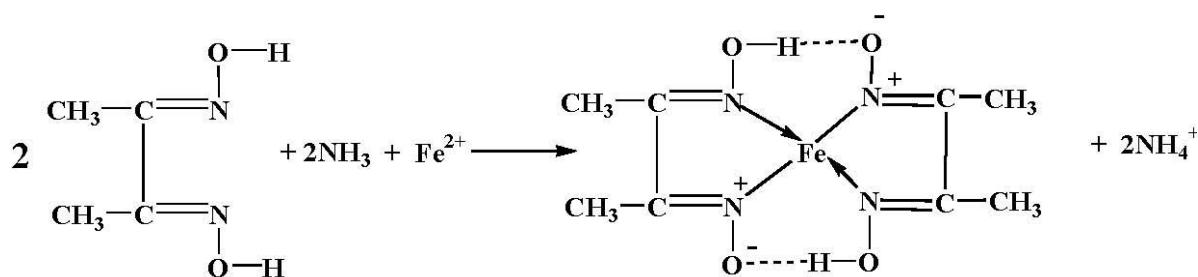
Реакцію проводять у кислому середовищі. Чутливість 0,05 мкг.

2. Реакція з сульфідом амонію. Сульфід амонію утворює із солями заліза(II) чорний осад FeS :



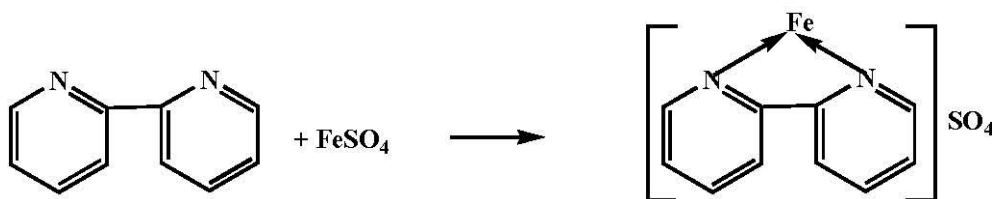
Осад розчиняється в розведених мінеральних кислотах.

3. Реакція з диметилглюксимом. Диметилглюксим в аміачному середовищі утворює з іонами Fe^{2+} карміново-червоний комплекс диметилглюксимату заліза(II):



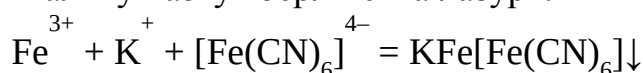
Визначенню Fe^{2+} заважають катіони Ni^{2+} . Чутливість реакції 0,4 мкг.

4. Реакція з 2,2-дипіридиллом. 2,2-Дипіридил у кислому середовищі утворює з Fe^{2+} комплексну сполуку темно-червоного кольору:



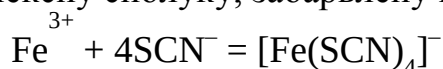
Реакції катіонів заліза(III)

1. Реакція з гексаціанофератом(II) калію. Гексаціаноферат (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ у слабкокислому середовищі утворює з Fe^{3+} темно-синій осад, який має тривіальну назву “берлінська лазур”:

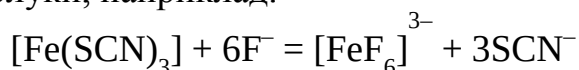


За даними рентгеноструктурних досліджень берлінська лазур ідентична з турнбулевою синню, яка утворюється при реакції Fe^{2+} із $K_3[Fe(CN)_6]$. Реакція специфічна. Проведенню реакції заважають окислювачі, які здатні окислити реагент $K_4[Fe(CN)_6]$ до $K_3[Fe(CN)_6]$.

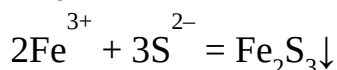
2. Реакція з тіоціанатом (роданідом) амонію. Солі Fe^{3+} утворюють з тіоціанат-іоном комплексну сполуку, забарвлену в червоний колір:



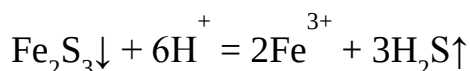
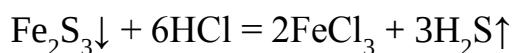
При надлишку реагенту утворюються комплексні іони змінного складу: $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$, $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Виконувати реакцію належить в кислому середовищі ($pH \approx 2$). Чутливість реакції 0,25 мкг. Заважають відкриттю іони NO_2^- (утворюють із SCN^- сполуку $NOSCN$ червоного кольору), а також ті іони, які утворюють із залізом(III) більш стійкі безбарвні сполуки, наприклад:



3. Реакція із сульфідом натрію. Сульфід натрію Na_2S осаджує з розчинів солей заліза(III) Fe_2S_3 чорного кольору:

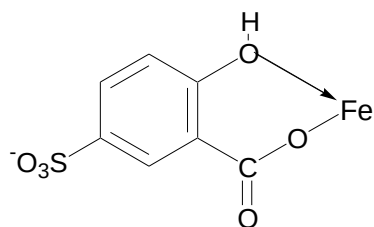


Fe_2S_3 розчиняється в мінеральних кислотах:

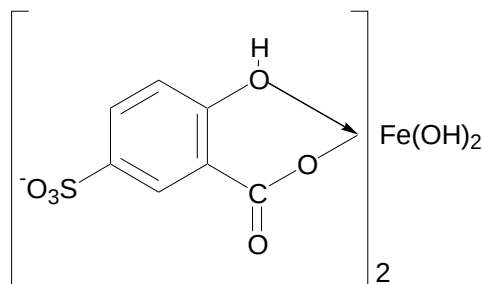


4. Реакція з сульфосаліциловою кислотою. Катіони заліза(III) можуть утворювати з сульфосаліциловою кислотою комплексні забарвлені сполуки різного складу в залежності від pH розчину.

При рН 1,8 – 2,5 утворюється моносольфосаліцилатний комплекс заліза червоно-фіолетового кольору(I); при підвищенні рН до 4 – 8 розчин набуває червоно-буре забарвлення, яке приписують аніонному біс-комплексу(II).

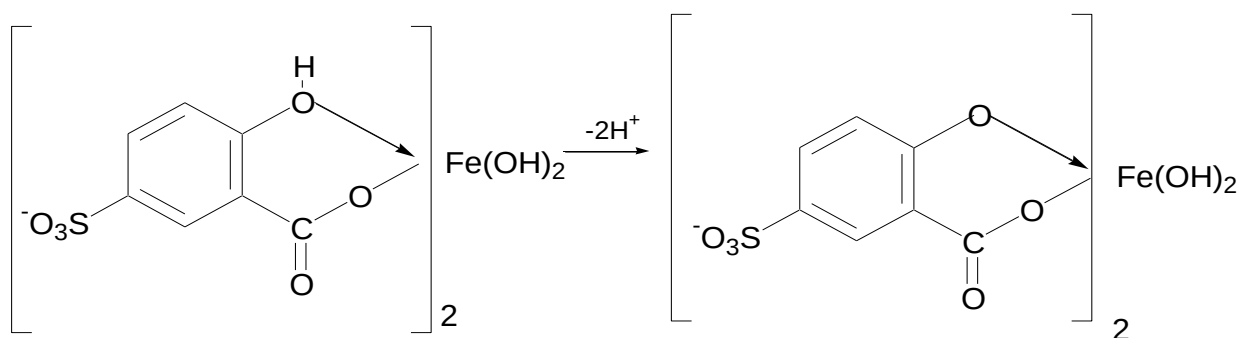


I



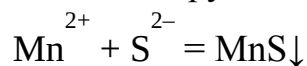
II

В лужному середовищі ($9 < \text{pH} < 11,5$) утворюється комплекс жовтого кольору. Раніше вважали, що в лужному середовищі утворюється трисульфосаліцилат заліза(III). Однак пізніші дослідження довели, що утворення жовтого комплексу зв'язано не з приєднанням третьої молекули реагенту, а з депротонуванням біс-комплексу:



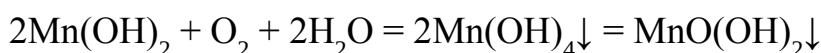
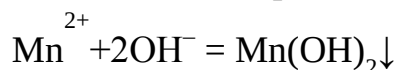
Реакції катіонів мангану (марганцю)

1. Реакція з розчинами сульфідів. При дії сульфиду амонію утворюється осад MnS тілесного кольору:



MnS розчинний у розведених мінеральних кислотах, тому він не осаджується з водних розчинів, підкислених хлороводневою кислотою.

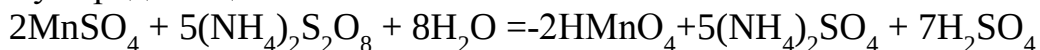
2. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із водних розчинів солей марганцю(II) білий осад Mn(OH)_2 , який буріє на повітрі внаслідок окислення киснем повітря до MnO(OH)_2 :



Осад $\text{Mn}(\text{OH})_2$ не розчиняється у лугах.

3. Реакція з окисниками. При дії сильних окисників Mn^{2+} окислюється до аніона MnO_4^- , який має в розчинах характерне малинове забарвлення. Для окислення Mn^{2+} використовують декілька окисників.

1. Пероксодисульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (персульфат амонію) у кислому середовищі:



Реакцію проводять при нагріванні у присутності каталізатора AgNO_3 .

Розчин забарвлюється в малиновий колір.

2. Діоксид свинцю PbO_2 у присутності азотної кислоти:



Реакцію проводять при нагріванні, реакційна суміш забарвлюється в малиновий колір.

3. NaBrO у лужному середовищі:



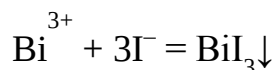
Реакція окислення Mn^{2+} до MnO_4^- специфічна і дозволяє виявляти Mn^{2+} у присутності всіх інших катіонів.

Крім того Mn^{2+} дає якісну реакцію з аміаком срібла (чорний осад MnO_2 і Ag):

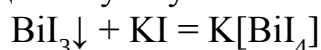


Реакції катіонів бісмуту (вісмуту)

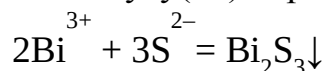
1. Реакція з йодидом калію. Йодид калію осаджує з розчинів солей вісмуту чорний осад BiI_3 :



Чорний осад BiI_3 розчиняється у надлишку реагенту з утворенням комплексної солі – тетраїодовісмутату калію:



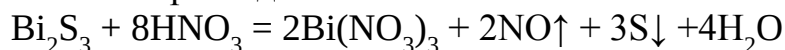
2. Реакція з сульфідом натрію. Сульфід натрію в кислому середовищі утворює із солями вісмуту(III) коричнево-чорний осад Bi_2S_3 :



Осад не розчиняється в розведених кислотах крім азотної кислоти, розчиняється в розчині FeCl_3 із виділенням елементарної сірки:



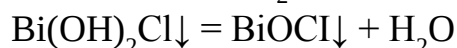
Осад розчиняється в розведений азотній кислоті:



3. Реакція гідролізу. Солі вісмуту легко гідролізують, утворюючи основні солі. Так, при гідролізі хлориду вісмуту утворюється осад BiOCl – хлорид вісмутилу (однзарядну групу BiO^+ називають “вісмутил”). Спочатку при гідролізі утворюється $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$:

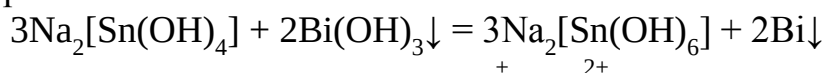


Потім $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$ відщеплює молекулу H_2O і перетворюється у BiOCl



Осад розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється у винній кислоті (відмінність від осаду SbOCl , який розчиняється у винній кислоті).

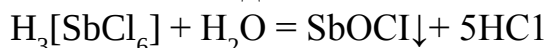
4. Реакція з відновниками. Відновники, наприклад $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$, відновлюють $\text{Bi}(\text{OH})_3$ до дрібнодисперсного металічного вісмуту, який має чорний колір:



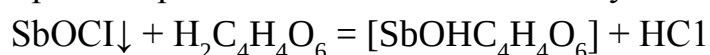
Проведенню реакції заважають Ag^+ , Hg^{2+} , а також інші іони, які також можуть відновлюватися.

Реакція іонів стибію(III) і стибію (V)

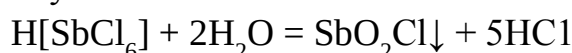
1. Реакції гідролізу при розбавленні розчинів. Солі стибію(III) у слабкокислих розчинах при додаванні великої кількості води легко гідролізують, утворюючи білий осад SbOCl :



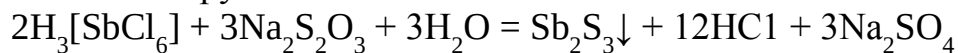
Винна кислота заважає процесу гідролізу, бо взаємодіє із солями стибію(III) з утворенням розчинної комплексної сполуки:



При гідролізі солей стибію(V) виділяється білий осад основної солі стибію(V), розчинний у HCl :

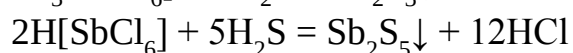
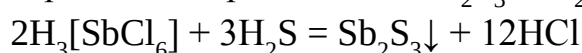


2. Реакція з тіосульфатом натрію. Тіосульфат натрію утворює в кислих розчинах із солями стибію(III) осад сульфідів стибію оранжево-червоного кольору:



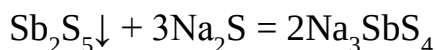
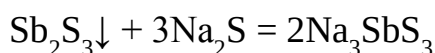
Проведенню реакції заважають іони Bi^{3+} , які утворюють осад Bi_2S_3 чорного кольору.

3. Реакція з сірководнем. Сірководень утворює із солями стибію у кислому середовищі оранжево-червоні осади Sb_2S_3 і Sb_2S_5 .



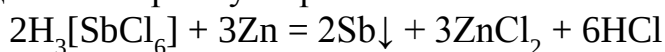
Осади розчинні в розчинах сульфідів амонію і лужних металів з

утворенням тіосолей:



Тіосолі стибію розкладаються під дією кислот, утворюючи сульфід стибію.

4. Реакції відновлення. Іони стибію(III,V) у кислому середовищі відновлюються металами, що знаходяться лівіше від стибію в ряді напруг (Zn, Fe, Al) до металічного стибію. Так, наприклад, цинкова платівка чорніє від того, що на поверхні утворюється металічний стибій:



Крім описаних вище реакцій іони стибію(III) дають також реакції із 8-оксихіноліном і KI (жовтий осад $[\text{SbI}_4]\text{Ox}$), фосфорномолібденовою кислотою (утворення молібденової сині).

Систематичний хід аналізу катіонів V аналітичної групи

Аналіз суміші солей катіонів п'ятої аналітичної групи проводять, попередньо відкривши в окремих пробах розчину іони Fe^{3+} та Fe^{2+} . Розбавляючи розчин, що аналізується, водою, осаджують основні солі стибію та вісмуту. Ці основні солі розділяють, використовуючи здатність солей стибію розчинятися у винній кислоті. Фільтрат після відділення основних солей стибію та вісмуту обробляють розчином, який містить $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. При цьому осаджуються $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, які потім розділяють, розчиняючи $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в NH_4Cl , а $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – в HCl .

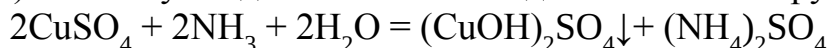
2.5.3.6. Катіони шостої аналітичної групи

До VI аналітичної групи відносяться катіони d-елементів Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} . Груповим реагентом є розчин NH_3 . При дії невеликої кількості розчину NH_3 утворюються осадки різні за складом: сині $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$ та CoOHCl , білі $\text{Cd}(\text{OH})_2$ та $[\text{NH}_2\text{Hg}]\text{Cl}$, зелені NiOHCl або $(\text{NiOH})_2\text{SO}_4$. При дії надлишку розчину аміаку утворюються розчинні комплексні сполуки, до складу яких входять такі комплексні катіони: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Катіони VI аналітичної групи здатні утворювати комплексні сполуки як з неорганічними лігандами (NH_3 , SCN^- тощо), так і з органічними лігандами (диметилглюксим, дифенілкарбазид, дитизон тощо).

Реакції катіонів міді(II)

1. Реакція з розчином аміаку. Розчин аміаку осаджує з розчинів солей міді(II) спочатку осад основної солі міді синього кольору:



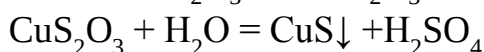
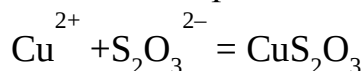
Осад розчиняється в надлишку реагенту з утворенням комплексних солей інтенсивного синьо-фіолетового кольору:



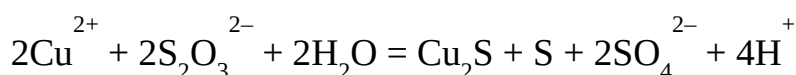
Комплексні іони $[(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4)]^{2+}$ руйнуються під дією кислот. При цьому синьо-фіолетове забарвлення розчину переходить у блакитне:



2. Реакція з тіосульфатом натрію. Солі міді(II) з тіосульфатом натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ утворюють осад CuS чорного кольору:

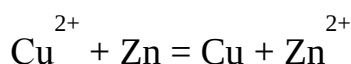


З надлишком реагенту в кислому середовищі при нагріванні утворюється осад темно-бурого кольору, який складається з Cu_2S і сірки:

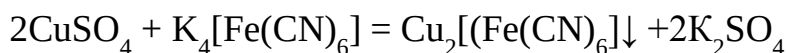


Цю реакцію використовують для відокремлення Cu^{2+} від Cd^{2+} , бо при дії $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ у кислому середовищі іони кадмію не осаджуються.

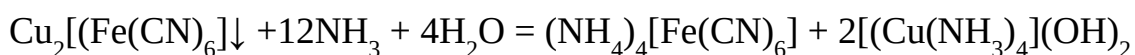
3. Реакція відновлення іонів міді до металічної міді. При нанесенні на металічну платівку (Fe, Zn, Al) підкисленої сірчаною або хлороводневою кислотою розчину солі міді утворюється червонувата пляма металічної міді:



4. Реакція з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексаціаноферат(II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ при взаємодії із солями міді утворює червоно-бурий осад гексаціаноферату(II) міді, який не розчиняється у розведених кислотах:



У надлишку розчину аміаку осад розчиняється, переходячи в гідроксид тетраамінміді(II):

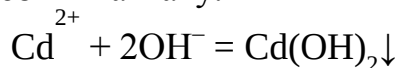


5. Реакція забарвлення полум'я. Солі міді(II) забарвлюють полум'я газового пальника у зелений колір.

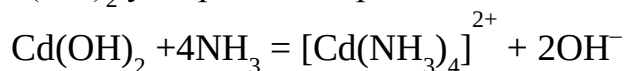
Крім описаних реакцій Cu^{2+} виявляють реакціями із сульфідами (чорний осад CuS), тіоціанатами (чорний осад $\text{Cu}(\text{SCN})_2$).

Реакції катіонів кадмію(II)

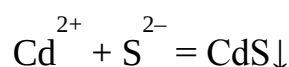
1. Реакція з лугами. Гідроксиди лужних металів осаджують із розчинів солей кадмію білий осад $\text{Cd}(\text{OH})_2$, не розчинний у лугах, розчинний у кислотах і розчині аміаку.



З аміаком $\text{Cd}(\text{OH})_2$ утворює безбарвні комплексні іони $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



2. Реакція з розчинами сульфідів, наприклад Na_2S . Під дією сульфідів Cd^{2+} утворює осад CdS жовтого або жовтогарячого кольору (у кислому середовищі):

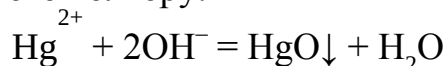


Осад CdS не розчинний у кислотах.

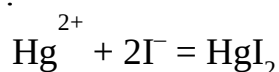
Cd^{2+} також можна виявити реакціями з дипіридилйодидом заліза(II) $[\text{FeDp}_2]\text{I}_2$ і KI (червоне забарвлення іонної пари $[\text{FeDp}_2][\text{CdI}_4]$); із тетрайодовісмутатом калію $\text{K}[\text{BiI}_4]$ (чорний осад BiI_3).

Реакції катіонів ртуті(II)

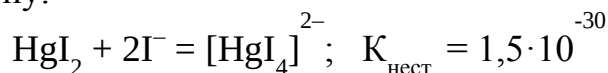
1. Дія розчину гідроксиду натрію. З катіонами ртуті(II) NaOH утворює осад HgO жовтого кольору:



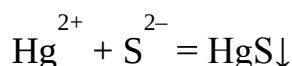
2. Дія розчину йодиду калію. З катіонами ртуті(II) KI утворює осад оранжево-червоного кольору:



Осад розчиняється у надлишку реагенту з утворенням стійкого комплексного аніону:

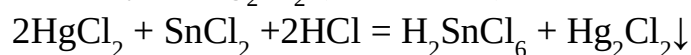


3. Дія розчину Na_2S . З катіонами ртуті(II) Na_2S утворює осад HgS коричнево-чорного кольору:



Осад HgS не розчинний у розведеній азотній кислоті.

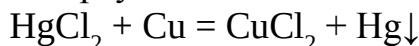
4. Дія розчину хлориду олова(II). Катіони ртуті(II) при дії SnCl_2 відновлюються спочатку до Hg_2Cl_2 (білий осад):



Білий осад Hg_2Cl_2 швидко чорніє, бо відновлюється до металічної ртуті:

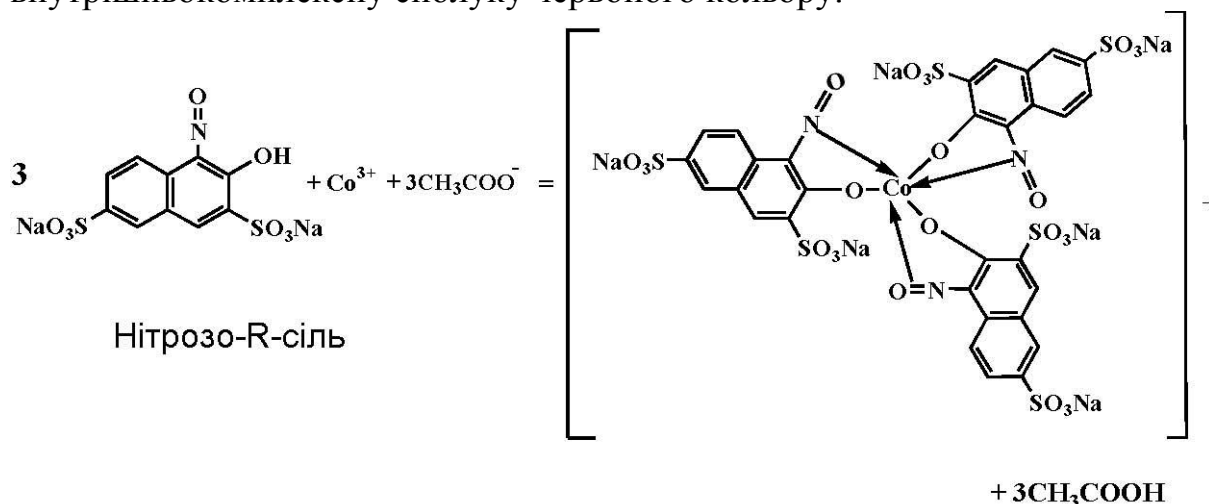


5. Реакція “мідної монети”. На поверхню мідної пластинки або монети наносять краплю розчину, що аналізується. У випадку наявності у розчині іонів ртуті(II) чи ртуті(I) на поверхні утворюється сріблясто-біла дзеркальна пляма металічної ртуті:



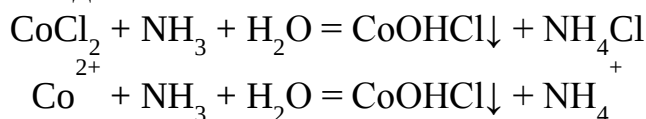
Реакції іонів кобальту

1. Реакція з нітрозо-R-сіллю. Нітрозо-R-сіль застосовується для виявлення кобальту в лікарських препаратах. У кислому середовищі відбувається окислення Co^{2+} до Co^{3+} . А іон Co^{3+} утворює з нітрозо-R-сіллю внутрішньокмплесну сполуку червоного кольору:

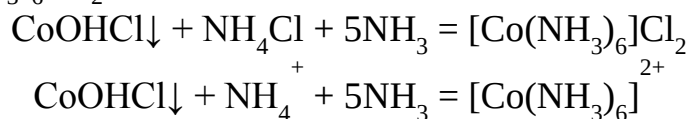


Чутливість реакції 0,05 мкг. Реакцію проводять у присутності ацетатного буферного розчину. Червоне забарвлення не зникає при додаванні невеликих кількостей хлороводневої кислоти (розкладання комплексів з іншими металами) і кип'ятінні протягом 1 хв.

2. Реакція з розчином NH_3 . Розчин аміаку осаджує з розчинів солей кобальту(II) синій осад основної солі CoOHCl :

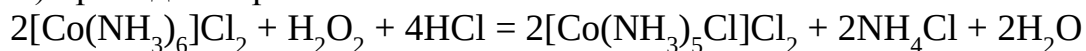


Осад розчиняється в надлишку реагенту з утворенням комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ жовтого кольору:



У цій комплексній сполуці Co(II) поступово окислюється киснем повітря до Co(III) , який утворює хлорид хлоропентаамінкобальту(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Цей комплекс має характерне вишнево-червоне

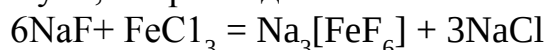
забарвлення. При додаванні розчину H_2O_2 реакція окислення Co(II) у Co(III) проходить практично миттєво:



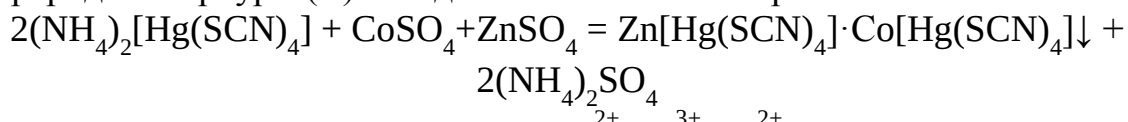
3. Реакція з тіоціанатом амонію. Тіоціанат амонію NH_4SCN у присутності етилового спирту утворює із солями кобальту комплексну сполуку синьо-блакитного кольору $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$:



Чутливість реакції 0,5 мкг. Проведенню реакції заважають іони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} . Реакцією з NH_4SCN на фільтрувальному папері іони Co^{2+} можна виявити у присутності інших катіонів. Для цього на папір наносять краплю розчину тіоціанату амонію, краплю розчину, що аналізується, папір витримують у парах аміаку і підсушують над полум'ям пальника. У присутності Co^{2+} периферична частина плями набуває синього забарвлення. Іноді для зв'язування іонів Fe^{3+} , що заважають, використовують додавання тартратів або фторидів, які з Fe^{3+} утворюють стійкі комплексні сполуки, наприклад:

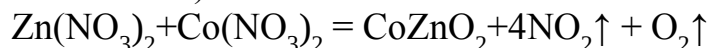


4. Реакція з тетрароданомеркуратом(II) амонію. $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ у присутності солей цинку осаджує подвійну сіль кобальт-цинк тетрароданомеркурат(II). Осад має блакитний колір:



Проведенню реакції заважають іони Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} .

5. Реакція утворення “зелені Рінмана”. Після спалювання шматочка фільтрувального паперу, змоченого розчином солі цинку і нітрату кобальту, утворюється зола, забарвлена в зелений колір цинктом кобальту (“зелень Рінмана”):

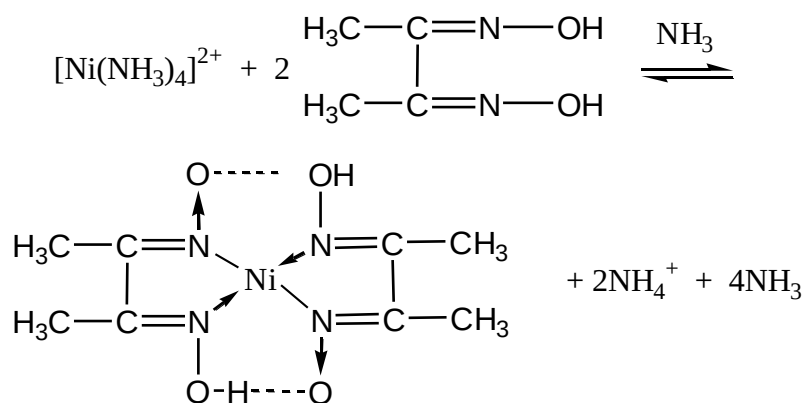


Чутливість реакції 0,6 мкг.

Реакції катіонів нікелю

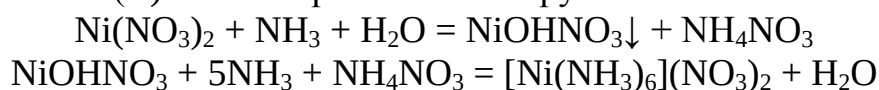
1. Реакція з диметилгліоксимом (реакція Чугаєва).

Диметилгліоксим в аміачному середовищі утворює з іонами Ni^{2+} внутрішньокмплесну сполуку діацетилдіоксимат (диметилгліоксимат) нікелю(II) яскраво-червоного кольору:



Чутливість реакції 0,16 мкг. Визначенню Ni^{2+} заважають катіони Fe^{2+} , які також утворюють сполуку червоного кольору. Іони Fe^{3+} та Cu^{2+} , які також заважають визначенню Ni^{2+} цією реакцією, зв'язують у фосфати. Реакцію визначення Ni^{2+} з диметилгліоксимом можна проводити на фільтрувальному папері краплинним методом. Реакція утворення диметилгліоксимату нікелю є досить специфічною.

2. Реакція з розчином аміаку. Розчин аміаку осаджує з розчинів солей нікелю(II) зелений осад основної солі нікелю(II), розчинний в надлишку реактиву з утворенням солі комплексного катіона – гексааміонікелю(II) синьо-червоного кольору:



Систематичний хід аналізу катіонів VI аналітичної групи

Для того, щоб відділити катіони VI аналітичної групи від катіонів II, IV та V групи, на розчин діють груповим реагентом (надлишком концентрованого розчину аміаку). При цьому аміакати катіонів VI аналітичної групи залишаються в розчині. Їх руйнують дією розчину сірчаної кислоти. Після цього діють розчином тіосульфату натрію. При цьому катіони Cu^{2+} та Hg^{2+} переходять в осад у вигляді Cu_2S і HgS .

Після відділення осаду у розчині дробним методом відкривають Co^{2+} та Ni^{2+} . Осад обробляють розбавленою азотною кислотою при нагріванні. Cu_2S розчиняється, а HgS залишається в осаді. Після відділення осаду HgS у розчині відкривають мідь(II) дією розчину аміаку.

Осад HgS розчиняють у "бромній воді" і після відділення осаду сірки відкривають в розчині Hg^{2+} дією розчину SnCl_2 .

2.5.4. Аналітичні властивості аніонів

Аніони утворюють в основному р-елементи (B, C, Si, N, P, As, Sb, S, Se, Te, F, Cl, Br, I), а також деякі d-елементи (V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn та інші). Високу здатність до утворення аніонів мають р-елементи, розташовані у верхньому правому кутку таблиці Д. І. Менделєєва – фтор, хлор, бром, йод, сірка тощо. Через те, що р-елементи можуть мати змінний ступінь окиснення, вони здатні до утворення різних кислот, причому сила кислот зростає зі збільшенням ступеня окиснення елемента. Більшість р-елементів утворюють кисневі кислоти (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_3BO_3 і т.д.), тільки елементи VIA і VIIA підгруп утворюють безкисневі кислоти: HF, HCl, HBr, H_2S тощо.

За окисно-відновними властивостями аніони поділяють на:

- **аніони-окисники**, в яких елемент має вищий ступінь окиснення²⁻ (CrO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- тощо);
- **аніони-відновники**, які містять хімічний елемент з мінімальним ступенем окиснення (Cl^- , Br^- , S^{2-});
- **нейтральні аніони**, які не виявляють ні окисних, ні відновних властивостей, наприклад CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Але іони SO_4^{2-} у складі концентрованої сірчаної кислоти можуть проявляти властивості окисника.

Деякі аніони (SO_3^{2-} , NO_2^-) можуть проявляти і відновні, і окислювальні властивості у залежності від умов проведення реакцій.

В аналітичній класифікації аніонів використана здатність різних аніонів утворювати нерозчинні у воді солі барію та срібла. За цією класифікацією всі аніони поділяють на три групи:

I група аніонів – солі барію у воді не розчиняються: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, IO_4^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а також деякі аніони органічних кислот: тартрат-аніони $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, цитрат-аніони $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$. Аніони I аналітичної групи утворюють нерозчинні у воді осадки барієвих солей, які розчинні в кислотах, за винятком сульфату барію. Тому осадження аніонів I аналітичної групи проводять у нейтральному або слабколужному середовищі. Аніони I аналітичної групи (крім F^-) утворюють з іонами срібла осадки солей, розчинні в азотній кислоті (відмінність від аніонів II групи). Нерозчинні у воді також свинцеві солі аніонів I групи. Аніони I групи у розчинах безбарвні (крім деяких аніонів d-елементів, наприклад CrO_4^{2-} жовтого кольору, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

оранжевого кольору, MnO_4^- червоно-фіолетового кольору).

II група аніонів – солі срібла не розчиняються у воді і азотній кислоті: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (бензоат-аніон). Аніони I групи також дають осад срібних солей, але ці осад розчинні в азотній кислоті, тому в присутності HNO_3 осадження I групи не відбувається. Аніони II групи у розчині безбарвні, але легко поляризуються, створюючи забарвлені сполуки з катіонами р-елементів і d-елементів. Їхні барієві солі розчинні у воді (відмінність від аніонів I групи).

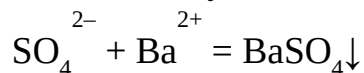
III група аніонів – солі барію і срібла розчинні у воді: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO_4^- , саліцилат-аніон. Загального групового реагенту ці аніони не мають. Аніони III групи у розчині безбарвні.

Більшість аніонів виявляють дрібним методом, тому групові реагенти застосовують тільки при виявленні груп аніонів, що позбавляє від необхідності у випадку негативної реакції з груповими реагентами шукати в розчині аніони відповідної групи.

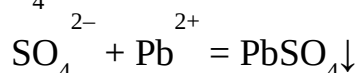
2.5.4.1. Реакції аніонів першої аналітичної групи

Реакції сульфат-аніонів

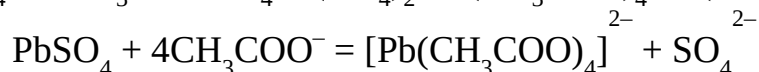
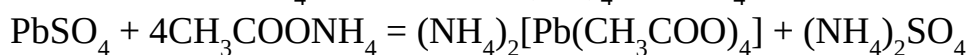
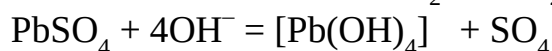
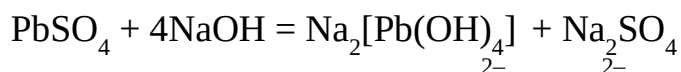
1. Реакція з розчинами солей барію. Іони барію з сульфат-аніонами утворюють нерозчинний у кислотах і лугах осад BaSO_4 білого кольору:



2. Реакція з іонами свинцю. Сульфат-аніони з іонами свинцю утворюють білий осад PbSO_4 :

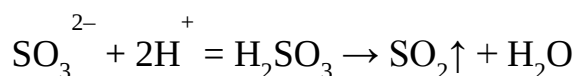


Осад PbSO_4 розчинний при нагріванні в лугах та ацетаті амонію:

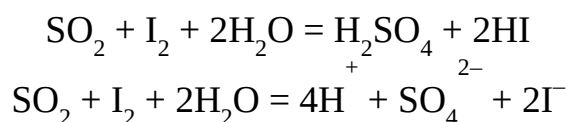


Реакції сульфит-аніонів

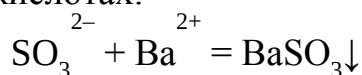
1. Дія мінеральних кислот. При дії мінеральних кислот на сульфит-аніони утворюється сірчиста кислота, яка розкладається на діоксид сірки та воду:



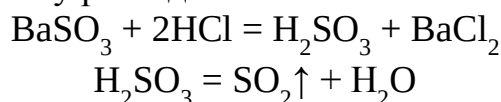
Діоксид сірки можна виявити за характерним різким запахом горілої сірки або ж за реакціями знебарвлення розчину йоду або KMnO_4 :



2. Дія солей барію. Хлорид барію з нейтральних розчинів, що містять сульфат-аніони, осаджує білий осад сульфату барію, який добре розчиняється в мінеральних кислотах:

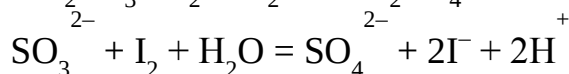
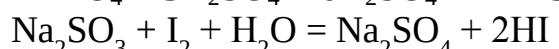
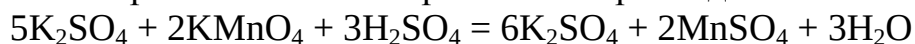


Осад розчиняється у розведеній HCl:

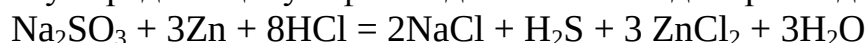


При розчиненні сульфату барію в соляній кислоті може залишатись більша або менша кількість осаду, що не розчинився. Це означає, що сульфат частково окислюється до сульфату, а сульфат барію практично не розчиняється в кислотах. Слід мати на увазі, що хлорид барію не утворює осаду з сульфат-аніонами у кислих розчинах.

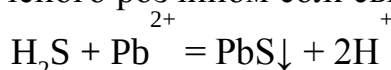
3. Дія окисників. Окисники (перманганат калію, бромна вода, розчин йоду) окислюють сульфат-аніони до сульфат-аніонів, при цьому знебарвлюються розчини вказаних реагентів. Приклад:



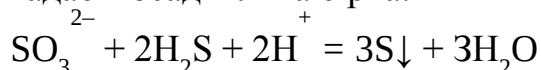
4. Дія відновників. При дії відновників, наприклад металічного цинку, у кислому середовищі сульфати відновлюються до сірководню:



Сірководень, що виділяється, легко виявити по запаху або за почорнінням паперу, змоченого розчином солі свинцю:



5. Дія сірководню. При пропусканні сірководню у підкислені розчини сульфатів випадає в осад вільна сірка:

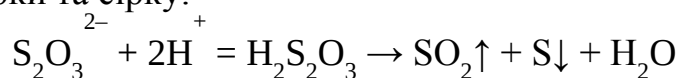


Слід пам'ятати, що перебування в кислих розчинах одночасно сірчистої кислоти (H_2SO_3) і сірководню (H_2S) неможливе. Одночасно вони можуть перебувати лише в лужних розчинах.

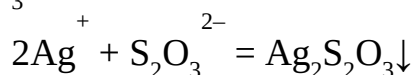
6. Дія органічних барвників. Фуксин і малахітовий зелений (та деякі інші органічні барвники) знебарвлюються нейтральними розчинами сульфатів. Кислі розчини спочатку нейтралізують гідрокарбонатом натрію, а лужні – пропусканням вуглекислого газу до знебарвлення фенолфталеїну.

Реакції тіосульфат-аніонів

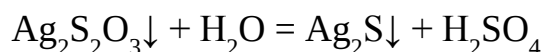
1. Дія мінеральних кислот. Мінеральні кислоти при дії на тіосульфат-аніони утворюють тіосірчану кислоту, яка розкладається на воду, діоксид сірки та сірку:



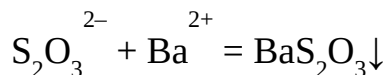
2. Дія розчину нітрату срібла. Тіосульфат-аніон утворює з іонами срібла білий осад $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$:



Білий осад $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розкладається, утворюючи чорний осад Ag_2S :



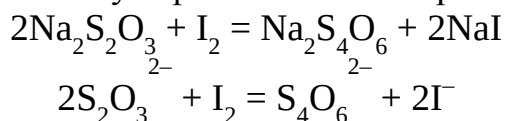
3. Дія солей барію. Тіосульфат-аніони з іонами барію утворюють білий осад:



Осад розчинний у мінеральних кислотах (HCl , HNO_3) з одночасним утворенням осаду сірки:

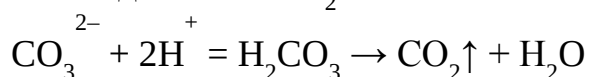


4. Дія окисників. Тіосульфат-аніони знебарвлюють розчин йоду:

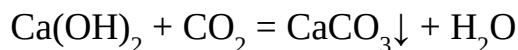


Реакції карбонат-аніонів

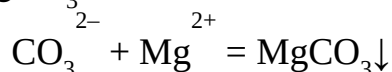
1. Дія мінеральних кислот. Карбонат-аніони під дією мінеральних кислот розкладаються з виділенням CO_2 :



При пропусканні CO_2 через розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняну воду) відбувається помутніння розчину, тому що утворюється CaCO_3 :



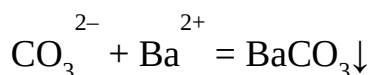
2. Дія розчину сульфату магнію. Карбонат-аніони з солями магнію утворюють білий осад MgCO_3 :



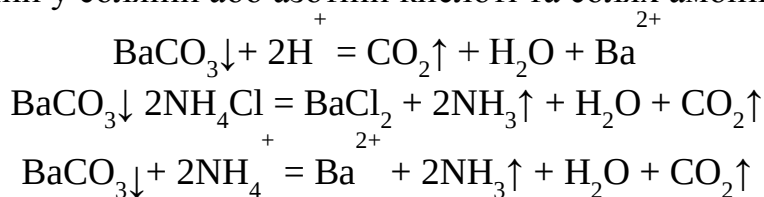
Гідрокарбонати дають таку ж реакцію, тільки при кип'ятінні:



3. Дія солей барію. Карбонат-аніони з солями барію утворюють білий осад BaCO_3 :

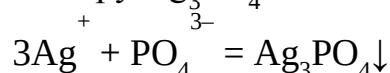


Осад розчинний у соляній або азотній кислоті та солях амонію:

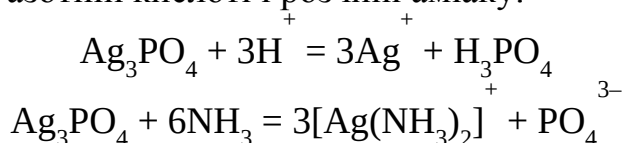


Реакції фосфат-аніонів

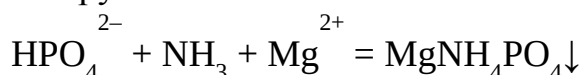
1. Дія розчину нітрату срібла. Іони срібла з фосфат-аніонами утворюють осад жовтого кольору Ag_3PO_4 :



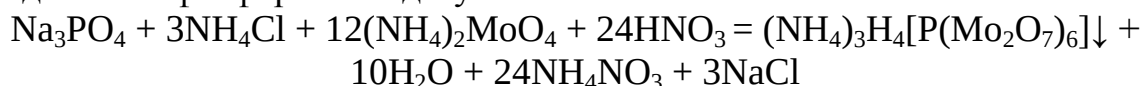
Осад розчинний в азотній кислоті і розчині аміаку:



2. Дія магnezіальної суміші. Фосфат-аніони з магnezіальною сумішшю ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$) утворюють кристалічний осад MgNH_4PO_4 білого кольору:



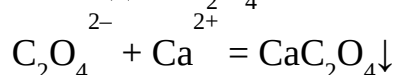
3. Дія розчину молібдату амонію. Молібдат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в азотнокислому середовищі утворює з фосфатами жовтий кристалічний осад амоній-фосформолібдату:



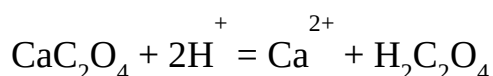
Проведенню реакції заважають SO_3^{2-} та S^{2-} , які відновлюють MoO_4^{2-} до молібденової солі $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для вилучення з розчину відновників розчин попередньо кип'ятять з концентрованою азотною кислотою.

Реакції оксалат-аніонів

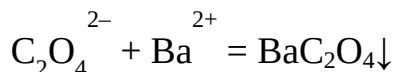
1. Дія розчину хлориду кальцію. Оксалат-аніони з солями кальцію утворюють білий кристалічний осад CaC_2O_4 :



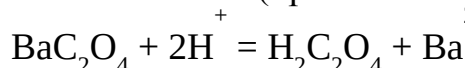
Осад розчинний у мінеральних кислотах, не розчиняється в оцтовій кислоті:



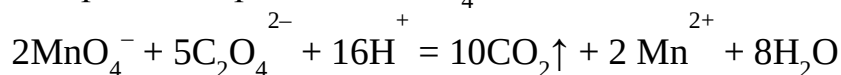
2. Дія солей барію. Оксалат-аніони з солями барію утворюють білий осад BaC_2O_4 :



Осад розчинний у мінеральних кислотах (при кип'ятінні):

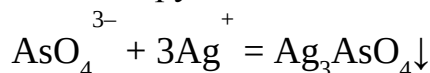


3. Дія розчину KMnO_4 . Оксалат-аніони в кислому середовищі при нагріванні знебарвлюють розчин KMnO_4 :

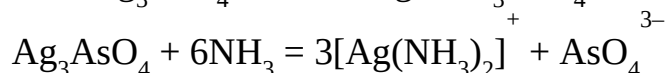
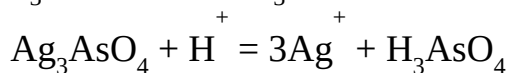


Реакції арсенат-аніонів

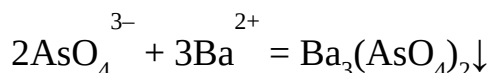
1. Дія нітрату срібла. Арсенат-аніони з солями срібла утворюють осад Ag_3AsO_4 шоколадного кольору:



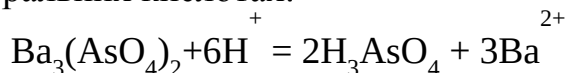
Осад розчинний в HNO_3 , у розчині NH_3 .



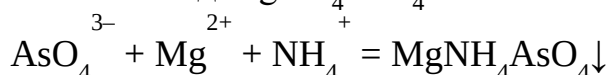
2. Дія солей барію. Арсенат-аніони з солями барію утворюють білий осад $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$:



Осад розчинний у мінеральних кислотах:

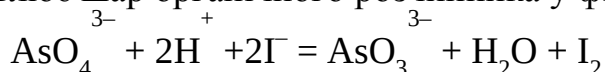


3. Дія магнезіальної суміші. Магнезіальна суміш ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$) утворює кристалічний осад $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ білого кольору:



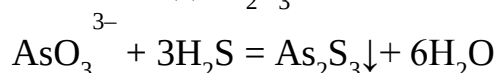
Проведенню реакції заважають фосфат-аніони. Арсеніт-аніони аналогічної реакції не дають.

4. Дія розчину йодиду калію. Арсенат-аніони в середовищі концентрованої HCl окислюють розчин йодиду калію. Йод, що виділяється, забарвлює шар органічного розчинника у фіолетовий колір:

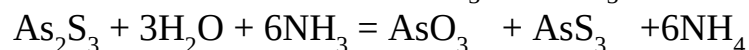
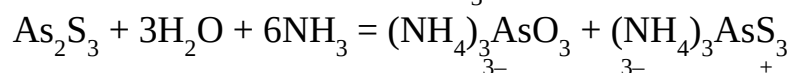


Реакція арсеніт-аніонів

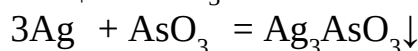
1. Дія розчинів сульфідів. Арсеніт-аніони в кислому середовищі з сірководнем утворюють жовтий осад As_2S_3 :



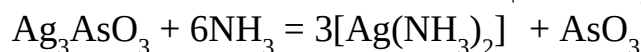
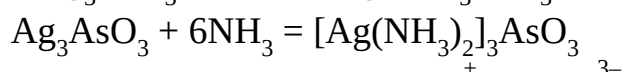
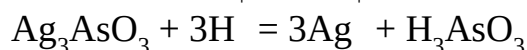
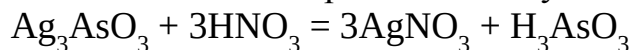
Осад не розчиняється в HCl, розчинний в NH₃:



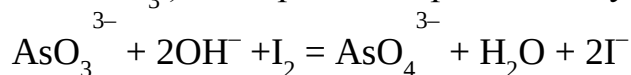
2. Дія розчинів нітрату срібла. Іони срібла з арсеніт-аніонами утворюють осад жовтого кольору Ag₃AsO₃:



Осад розчиняється в азотній кислоті і розчині аміаку:

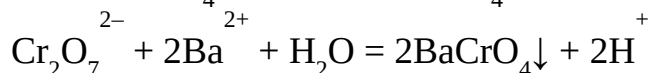
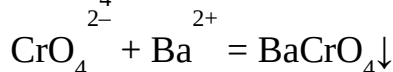


3. Дія розчину йоду. Арсеніт-аніони в слабколужному середовищі (насичений розчин NaHCO₃) знебарвлюють розчин йоду:

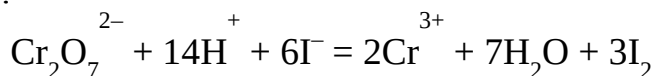


Реакції хромат-аніонів і дихромат-аніонів

1. Дія солей барію. Хромат- і дихромат-аніони із солями барію утворюють жовтий осад BaCrO₄:

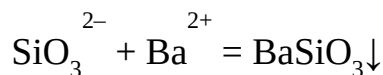


2. Дія розчину йодиду калію. Дихромат-аніони у кислому середовищі окислюють розчин KI до вільного йоду, який забарвлює шар органічного розчинника (наприклад, вазелінового масла або хлороформу) у фіолетовий колір:



Реакції силікат-аніонів

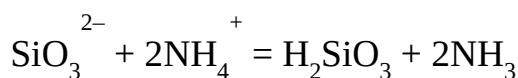
1. Дія солей барію. Силікат-аніони з солями барію утворюють білий осад BaSiO₃:



Осад розкладається під дією кислот і утворює осад змінного складу nSiO₂·mH₂O (для спрощення пишуть H₂SiO₃).

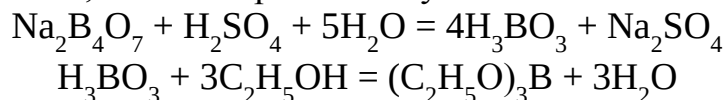
2. Дія солей амонію. Солі амонію виділяють з розчину кремнієву кислоту:



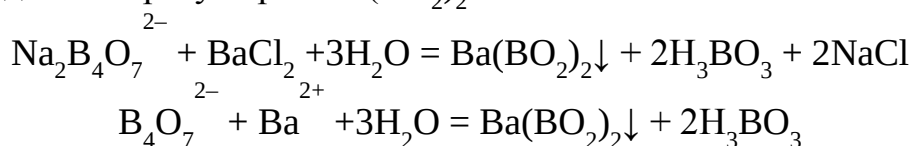


Реакції тетраборат-аніонів і метаборат-аніонів

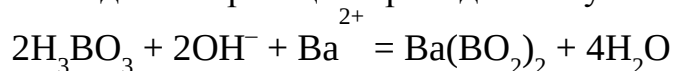
1. Забарвлення полум'я. Тетраборат-аніони чи борат-аніони при дії концентрованої сірчаної кислоти з етиловим спиртом утворюють етиловий ефір борної кислоти, який забарвлює полум'я в зелений колір:



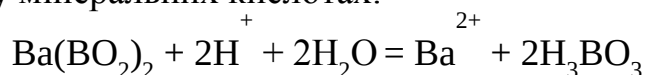
2. Дія солей барію. Тетраборат-аніони з солями барію утворюють білий осад метаборату барію $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$:



Для більш повного осадження реакцію проводять в лужному середовищі:

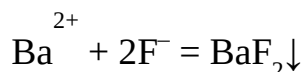


Осад розчинний у мінеральних кислотах:

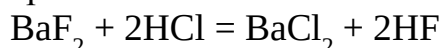


Реакція фторид-аніонів

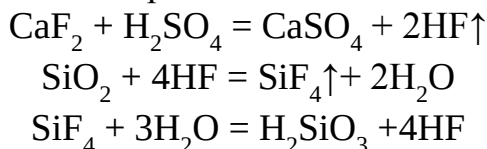
1. Дія солей барію. Фторид-аніони з солями барію утворюють білий осад BaF_2 :



Осад розчиняється в мінеральних кислотах:



2. Дія сірчаної кислоти. Утворення фториду кремнію. При дії сірчаної кислоти на фторид-аніони утворюється фтористий водень, який взаємодіє зі склом пробірки і утворює газоподібний фторид кремнію. Він реагує з водою і утворює гель кремнієвої кислоти:

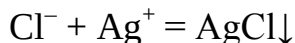


3. Дія розчину роданіду заліза(III). В присутності фторид-аніонів розчин роданіду заліза(III) $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$, забарвлений в червоний колір, знебарвлюється внаслідок утворення більш стійкої безбарвної сполуки FeF_6^{3-} . Проведенню реакції заважають фосфат-іони.

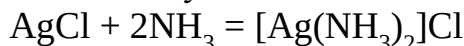
2.5.4.2. Реакції аніонів другої аналітичної групи

Реакції хлорид-аніонів

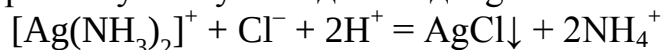
1. Дія розчинів нітрату срібла. Хлорид-аніони з іонами срібла утворюють білий осад AgCl:



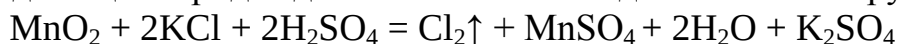
Осад розчиняється в розчині аміаку:



При підкисленні розчину знову випадає осад AgCl:



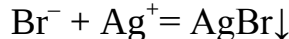
2. Дія окисників. При дії сильних окисників KMnO_4 , MnO_2 в кислому середовищі хлориди здатні окислюватись до вільного хлору Cl_2 :



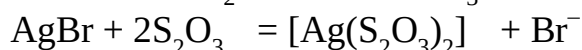
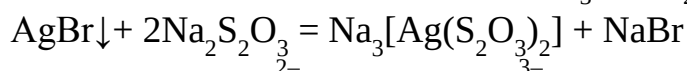
Виділення вільного хлору можна виявити по запаху або посинінню йод крохмального паперу. При використанні в реакції розчину перманганату калію розчин знебарвлюється. Проведенню реакції заважають броміди та йодиди, а також нітрит-аніони.

Реакції бромід-аніонів

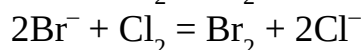
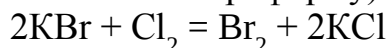
1. Дія розчину нітрату срібла. Бромід-аніони з іонами срібла утворюють жовтий осад AgBr:



Осад погано розчиняється в розчині аміаку, добре розчиняється в розчині тіосульфату натрію, утворюючи комплексну сіль $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$:

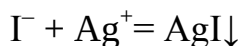


2. Дія окисників. При дії окисників (хлорамін, або хлорна вода, або перманганат калію) у кислому середовищі бромід-аніони окислюються до вільного бром. Вільний бром забарвлює шар органічного розчинника (наприклад, вазелінового масла або хлороформу) у бурий колір:



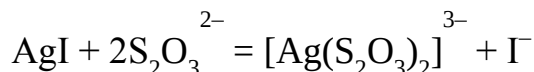
Реакції йодид-аніонів

1. Дія розчину нітрату срібла. Йодид-аніони з іонами срібла утворюють жовтий осад AgI:

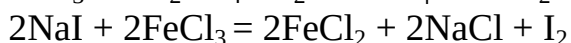
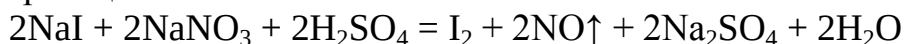


Осад не розчиняється у розчині аміаку (відмінність від хлориду та бромиду срібла). Йодид срібла розчиняється в розчині тіосульфату натрію, утворюючи розчинні у воді комплексні сполуки:

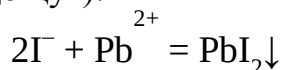




2. Дія окисників. До розчину, який містить йодид-аніони, додають розбавлену сірчану кислоту (для створення кислого середовища), розчин NaNO_2 або FeCl_3 і хлороформ або інший органічний розчинник, який не змішується з водою. При збовтуванні такої суміші шар органічного розчинника забарвлюється у фіолетовий колір йодом, що утворився в результаті реакції:

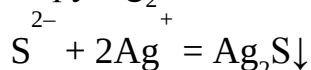


3. Дія солей свинцю. Йодид-аніони з іонами свинцю утворюють жовтий осад PbI_2 . Він розчинний при нагріванні у підкисленій оцтовою кислотою воді, а при охолодженні знову випадає у вигляді золотистих лусочок (реакція "золотого дощу"):

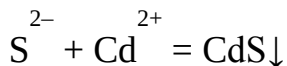


Реакції сульфід-аніонів

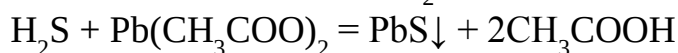
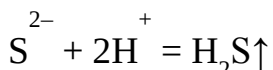
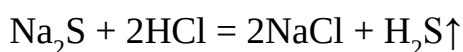
1. Дія розчину нітрату срібла. Сульфід-аніони з іонами срібла утворюють осад чорного кольору Ag_2S :



2. Дія солей кадмію. Сульфід-аніони з іонами кадмію утворюють осад жовтого кольору CdS :



3. Дія кислот. При дії кислот утворюється сірководень, який можна виявити по характерному запаху або почорнінню паперу, змоченого ацетатом свинцю:



4. Дія розчину нітропрусида натрію. Нітропрусид натрію $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ взаємодіє із сульфід-аніонами, утворюючи комплексну сполуку $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, що має червоно-фіолетове забарвлення:



2.5.4.3. Реакції аніонів третьої аналітичної групи

Реакції нітрат-аніонів

1. Дія розчину дифеніламіну. Нітрат-аніони з дифеніламіном дають синє забарвлення розчину. Цей ефект пояснюється так: при дії окисників на дифеніламін спочатку утворюється безбарвна сполука

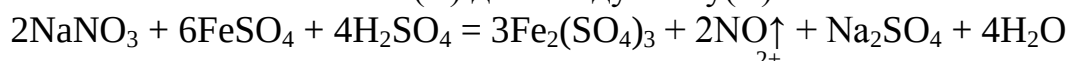
дифенілбензидин.



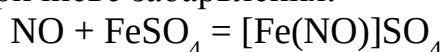
Потім дифенілбензидин окислюється, утворюючи забарвлену в синій колір сполуку, яка має тривіальну назву "дифенілбензидин фіолетовий":



2. Дія солей заліза(II). Нітрат-аніони у кислому середовищі відновлюються солями заліза (II) до оксиду азоту(II):

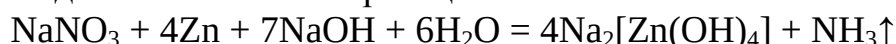


Потім оксид азоту(II) утворює з іонами Fe^{2+} нестійку комплексну сполуку, яка має темно-коричнєве забарвлення:



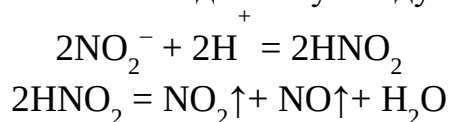
У пробірку з розчином, що аналізується, кладуть кристалик сульфату заліза(II). По стінці пробірки обережно наливають концентровану H_2SO_4 . На межі сірчана кислота – розчин утворюється буре кільце $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Такий ефект дають також аніони NO_2^- . Тому аніони NO_2^- треба видалити (додають NH_4Cl і нагрівають розчин) перш, ніж визначати аніони NO_3^- .

3. Дія відновників. Нітрат-аніони при дії алюмінію чи цинку в лужному середовищі відновлюються до аміаку, який легко виявити по запаху або відомими хімічними реакціями:

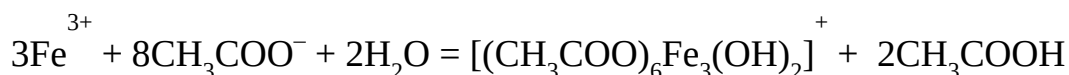


Реакція нітрит-аніонів

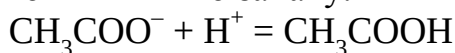
1. Дія кислот. Нітрит-аніони при дії кислот утворюють азотисту кислоту, яка розкладається на оксиди азоту і воду:



2. Дія розчину антипірину. Нітрит-аніони з антипірином утворюють у кислому середовищі нітрозантипирин зеленого кольору:

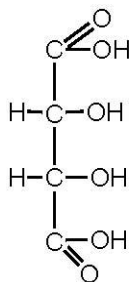


3. Дія кислот. Ацетат-аніони при дії мінеральних кислот утворюють оцтову кислоту, яку легко виявити по запаху:

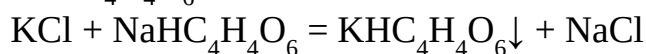


Реакції тартрат-аніонів

1. Дія розчину хлориду калію. Тартрат-аніони – це кислотні залишки винної кислоти $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$:



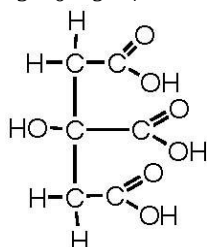
З хлоридом калію тартрат-аніони утворюють характерний білий кристалічний осад $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$:



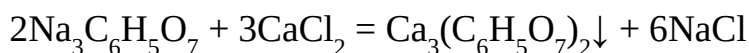
2. Дія резорцину. Тартрат-аніони утворюють з резорцином у присутності концентрованої сірчаної кислоти червоне забарвлення.

Реакції цитрат-аніонів

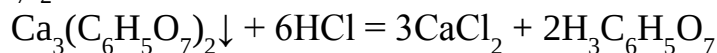
1. Дія хлориду кальцію. Цитрат-аніони – це кислотні залишки трьохосновної лимонної кислоти $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$:



При додаванні до нейтрального розчину цитрат-аніонів хлориду кальцію розчин залишається прозорим, при кип'ятінні утворюється білий осад:

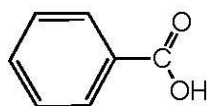


Осад $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ розчиняється в соляній кислоті:

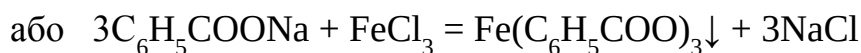
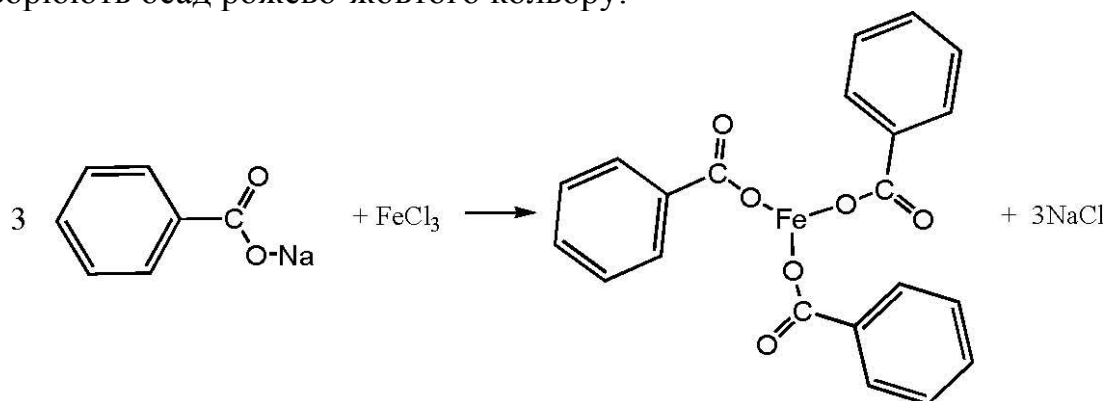


Реакції бензоат-аніонів

1. Дія розчину хлориду заліза(III). Бензоат-аніони – це кислотні залишки бензойної кислоти:

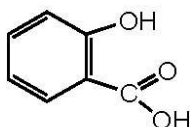


Бензоат-аніони у нейтральному середовищі з іонами заліза(III) утворюють осад рожево-жовтого кольору:



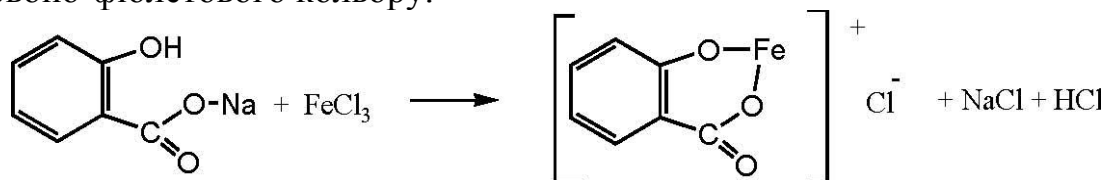
Реакції саліцилат-аніонів

1. Дія розчину хлориду заліза(III). Саліцилат-аніони – це кислотні залишки саліцилової кислоти:



Для зручності формулу саліцилової кислоти позначають HSal, а кислотний залишок – Sal^- .

Саліцилат-аніони утворюють з іонами заліза(III) сполуки, забарвлені в залежності від концентрації саліцилат-аніонів від синьо-фіолетового до червоно-фіолетового кольору:

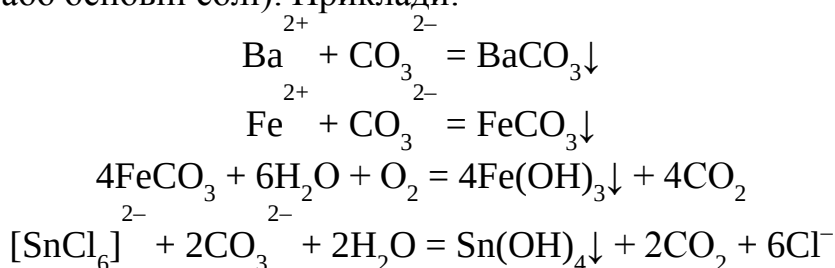


2.5.4.5. Аналіз суміші аніонів

Аналіз суміші аніонів починають після того, як провели аналіз катіонів. Наприклад, якщо знайдені в розчині катіони барію, стронцію або свинцю, то в ньому не може бути аніонів SO_4^{2-} . Наявність у розчині, що аналізується, катіонів Ag^+ або Hg_2^{2+} є ознакою того, що у цьому розчині не

може бути тих аніонів, які з катіонами Ag^+ чи Hg_2^{2+} утворюють нерозчинні солі (хлорид-, бромід-, йодид-аніонів тощо).

Аналізу аніонів заважають майже всі катіони, крім калію, натрію та амонію. Причиною цього є те, що деякі катіони здатні утворювати осад з аніонами, мають забарвлення, проявляють окисно-відновні властивості. Для видалення катіонів лужноземельних, важких металів проводять "содову витяжку". Для цього розчин досліджуваної речовини кип'ятять з розчином Na_2CO_3 . При цьому аніони залишаються в розчині, а катіони утворюють відповідні сполуки, які не розчиняються (карбонати, гідроксиди або основні солі). Приклади:



Винятком є катіони IV аналітичної групи. Після відділення осаду в фільтраті залишаються аніони. В цьому лужному розчині відкривають NO_3^- і NO_2^- . Потім розчин нейтралізують розведеною азотною кислотою. При проведенні "содової витяжки" в розчин вводяться карбонат-аніони, тому до цієї операції в окремій порції розчину визначають наявність карбонат-аніонів.

Більшість аніонів знаходять дробним методом, але в певній послідовності, тому що присутність одних аніонів заважає відкриванню інших. Наведений нижче хід аналізу аніонів передбачає аналіз на аніони розчину, який містить солі натрію, калію або амонію, при відсутності у розчині катіонів металів, які заважають аналізу аніонів.

Попередні досліди. Вище зазначалось, що аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. Для аніонів, як правило, не використовують систематичний хід аналізу. Розділення на групи використовують лише для того, щоб можна було після проведення групових реакцій переконатись у наявності чи відсутності певної групи аніонів. Після цього за допомогою окремих характерних реакцій виявляють можливі аніони цієї аналітичної групи.

Крім групових реакцій, є ряд проб, які треба провести на початку виконання аналізу суміші аніонів. За допомогою цих проб можна зробити висновок про відсутність або наявність тих чи інших аніонів.

Визначення реакції середовища у досліджуваному розчині. Цю пробу треба робити першою, бо залежно від реакції середовища розчину можна зробити висновки про відсутність або наявність багатьох аніонів.

Якщо реакція досліджуваного розчину кисла, то в ньому не можуть бути аніони слабких кислот, а також у розчині немає аніонів, солі яких

розкладаються кислотами: CO_3^{2-} , NO_2^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

Якщо ж реакція досліджуваного розчину лужна, то в розчині можуть бути всі аніони. Тоді проводять наступні попередні досліді. У пробірку вносять кілька краплин досліджуваного розчину, додають 0,5мл розчину сірчаної кислоти з концентрацією $\text{C}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2$ моль/л і старанно перемішують. Якщо при цьому не спостерігається ніяких змін, то підігрівають розчин і спостерігають за змінами, які можуть відбуватися у пробірці (утворення бульбашок газу, зміна забарвлення). При цьому можливі такі випадки:

1. Виділення газу свідчить про наявність одного або кількох аніонів: CO_3^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_2^- тощо. За запахом і кольором газів, які виділяються, виявляють наявність окремих аніонів:

- а) запах тухлих яєць (H_2S) свідчить про наявність сульфід-аніонів;
- б) запах сірчастого газу (SO_2) (як при запалюванні сірників) свідчить про наявність сульфит-аніонів і тіосульфат-аніонів або одного з них;
- в) бурий колір газу (NO_2) вказує на присутність нітрит-аніонів;
- г) коли немає ніяких летких кислот з різким запахом, то від дії сірчаної кислоти може з'явитися запах оцту, що свідчить про наявність ацетат-аніонів.

2. Якщо при додаванні сірчаної кислоти газу не виділяються, то це свідчить про відсутність усіх зазначених вище аніонів.

Виявлення аніонів-окисників. Якщо розчин, що аналізується, не має забарвлення, то роблять висновок про відсутність у такому розчині аніонів CrO_4^{2-} (жовтого кольору), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (оранжевого кольору), MnO_4^- (червоно-фіолетового кольору). Для визначення аніонів-окисників використовують 1%-ний розчин крохмалю і розчин йодиду калію. Придатність цих розчинів для визначення аніонів-окисників перевіряють таким чином. Кілька краплин розчину йодиду калію вносять в окрему пробірку, підкислюють його соляною кислотою і додають 1–2 краплини розчину крохмалю. При цьому крохмаль не повинен синіти, тобто не повинно бути вільного йоду. Після такої перевірки реагентів проводять визначення аніонів-окисників. Для цього до 1 - 2 крапель досліджуваного розчину додають розчин соляної кислоти з концентрацією $\text{C}(\text{HCl}) \approx 2$ моль/л до кислої реакції, потім додають 2 – 3 краплі 1% розчину крохмалю і 3 – 5 крапель розчину йодиду калію. Посиніння розчину свідчить про наявність у розчині одного або кількох аніонів-окисників: CrO_4^{2-} , MnO_4^- , NO_2^- і AsO_4^{3-} тощо.

Виявлення аніонів-відновників. До 2 – 5 крапель досліджуваного розчину додають розчин сірчаної кислоти з концентрацією $\text{C}(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 2$

моль/л до нейтральної реакції і приблизно 0,5 мл надлишку. Потім додають краплями розчин перманганату калію. Знебарвлення розчину перманганату калію свідчить про наявність одного або кількох аніонів-відновників: S^{2-} , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- , AsO_2^- тощо. Якщо розчин знебарвлюється лише при нагріванні, то це означає, що в ньому є оксалат-аніони.

Якщо добавлена краплина перманганату калію не знебарвлюється навіть при підігріванні розчину, то роблять висновок про відсутність аніонів-відновників.

Виявлення аніонів I групи. До окремої проби нейтрального або слабколужного досліджуваного розчину додають розчин хлориду барію. Якщо досліджуваний розчин має кислу реакцію, то його спочатку нейтралізують. Нейтралізувати найкраще розчином гідроксиду барію.

Утворення осаду після додавання хлориду барію свідчить про присутність аніонів I групи. Якщо осад не утворюється, це означає, що аніони I групи відсутні. Слід пам'ятати, що борат-аніони і тіосульфат-аніони осаджуються у вигляді барієвих солей лише з досить концентрованих розчинів. Отже, коли навіть після додавання хлориду барію осад не з'явиться, треба провести окремі реакції виявлення борат- і тіосульфат-аніонів.

Осад, що утворився при дії хлориду барію, перемішують з розчином і частину суміші переносять у чисту пробірку. До цієї проби додають розчин 2 М соляної кислоти до кислої реакції і 1 мл надлишку кислоти. Якщо осад повністю розчиниться, це свідчить про відсутність сульфату, а коли осад не розчиниться в соляній кислоті, це означає, що в досліджуваному розчині є сульфат-іони.

До другої проби з осадом барієвих солей додають оцтової кислоти. Якщо осад розчиниться повністю, це означає, що в досліджуваному розчині відсутні сульфат-аніони, а також аніони: CrO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, SO_3^{2-} і F^- . Якщо осад не розчиняється в оцтовій кислоті, це свідчить про наявність одного або кількох із цих аніонів.

Після такого попереднього дослідження проводять окремі реакції на кожний аніон, відсутність якого не доведено.

Виявлення аніонів II групи. До 3 – 5 крапель досліджуваного розчину додають розчин нітрату срібла і спостерігають за утворенням осаду. Якщо утворився чорний осад, це свідчить про наявність сульфід-іонів. Коли ж спочатку утворився білий осад, який поступово жовтіє і чорніє, це є ознакою наявності аніонів тіосульфату. В цю саму пробірку додають азотної кислоти; якщо осад не розчиняється, це означає, що в досліджуваному розчині є аніони II групи; коли осад повністю розчиняється в азотній кислоті, аніонів II групи немає.

Після цього виконують реакції на окремі іони, як описано при

розгляді реакцій на відповідні аніони. Усі інші аніони, відсутність яких не доведено попередніми дослідженнями, виявляють за допомогою окремих реакцій, як описано при розгляді реакцій на окремі аніони.

2.5.5. Систематичний аналіз речовини

Першим етапом якісного аналізу речовини, що аналізується, є попередні дослідження, результати яких часто дають можливість правильно визначити послідовність аналізу. Досліджуваний зразок може бути розчином або твердою речовиною. Далі докладно розглянуто аналіз твердої речовини.

Слід спочатку старанно оглянути зразок і визначити деякі його фізичні властивості. Таким оглядом легко встановити, металічний чи неметалічний характер має проба. Зовнішній вигляд зразка теж може дати певну інформацію про його хімічний склад. Насамперед звертають увагу на колір та кристалічну структуру. Зелене забарвлення може вказувати на присутність солей нікелю, рожеве – солей кобальту, синє – солей міді тощо. Розглядаючи зразок під мікроскопом, можна встановити його однорідність або неоднорідність і зробити попередні висновки про те, чи є досліджуваний матеріал індивідуальною хімічною сполукою, чи сумішшю кількох речовин.

Якщо досліджуваний зразок метал, випробування магнітом дадуть інформацію про природу металу і можливість відокремити окремі частинки.

Потім досліджуваний матеріал треба старанно подрібнити, щоб відібрана для аналізу проба була однорідною і відображала справжній хімічний склад усього матеріалу. Зразок розтирають у фарфоровій ступці на дрібний порошок.

Підготовлений зразок ділять на три частини: одну частину використовують для попередніх досліджень, другу – для проведення аналізу, третю – для повторних досліджень, якщо потрібно. Із сухим зразком проби треба провести такі дослідження.

1. Визначення кольору полум'я. Платинову дротинку очищають, занурюючи в концентровану соляну кислоту і прожарюють у полум'ї газового пальника. Нагрітою дротинкою торкаються порошку проби. При цьому невелика частина порошку пристає до дротинки. Дротинку вносять у верхню частину полум'я газового пальника. Жовте забарвлення полум'я свідчить про наявність у пробі натрію, фіолетове – про наявність калію, цеглисто-червоне – кальцію, карміново-червоне – стронцію, жовто-зелене – барію, зелене вказує на присутність міді. Якщо полум'я не забарвлюється, пробу на дротинці змочують соляною кислотою і повторюють дослід, пам'ятаючи, що полум'я забарвлюється тільки при

нагріванні летких сполук металів, наприклад хлоридів.

З попереднього дослідження не можна робити остаточних висновків; бувають випадки, коли забарвлення одного елемента маскується іншим або коли зразок навіть при обробці соляною кислотою не утворює летких хлоридів і не забарвлює полум'я газового пальника.

2. Ідентифікація елементів атомно-емісійним методом з використанням стилоскопа.

Попередній якісний аналіз сухої речовини (суміші солей або природного об'єкту) можна виконати атомно-емісійним методом з використанням стилоскопа. Для цього невелику кількість аналізованого зразка вносять в кратер графітового електроду і зверху кладуть другий графітовий електрод. Між двома електродами запалюється електричний розряд. Випромінювання спрямовується трьохлінзовим освітлювачем на щілину приладу. Спостерігач розглядає в окуляр спектр досліджуваного зразка. Кожному хімічному елементу відповідають певні лінії спектру випромінювання. Отже, присутність в спектрі ліній даного елемента вказує на наявність його в аналізованому зразку. Обертаючи барабан стилоскопа, приводять на середину поля зору необхідну область спектру. Так, літій дає в спектрі карміново-червону лінію при 670 нм; натрій – дві жовті лінії (дублет) при 590 нм; кальцій – зелену і червону лінії (554 і 622 нм), які спостерігаються одночасно симетрично щодо лінії натрію. Стронцій дає в спектрі одну оранжеву і карміново-червону лінії (610 і 655 – 688 нм); барій – декілька слабких зелених ліній в області 510 нм. Орієнтуватися в довжинах хвиль ліній в спектрі можна, заздалегідь відкалібрувавши шкалу барабану стилоскопа за опорними (реперними) лініями спектру заліза.

3. Знаходження відповідного розчинника для твердого зразка. У попередніх пробах для розчинення беруть невелику кількість зразка, яка вміщується на кінчику скальпеля. Спочатку пробують розчинити зразок у холодній воді, а потім – у гарячій воді. Після повного розчинення визначають універсальним індикатором реакцію середовища у розчині. Кисла реакція свідчить про наявність вільних кислот, кислих солей (наприклад, NaH_2PO_4) або солей слабких основ і сильних кислот, які легко гідролізуються (наприклад, AlCl_3). Лужна реакція розчину буде тоді, коли зразок містить вільний луг (NaOH , Ba(OH)_2 тощо), солі слабких кислот і сильних основ, наприклад Na_2CO_3 , Na_3PO_4 . Слід звернути увагу також на колір утвореного розчину. Жовтий колір вказує на присутність катіонів заліза(III), рожевий – на присутність катіонів кобальту(II), зелений – катіонів нікелю(II), блакитний – катіонів міді(II), зелений і фіолетовий свідчать про наявність хрому(III) тощо. Утворений розчин аналізують на всі катіони за стандартною схемою.

Іноді на перший погляд здається, що речовина не розчиняється у воді, але може бути і так, що частина речовини розчинилася, а частина

залишилася у твердому стані. Тоді слід твердий залишок відфільтрувати і кілька краплин фільтрату обережно випарити досуха на предметному або на годинниковому склі. Речовину можна вважати такою, що не розчиняється у воді, якщо після випаровування не залишається ніякого сухого залишку. Якщо залишився сухий залишок, то роблять висновок про часткову розчинність проби і фільтрат досліджують окремо за загальною схемою. Тверду речовину, яка не розчинилася у воді, пробують розчинити в кислотах.

4. Розчинення в кислотах. Пробують розчинити речовину в розчині HCl з концентрацією $C(\text{HCl}) = 2$ моль/л, а потім, якщо потрібно, – у концентрованій HCl при кімнатній температурі і при нагріванні. Уважно стежать за явищами, що відбуваються при розчиненні. Іноді виділяються гази, що дає змогу зробити висновки про хімічний склад зразка. Так, карбонати, які не розчиняються у воді, при розчиненні в кислотах бурхливо виділяють вуглекислий газ. Запах сірководню або сірчастого газу вказує на присутність сульфідів, сульфідів або тіосульфатів металів. Бурі оксиди азоту можуть виділятися при наявності в пробі нітритів або одночасно нітратів і аніонів-відновників. У соляній кислоті не розчиняються такі сполуки, як сульфід міді, ртуті, вісмуту тощо. Тому, незалежно від проб із соляною кислотою, другу частину речовини пробують розчинити в азотній кислоті.

Після того, як було вибрано розчинник для проби, що аналізується, розчиняють 0,5 – 1 г проби у 20 – 25 мл розчинника. Одержаний розчин досліджують за загальною схемою аналізу суміші катіонів шести аналітичних груп. У залежності від того, які саме катіони були знайдені у розчині, проводять у певній послідовності аналіз аніонів (див. розділ "Аналіз суміші аніонів").



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – С. 537-562.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 149-168, 189-193, 202-206, 224-238, 240-250, 252-271.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 288-301, 320-592.
4. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С.13-32, 121-147, 187-205, 316-371, 409-419, 444-452.

5. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Т. 1. – М.: Химия, 1970. – С.145-147, 180-181, 200-201, 246-247, 302-305, 327, 339-341, 342-344, 345-385, 386–428.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. На чому ґрунтується аналітична класифікація іонів на групи? Які класифікації катіонів застосовують в якісному хімічному аналізі?

2. Розподіліть катіони на аналітичні групи згідно кислотно-основної класифікації. В яких групах періодичної системи знаходяться елементи, катіони яких утворюють ці аналітичні групи?

3. Які реагенти являються груповими? Які основні вимоги ставляться до групових реагентів?

4. Охарактеризуйте поняття «систематичний» та «дробний» аналіз.

5. Чому систематичний хід аналізу суміші катіонів починають з осадження катіонів Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} ?

6. Як можна відокремити $PbCl_2$ від $AgCl$, Hg_2Cl_2 та $AgCl$ від Hg_2Cl_2 ?

7. Чому при осадженні катіонів Pb^{2+} , Ag^+ , Hg_2^{2+} слід уникати надлишку хлороводневої кислоти?

8. Чому при дії іону Cl^- на комплексний іон $[Ag(NH_3)_2]^+$ осад не утворюється, а при дії іону I^- осад випадає?

9. Як і для чого переводять сульфати катіонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} в карбонати і чому необхідно повторно зливати маточний розчин?

10. Чому одержаний осад сульфатів катіонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} при систематичному ході аналізу необхідно обробити розчином CH_3COONH_4 ?

11. Чому при відділенні іону Ba^{2+} від іонів Ca^{2+} і Sr^{2+} за допомогою $K_2Cr_2O_7$ необхідна присутність ацетатного буферного розчину?

12. Чим пояснити необхідність аналізу центрифугату після відділення катіонів Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} на присутність іону кальцію?

13. Використовуючи таблицю добутку розчинності, визначіть, який із реактивів – сульфат, карбонат чи оксалат натрію – при умові $[SO_4^{2-}] = [CO_3^{2-}] = [C_2O_4^{2-}]$ найбільш повно осаджує іони кальцію?

14. Як визначати іони K^+ в розчині, в якому присутні NH_4^+ -іони?

15. Чому визначення катіонів калію гідротартратом натрію можна проводити в нейтральному середовищі? Напишіть рівняння реакцій.

16. Для визначення яких іонів: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} використовують реакції окислення-відновлення? Напишіть рівняння реакцій.

17. Які органічні реагенти використовують для визначення вищеназваних катіонів? Напишіть рівняння реакцій.

18. Для визначення яких іонів: Na^+ , K^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} рекомендують мікрокристалоскопічні реакції? Напишіть рівняння реакцій. Яка форма кристалів одержаних сполук?

19. Яке забарвлення ліній в спектрі говорить про наявність в аналізованому об'єкті солей натрію, калію, кальцію, барію, стронцію?

20. Напишіть рівняння реакцій, якими можна визначити катіони: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

21. Який висновок можна зробити, якщо одержаний розчин для аналізу на вміст вищеназваних катіонів має кисле, нейтральне або лужне середовище?

22. Охарактеризуйте дію групового реактиву на катіони Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , Cr^{3+} . Напишіть рівняння реакцій взаємодії групового реагенту з цими катіонами.

23. Як визначити присутність іонів цинку в розчині?

24. Як відокремити іони алюмінію від іонів цинку та хрому?

25. Якими реакціями визначають алюміній?

26. Відділення катіонів Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , Cr^{3+} проводять надлишком розчину лугу в присутності пероксиду водню. Які властивості проявляє кожен катіон цієї групи?

27. Які органічні реагенти використовують для визначення названих раніше катіонів?

28. Напишіть рівняння реакцій катіонів Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn(IV) , Cr^{3+} , As^{3+} , As(V) при дії гідроксидів натрію та амонію, гідрофосфатів, карбонатів.

29. Який реактив є груповим для катіонів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb(V) ?

30. Як взаємодіють вище вказані катіони з розчинами гідроксиду амонію, гідрофосфату та карбонату натрію, окисників та відновників?

31. Для визначення яких катіонів: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb(V) використовують реакції окислення? Напишіть рівняння реакцій.

32. Якими реакціями можна визначити в розчині присутність іонів заліза(III) та заліза(II)? Рівняння реакцій.

33. Як можна відокремити іони магнію від катіонів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sb(V) ?

34. Які реакції використовують для визначення іонів магнію?

35. Як виконується мікрокристалоскопічна реакція визначення іонів магнію?

36. Як відділяють катіони Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} від катіонів інших груп?

37. Напишіть рівняння реакцій взаємодії розчинів гідроксида натрію, гідрофосфата та карбоната натрію з катіонами Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} .

38. Для визначення яких із катіонів, названих раніше, використовують реакції окислення-відновлення?

39. Запишіть рівняння реакції катіонів міді(II) з йодидом калію. Який аналітичний сигнал спостерігається? Як можна підвищити чутливість цієї реакції?

40. Якими реакціями можна визначити катіони кобальту? Запишіть рівняння реакції і назвіть умови їх виконання.

41. Напишіть рівняння реакції взаємодії катіонів нікелю з диметилгліоксимом. До якого типу сполук відносять одержану сполуку?

42. Який із аніонів: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, VO_2^- , SO_3^{2-} утворює з катіонами барію сіль, що нерозчинна в кислотах?

43. Які реакції використовують для визначення аніонів: SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, VO_2^- , SO_3^{2-} ?

44. Які аніони визначають за ослабленням забарвлення цирконій-алізаринового лаку?

45. Як діють окислювачі на аніони Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- ?

46. Після дії на розчин хлорної води шар вазелінового масла забарвлюється в малиново-фіолетовий колір. Про присутність якого іону це говорить?

47. Після дії на розчин хлорної води шар вазелінового масла має жовте забарвлення. Який аніон має бути в розчині?

48. Напишіть рівняння реакцій визначення кожного із аніонів: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

49. Чим відрізняються аніони NO_2^- , NO_3^- , CH_3COO^- від аніонів інших груп?

50. Які особливості визначення нітрат-іонів за допомогою сульфату заліза(II)?

51. Чи можливо визначити нітрат-іон реакцією з дифеніламіном в присутності нітрит-іону?

52. Як визначити ацетат-іон за допомогою хлориду заліза(III)? Напишіть рівняння реакції.

53. Які аніони можна визначити за допомогою іоноселективних електродів? Що являється аналітичним сигналом при цьому визначенні?

54. Які повинні бути міри безпеки з точки зору екології при виконанні аналізу невідомого об'єкта?

Розділ 3

МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ І КОНЦЕНТРУВАННЯ В АНАЛІЗІ

Методами маскування не завжди вдається підвищити специфічність аналітичних сигналів. В таких випадках вдаються до методів розділення речовин. Крім того, враховуючи існуючу межу виявлення сигналу, при

аналізі мікродомішок їх необхідно сконцентрувати – збільшити їх концентрацію. Для цього вдаються до методів концентрування. Часто розділення і концентрування здійснюється одночасно, поєднано в один метод. У цьому розділі буде розглянуто ряд методів розділення і концентрування, які використовуються в аналітичній хімії, за винятком методу хроматографії, якому присвячений окремий розділ підручника.

3.1. Осадження і співосадження

В основі всіх розділень *методом осадження* лежить відмінність в розчинності сполук визначуваного і небажаних елементів. Теоретична можливість і умови успішного розділення визначаються головним чином величинами добутоків розчинності. Використовують органічні і неорганічні осаджувачі. Типи осадів:

1. Кислоти і гідроксиди (H_2SiO_3 , H_2SnO_3 , H_2WO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
2. Малорозчинні сполуки деяких кислот (MeS , MeSO_4 , MeCO_3 , MePO_4 , MeCl_x та ін.).
3. Осади з органічними реагентами (малорозчинні хелати і іонні асоціати).
4. Речовини, що виділяються в елементному стані (Hg , Se , Te , Au).

Наприклад, в сильнокислому середовищі можна відокремити кремнієву, танталову, ніобієву і вольфрамову кислоти практично від усіх елементів.

Специфічність (селективність) осадження можна збільшити, варіюючи рН розчину. У табл. 3.1 приведені значення рН початку осадження деяких гідроксидів з водних розчинів:

Таблиця 3.1. Значення рН осадження гідроксидів

рН	Іон металу
3	Fe^{3+} , $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Sn}(\text{II})$
4	$\text{Th}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{VI})$
5	Al^{3+}
6	Zn^{2+} , Be^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+}
7	Fe^{2+} , Pb^{2+}
8	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}
9	Ag^+ , Mn^{2+} , Hg^{2+}
11	Mg^{2+}

З даних табл. 3.1 видно, що, підтримуючи рН на відповідному рівні, методом осадження можна розділити різні катіони. Прикладом дробного (фракційного) осадження може також служити розділення іонів металів осадженням сульфідів катіонів III і IV груп за сірководневою класифікацією при рН 0,5 и рН 9 – 10.

Але осадження можна використовувати як метод концентрування. В основі цього лежить явище співосадження (тобто сумісного осадження). Ефективність співосадження, як методу розділення, дуже висока. Мікрокомпонент можна виділити з розчину при його співвідношенні до макрокомпонента 1:10¹⁵.

Співосадженням називається розподіл мікрокомпонента між розчином і твердою фазою (осадою), причому сам мікрокомпонент в даних умовах осаду не утворює. Осад, на якому відбувається співосадження, називається **колектор**.

Так, іони радію Ra^{2+} , свинцю Pb^{2+} , заліза Fe^{3+} , міді Cu^{2+} вилучаються з розчину осадою сульфату барію $BaSO_4$, що формується. При утворенні аморфного осаду гідроксиду заліза $Fe(OH)_3$ з водного розчину, що містить катіони хрому(III) і алюмінію(III), разом з осадою осідають і ці катіони.

Колектори – це малорозчинні неорганічні і органічні сполуки, які повинні повністю захоплювати потрібні і не захоплювати мікрокомпоненти, що заважають, і компоненти матриці.

Колектори можуть бути:

1. Неорганічні - гідроксиди, сульфіді, фосфати, сульфати, галогеніди металів. Поширені колектори $Fe(OH)_3$ і MnO_2 .

2. Органічні колектори:

2.1. Малорозчинні асоціати. Наприклад, колектором може бути асоціат, утворений об'ємним органічним катіоном кристалічного фіолетового KF^+ або метиленового синього MF^+ і аніоном SCN^- або I^- .

2.2. Хелати (дитизонати, дитіокарбамінати, β -дикетонати).

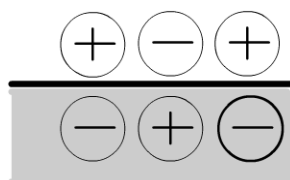
2.3 Індиферентні органічні сполуки без комплексоутворюючих груп.

Розрізняють **поверхнєве (зовнішнє)** і **внутрішнє** співосадження.

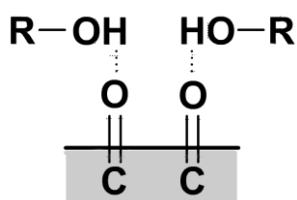
При поверхневому співосадженні речовина, що спів осаджується, адсорбується на поверхні колектора і видаляється разом з ним з розчину. Поверхнєве співосадження характерне для аморфних осадів, що відрізняються розвиненою неврегульованою поверхнею.

Адсорбція на поверхні осаду відбувається внаслідок:

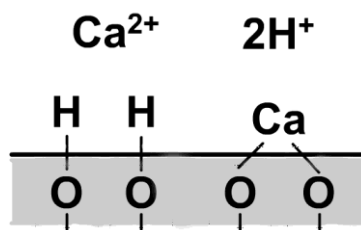
1) електростатичних взаємодій



2) міжмолекулярних взаємодій



3) іонообмінних взаємодій



Закономірності адсорбції іонів на поверхні осаду мають свої особливості, пов'язані з вибіркою адсорбцією іонів іонним кристалом і зарядом іонів. Відповідно до **правила Панета-Фаянса-Гана** осад адсорбує з розчину ті іони, які утворюють найменш розчинну або найменш дисоційовану сполуку з одним із іонів осаду. Наприклад, на осаді AgCl найсильніше адсорбуються I^- і Br^- -іони, оскільки вони утворюють з Ag^+ нерозчинні сполуки AgI і AgBr . Внаслідок спорідненості з Ag^+ ці іони енергійніше сорбуються. В першу чергу на поверхні осаду адсорбуються іони, що входять до складу осаду і наявні в розчині в надлишку. Переважно на осадах сорбуються іони з більшою зарядністю. Адсорбція тим більше, чим більше концентрація іонів.

Число адсорбованих іонів зростає також із збільшенням поверхні осаду, тобто дрібнокристалічні і аморфні осади адсорбують більше іонів, ніж крупнокристалічні. Із збільшенням температури адсорбція зменшується.

Внутрішнє співосадження характерне для кристалічних осадів. Воно може бути викликане процесом, який називається **оклюзія**. **Оклюзія** – це захоплення домішок з розчину всередину кристалу. Сторонні речовини знаходяться всередині кристалу осаду. Особливість оклюзії – важкість вилучення поглинених компонентів з глибини кристалу. Однією з основних причин оклюзії є нерівноважна адсорбція, коли швидкість росту частинок осаду перевищує швидкість встановлення адсорбційної рівноваги. Окрім нерівноважної адсорбції, причиною оклюзії може також бути механічне захоплення домішок або розчинника всередину кристалу при утворенні осаду. Внутрішнє співосадження може бути також обумовлене **ізоморфізмом**. **Ізоморфізм** – властивість іонів заміщати один одного в кристалі з утворенням фаз змінного складу: змішаних кристалів або твердих розчинів. До складу ізоморфних сполук входять близькі за розмірами іони і розчинник при однаковому типі кристалічної решітки. Ізоморфними кристалами є, наприклад, BaSO_4 і RaSO_4 .

У процесів співосадження є свої негативні і позитивні сторони. В результаті співосадження відбувається забруднення осаду, що негативно впливає на точність гравіметричного аналізу. В той же час на процесах співосадження засновано виділення мікродомішок з розчину і їх концентрування.

3.2. Сорбція

Сорбція – процес поглинання газів, парів і розчинених речовин твердими і рідкими поглиначами (сорбентами). Класифікація сорбційних методів ґрунтується на відмінності механізму взаємодії речовин з сорбентами. Розрізняють адсорбцію (фізична адсорбція і хемосорбція), розподіл речовин між двома фазами (розчинником і фазою на сорбенті), що не змішуються, і капілярну конденсацію – утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту. У чистому вигляді кожний з перерахованих механізмів, як правило, не реалізується і зазвичай спостерігаються змішані механізми.

При **фізичній адсорбції** молекули речовин, що сорбуються, взаємодіють з поверхнею сорбенту головним чином за рахунок дисперсійних Ван-дер-ваальсових сил (у молекулах з'являються диполі, наведені зарядами поверхні). Такий механізм характерний для сорбції на активному вугіллі. Для деяких сорбентів (Al_2O_3 , цеоліти) важливі електростатичні сили:

- *орієнтаційні сили*, що проявляються при адсорбції полярних молекул на поверхні, яка несе постійний електростатичний заряд;
- *індукційні сили*, обумовлені появою в молекулах, що сорбуються, дипольних моментів, наведених зарядами поверхні або появою дипольних моментів в сорбенті, наведених диполями молекул, що сорбуються.

Фізична адсорбція легкооборотна.

Окрім дисперсійних взаємодій при сорбції води, спиртів, кетонів, амінів на сорбентах, поверхня яких покрита гідрокси- і оксигрупами (наприклад Al_2O_3 , кремнезем), додатково відбувається утворення комплексів з міжмолекулярним водневим зв'язком. В цьому випадку може здійснюватися **змішаний механізм**.

Нарешті, сорбція може супроводжуватися виникненням між сполукою, що сорбується, і поверхнею міцного хімічного зв'язку і утворенням нової хімічної сполуки на поверхні (**хемосорбція**). Приклад – синтетичні сорбенти з іоногенними і хелатуючими групами. Їх використовують для селективного розділення макро- і мікрокомпонентів, для групового і селективного концентрування мікрокомпонентів.

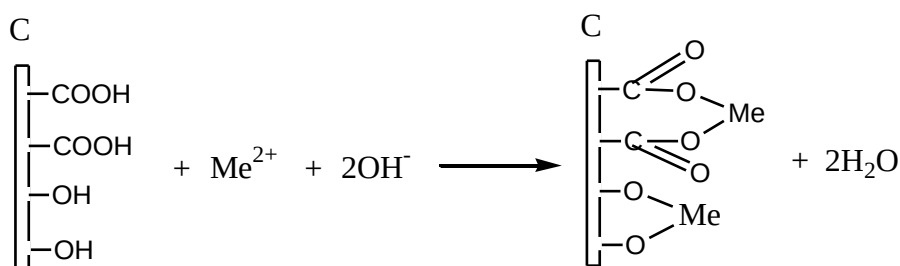
Основні кількісні характеристики сорбції – коефіцієнт розподілу і ступінь вилучення. Коефіцієнт розподілу є відношення концентрації речовини $C_{тв}$ у фазі сорбенту до концентрації $C_в$ його у водній фазі:

$$D = \frac{C_{тв}}{C_в}$$

Якщо відомі коефіцієнти розподілу, то можна вирішити питання про розділення речовин на даному сорбенті. Процес сорбції здійснюють двома

методами: статичним і динамічним. В аналізі використовують різноманітні сорбенти: активоване вугілля, іонообмінні і хелатоутворюючі синтетичні смоли, звичайні і хімічно модифіковані кремнеземи і целюлозу, сорбенти на неорганічній основі.

Наприклад, активоване вугілля отримують при дії на неактивоване вугілля газів-носіїв, наприклад H_2O або CO_2 при $850 - 950^\circ\text{C}$. Активоване вугілля пронизане тонкими порами радіусом не менше 1 нм. Поверхня покрита оксидними групами. Тому фізична адсорбція може супроводжуватися як катіоно-, так і аніонообмінними процесами. Особливе місце займає окислене активоване вугілля, що є селективним поліфункціональним катіонообмінником:



Приклади використання: свинець ефективно сорбують з атмосферного повітря; кальцій, барій, стронцій – з концентрованих розчинів лугів, солей; хром, молібден, ванадій – з води і розсолів ртутного електролізу. Визначення елементів проводять безпосередньо в концентраті (спалювання в каналі спектрального вугільного електроду) або концентрат опромінюють потоком нейтронів, або після десорбції азотною кислотою відповідним вибраним методом.

3.3. Екстракція

Екстракцією називається переведення речовини з однієї фази в іншу, що не змішується з нею. Коли говорять про екстракцію, то найчастіше мають на увазі дві рідкі фази – водну і органічну. При екстракції одночасно протікають процеси: утворення сполук, що екстрагуються, розподіл сполук, що екстрагуються, між водною і органічною фазами, реакції в органічній фазі (дисоціація, асоціація, полімеризація). Сполуку (зазвичай в органічній фазі), відповідальну за утворення сполуки, що екстрагується, називають **екстрагентом**. Інертні органічні розчинники (хлороформ, чотирихлористий вуглець, бензол), що вживають для поліпшення фізичних і екстракційних властивостей екстрагента, називають **розріджувачами**. Відокремлену від водної фази органічну фазу, що містить екстраговані сполуки, називають **екстрактом**. Переведення речовини після екстракції з органічної фази у водну

називають **реекстракцією**, а розчин, використовуваний для реекстракції, – **реекстрагентом**.

Типи сполук, що екстрагуються:

1. Неіонізовані:

1.1. Координаційно-несольватовані сполуки з ковалентним зв'язком (I_2 , $HgCl_2$, $SbCl_3$, $AsBr_3$, Hgl_2 , RuO_4 і OsO_4). Ці сполуки екстрагуються різними розчинниками, а чотирихлористим вуглецем і бензолом – вибірково.

1.2. Внутрішньокомплексні сполуки. Наприклад, оксихінолінат алюмінію екстрагується хлороформом при $pH = 4,5-11$.

1.3. Координаційно-сольватовані нейтральні комплекси MCl_nL_x , $M(NO_3)_nL_y$, де L – нейтральний екстрагент, наприклад, трибутилфосфат, M – $Sc(III)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$, $Th(IV)$, $Au(III)$, UO_2^{2+} .

2. Іонні асоціати:

2.1. Координаційно-несольватовані асоціати $[B^+][A^-]$. Наприклад, $K\Phi^+SbCl_6^-$, $R_4N^+AuCl_4^-$, $K\Phi^+A^-$, де $K\Phi^+$ – катіон барвника кристалічного фіолетового; A^- – ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- .

2.2. Комплексні кислоти $H_{p-q}MX_p$. Наприклад, $HFeCl_4$, H_2CdI_4 , $HSbCl_6$. Екстрагенти – основні і нейтральні (діетиловий ефір, аміни). Наприклад, амін вилучає комплексну кислоту $R_3NH^+FeCl_4^-$.

Екстрагуються тільки електронеутральні частинки. Іони металу можна зв'язати в незаряджений комплекс; комплекси, що мають заряд, можна екстрагувати у вигляді іонних асоціатів. При екстракції іонних асоціатів важливі заряд і розмір іонів: екстракція погіршується із збільшенням заряду і зменшенням розміру іонів. Крім того, слід враховувати розчинність речовини у воді і в органічному розчиннику: чим нижче розчинність речовини у воді, тим вище ступінь його вилучення. Розчинність речовини в полярних і неполярних розчинниках залежить від багатьох чинників, зокрема від наявності гідрофільних або гідрофобних груп в молекулі.

Процес перенесення розчиненої речовини з однієї фази в іншу характеризується **законом розподілу**:

відношення концентрацій розчиненої речовини в обох фазах при постійній температурі постійне і не залежить від загальної концентрації розчиненої речовини.

Кількісно закон розподілу характеризується коефіцієнтом розподілу D і константою розподілу K_D .

Для з'ясування різниці між цими двома поняттями розглянемо екстракцію йоду з йодної настоянки, де йод знаходиться у вигляді частинок I_3^- :



При стиканні фаз відбувається перенесення речовини з однієї фази в іншу і встановлюється рівновага. Наприклад, якщо струсити розчин йодної

настоянки з вазеліновим маслом або чотирьохлористим вуглецем, відбувається екстракція йоду (органічна фаза стає фіолетовою, а водна фаза знебарвлюється). Рівняння реакції екстракції:



Константа розподілу K_D – це відношення активностей речовини в одній певній формі в органічній фазі до його активності в тій же формі у водній фазі:

$$K_D = \frac{a(I_2)_{оф}}{a(I_2)_{вф}} - \text{термодинамічна константа}$$

Якщо коефіцієнти активності невідомі, то використовують реальну константу розподілу, яку виражають через рівноважні концентрації:

$$K_D = \frac{[I_2]_{оф}}{[I_2]_{вф}}$$

Коефіцієнт розподілу D – це відношення сумарної (аналітичної) концентрації всіх форм речовини в органічній фазі до концентрації всіх форм речовини у водній фазі. У нашому випадку:

$$D = \frac{[I_2]_{оф}}{[I_2]_{вф} + [I_3^-]_{вф}}$$

Ступінь екстракції R (або фактор вилучення) – це відношення кількості речовини в органічній фазі до загальної кількості речовини в системі:

$$R = \frac{C_{оф}}{C_{заг}} \cdot 100\%$$

$$R = \frac{100D}{D + \frac{V_{вф}}{V_{оф}}},$$

де $V_{вф}$ і $V_{оф}$ – об'єми водної і органічної фаз.

Фактор розділення S - це відношення коефіцієнтів розподілу двох речовин:

$$S = D_A/D_B$$

Чим більше фактор розділення, тим більш повно можна відділити одну речовину від іншої.

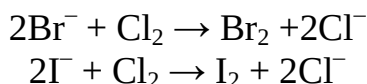
Константа екстракції K_{ex} . Запишемо рівняння екстракції іону металу(II) з екстрагентом 8-оксихіноліном НОх в органічному розчиннику:



Константа екстракції

$$K_{ex} = \frac{[H^+]^2_{вф} \cdot [MOx_2]_{оф}}{[M^{2+}]_{вф} \cdot [HOx]^2_{оф}}$$

Екстракція широко застосовується в клінічних дослідженнях та фармацевтичному аналізі. Так, для відкриття бромід- і йодид-іонів у водних розчинах їх заздалегідь окислюють до молекулярного стану Br_2 і I_2 відповідно, після чого екстрагують органічним розчинником, найчастіше – хлороформом. Хлороформний екстракт броду має жовто-коричневе забарвлення, а хлороформний екстракт йоду – фіолетове. Як окислювачі використовують хлорну воду, кислі розчини перманганату калію. Наприклад,



Екстракційно-фотометричні методи використовують при визначенні деяких вітамінів. Так, при визначенні вітаміну А водний розчин, отриманий після лужної попередньої обробки аналізованого зразка лікарської форми (розтерті в порошок драже або пігулки), що містить вітамін А, обробляють водою і лугом, після чого ефір відганяють. Залишок розчиняють в пропанолі і в отриманому розчині визначають вітамін А спектрофотометричним методом.

При одному із способів визначення вітаміну Е в його лікарських формах на первинній стадії аналізу застосовують екстракцію ефіром з водного розчину.

Особливо часто екстракційні методи використовують при аналізі рослинної лікарської сировини, а також для отримання настоїв, відварів, настоянок, екстрактів лікарських речовин. Згідно Державної Фармакопеї настої і відвари – це рідкі лікарські форми, що є водними витяжками з лікарської рослинної сировини, а також водні розчини сухих або рідких екстрактів (концентратів). Екстракти згідно Фармакопеї – концентровані витяжки з лікарської рослинної сировини. Настоянки – забарвлені спиртові або водно-спиртові витяжки з лікарської рослинної сировини, що отримують екстракцією без нагрівання.

Для отримання настоїв і відварів проводять екстракцію лікарських речовин з подрібненої лікарської сировини водою, при отриманні екстрактів – водою, етанолом і іншими екстрагентами.

Для приготування настоїв і відварів екстракцію проводять таким чином. До подрібненої лікарської рослинної сировини додають необхідний об'єм води при кімнатній температурі, суміш витримують на киплячій водяній бані при перемішуванні (настої – 15 хвилин, відвари – 30 хвилин), охолоджують при кімнатній температурі (настої ~45 хвилин, відвари ~10 хвилин), фільтрують і отримують фільтрат, який при необхідності розбавляють водою.

Вміст фармакологічно активних речовин в отриманих настоях і відварах визначають різними аналітичними методами, що рекомендуються відповідними фармакопейними статтями.

3.4. Електрофорез

Електрофорез – метод розділення, який ґрунтується на відмінності в швидкостях руху частинок різного заряду, форми і розміру в електричному полі.

Швидкість руху V залежить від:

$$V = z \cdot H / 6\pi r \eta,$$

де z – заряд іона; H – напруженість поля; r – радіус частинки; η – в'язкість середовища.

Швидкість руху частинки характеризується **рухливістю**, тобто відстанню, яку проходить частинка за одну секунду під дією електричного поля напруженістю 1 В/см.

Розрізняють два варіанти електрофорезу: фронтальний (простий) і зонний (на носіїві). У першому випадку невеликий об'єм розчину, що містить компоненти, які розділяються, вміщують в трубку з розчином електроліту. У другому випадку пересування відбувається в стабілізуючому середовищі, яке утримує частинки на місцях після відключення електричного поля (рис. 3.1):

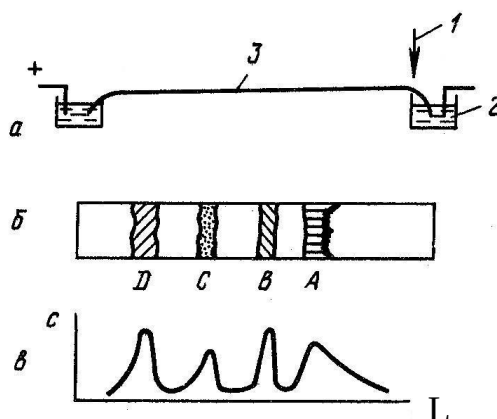


Рис. 3.1. Електрофоретичне розділення на папері:

а – установка для електрофорезу (1 – старт; 2 – буферний розчин; 3 – смужка паперу); б – смужка носія (А, В, С, D –зони речовин, що розділяються); в – крива кількісної оцінки

На швидкість руху частинок сильно впливає склад розчину, зокрема рН, що використовують для підвищення селективності. Головна область застосування – біохімічний аналіз (розділення білків, нуклеїнових кислот, ферментів, алкалоїдів).

Останнім часом інтенсивно розвивається **капілярний електрофорез**. Довжина капіляра 10-100 см, внутрішній діаметр 25-100 мкм. Він виготовлений з плавленого кварцу. У капілярі знаходиться буферний розчин, або гель чи розчин полімеру. Для отримання електричного поля до платинових електродів прикладають високу напругу (30 кВ). Введення

проби здійснюють або за рахунок гравітаційних сил, або електрокінетичним методом (за рахунок потоку електроосмосу). Детектори – УФ-спектроскопічні або електрохімічні.

Застосування капілярного електрофорезу дозволяє усунути головні проблеми методу – теплову конвекцію і труднощі детектування. Капілярний електрофорез – високоефективний метод, що широко застосовується для визначення амінокислот, пептидів, білків, нуклеїнових кислот та інших біополімерів. Так, суміш фрагментів ДНК можна проаналізувати за 10 хвилин, використовуючи капіляр довжиною 35 см і внутрішнім діаметром 50 мкм в середовищі боратного буферу при напрузі на електродах 8 кВ з фотометричним детектуванням при 260 нм. Для класичного електрофорезу на поліамідному гелі такий же аналіз триває біля 3 годин

3.5. Діаліз і електродіаліз

Метод діалізу ґрунтується на відмінності швидкостей проникнення різних частинок через мембрану. Якщо речовини, що розділяються, – іони, то можна використовувати різновид методу – електродіаліз (діаліз з накладенням напруги). Швидкість діалізу V двох речовин з різними молекулярними масами M підкоряється рівнянню:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}$$

Рівняння справедливе для частинок однакової форми і строго виконується для сферично симетричних частинок. Порівнюючи швидкості діалізу досліджуваної речовини і речовини з відомою молекулярною масою, можна розрахувати молекулярну масу невідомої речовини. Одна з найбільш важливих областей застосування діалізу – видалення солей і низькомолекулярних домішок із білків.

3.6. Інші методи розділення і концентрування

1. **Дистиляція.** Метод дистиляції ґрунтується на різній леткості речовин. Цим методом миш'як, осмій і рутеній у вигляді AsCl_3 або AsBr_3 , OsO_4 і RuO_4 можна відокремити від багатьох іонів.

2. **Відгонка.** Проста відгонка (випаровування) – одноступінчатий процес розділення і концентрування. При випаровуванні видаляються речовини, які знаходяться у формі готових летких сполук. Наприклад, один з чутливіших і специфічних методів визначення миш'яку в криміналістиці ґрунтується на утворенні леткого гідриду AsH_3 .

3. **Керована кристалізація.**

4. **Фільтрація**. Тверді частинки, суспендовані в рідинах або газах, пересуваючись крізь пористе середовище, затримуються.

5. **Сублімація** – процес безпосереднього переходу твердої речовини в газоподібний стан, минаючи рідку фазу.

6. **Зонна плавка** – контейнер з речовиною поволі пересувається крізь нагрівач. Тверда речовина плавиться, а потім викристалізовується в чистішу речовину, а домішки залишаються в розплаві і пересуваються до кінця контейнера.

7. **Флотація** – метод розділення сумішей твердих частинок речовин, який ґрунтується на відмінності в їх змочуваності. Метод поширений в гідрометалургії як спосіб збагачення корисних копалин. Поверхнево-активні речовини, додані до суспензії подрібненої сировини, адсорбуються на поверхні частинок компоненту, який добувають, і знижують їх змочуваність. Потім крізь суспензію пропускають повітря і флотують здобуті мікрокомпоненти.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2 кн. – М.: Химия, 1990. – Кн.1. – С. 158-199. – Кн. 2. – С. 542-580.

2. . Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 125-145.

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн.1. – С. 233-264.

4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 2004. – Кн. 1. – С. 204-258.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 268-272. – Кн. 2. – С. 277-292.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. З якою метою в аналітичній хімії використовують методи розділення і концентрування?

2. Що покладено в основу розділення речовин методом осадження? Природа використовуваних осаджувачів.

3. Як можна підвищити специфічність осадження?

4. Охарактеризуйте поняття: а) співосадження; б) колектор; в) поверхневе та внутрішнє співосадження; г) оклюзія; д) ізоморфізм.

5. Сорбція як метод розділення і концентрування та класифікація сорбційних методів.

6. Фізична адсорбція, її характеристики. Хемосорбція.

7. Дайте характеристику наведеним нижче методам розділення і концентрування: дистиляція, відгонка, кристалізація, фільтрація, зонна плавка, флотація.
8. Основні кількісні характеристики сорбції.
9. Особливості процесу екстракції.
10. Охарактеризуйте поняття: а) екстракція; б) розріджувач; в) екстракт; г) реекстракція; д) реекстрагент.
11. Закон розподілу, його суть та кількісні характеристики.
12. Екстракція в методах дослідження та аналізу.
13. Методи електрофоретичного розділення речовин. Основа електрофорезу.
14. Які фактори впливають на селективність електрофорезу?
15. Чим відрізняється метод діалізу від електродіалізу?
16. Назвіть найбільш зручний із розглянутих у розділі 3 метод підвищення чутливості визначення заліза у воді.

Розділ 4

ХРОМАТОГРАФІЯ

4.1. Принцип методу. Класифікація хроматографічних методів аналізу

Сучасні хроматографічні методи – це ефективні методи концентрування, розділення і визначення неорганічних сполук з близькими хімічними властивостями і органічних сполук, які мають схожі структури. Новітніми хроматографічними методами можна проаналізувати різноманітні складні суміші газоподібних, твердих і рідких речовин з молекулярною масою від 1 до 10^6 . Це можуть бути ізотопи водню, іони металів, білки, нафта. Застосування хроматографічних методів для аналізу органічних сполук мало величезний вплив на розвиток сучасної біохімії, фармацевтики, криміналістики, терапевтичного моніторингу у зв'язку із необхідністю і ідентифікації нових наркотиків, антибіотиків, допінгів, пестицидів.

Саме завдяки застосуванню хроматографічних методів для дослідження органічних сполук розпочався бурхливий розвиток хімії природних сполук, біохімії. Ще у 40-х роках 20 століття велика кількість робіт по дослідженню природних ізомерів, виконаних із застосуванням хроматографічних методів, була удостоєна Нобелівської премії.

Історія виникнення методу. Розробив хроматографічний метод і запропонував використовувати його в лабораторній практиці російський ботанік *Михайло Семенович Цвет*. Свою докторську роботу він

присвятив вивченню фізіології рослинної клітини, зокрема стану хлорофілу у живих хлоропластах. Багато століть дослідники намагалися відповісти на питання хлорофіл - індивідуальна сполука, чи суміш сполук. Проаналізувавши наукові досягнення з дослідження рослинних пігментів тих років, Цвет зрозумів, що необхідно розробити новий фізичний метод дослідження природних сполук, який дозволив би зберігати хімічно незмінними пігменти, що їх вилучають із рослин. Причини невдач його попередників полягали в тому, що для вилучення пігментів вони використовували хімічні реагенти, внаслідок чого пігменти руйнувалися.

В своїх дослідках учений використовував скляні трубки, заповнені різними адсорбентами, серед них вапняк. Таку трубку з сорбентом він назвав *хроматографічною колонкою*. Через хроматографічну колонку пропускалася витяжка хлорофілу, який у вигляді зеленої зони концентрувався у верхньому шарі сорбенту. Далі через колонку пропускали розчинник, зокрема бензол, з певною швидкістю. При цьому зелена зона рухалася вздовж сорбенту і поступово розширювалася на декілька зон. В результаті на тлі білого сорбенту утворилося 6 окремих зон різних відтінків жовтого і зеленого кольорів, а з колонки витік жовтий розчин, в якому містився каротин, який зовсім не сорбувався. Про свої досягнення по дослідженню і розділенню хлорофілу на складові Цвет сповістив **1903** року на засіданні біологічного відділення Варшавського товариства природознавців.

Таким чином, дослідник біологічного напрямку М.С.Цвет довів, що хлорофіл це суміш пігментів, одночасно розробивши новий фізичний метод розділення речовин, якому дав назву – хроматографія.

Надалі хроматографічний метод розвивався і удосконалювався. Наразі це вже не один різновид, а багато методів, які використовують як для *препаративного розділення*, так і для розділення з подальшим *якісним і кількісним аналізом*.

Принцип методу. *Хроматографія* – це метод розділення та аналізу рідких або газових сумішей речовин, який ґрунтується на відмінності розподілу компонентів між двома фазами: нерухомою та рухомою.

Нерухома фаза – це твердий адсорбент із розвиненою поверхнею або плівка рідини, закріплена на твердому носії, яким заповнюють порожнисту тонку трубку. Таку трубку з сорбентом називають *хроматографічною колонкою*. Функція нерухомої фази – сорбувати, утримувати речовини. При чому речовини сорбуються з різною силою, яка залежить від їх хімічної природи і хімічної природи сорбенту.

Рухома фаза – потік газу або рідини (суміш рідин), яка проходить крізь шар сорбенту, при цьому вимиває (десорбує) компоненти суміші з сорбенту, розчиняє їх в собі і вимиває з колонки. Функція рухомої фази – розчиняти в собі речовини і переміщувати їх.

Неоднаковий розподіл компонентів суміші між фазами створює умови, необхідні для їх розділення.

Рухому фазу ще називають *елюентом*, а розчин, що витікає з колонки і містить розчинені в елюенті розділені компоненти, називають *елюатом*. Процес вилучення компонентів з колонки елюентом називають *елюванням*.

Таким чином досліджувані компоненти суміші рухаються в складі елюенту вздовж хроматографічної колонки. При цьому вони взаємодіють з різною силою з новими шарами сорбенту, що зустрічають на своєму шляху. Через це швидкість руху кожного компонента менша за швидкість рухомої фази. Чим сильніше взаємодія компонента з сорбентом, тим менше його швидкість просування вздовж шару сорбенту, тим довше він утримується в колонці.

Розділення відбувається в динамічних умовах (елюент рухається). За цих умов акт сорбції-десорбції речовини повторюється багато разів. Врешті решт речовини розділяються і виходять з колонки по черзі. На виході з колонки спочатку з'являється найменше здатний до сорбції компонент, потім наступний компонент і т.д. В цьому випадку елюентна хроматограма представлена *хроматографічними піками*, що мають форму гаусової кривої (рис. 4.1).

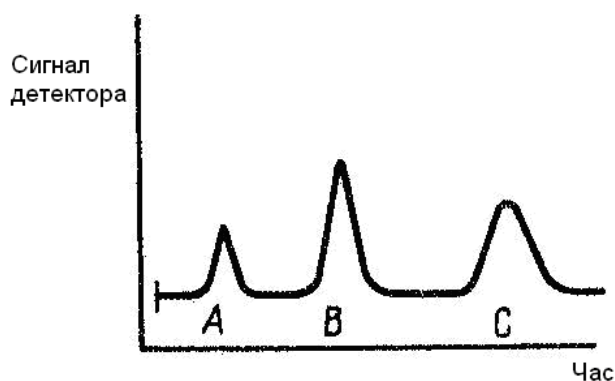


Рис.4.1. Елюентна хроматограма (здатність до сорбції речовин збільшується у ряду $A < B < C$)

Динамічний режим забезпечує повне розділення речовин, що відрізняє хроматографію від сорбційного і екстракційного методів.

Класифікація хроматографічних методів. Оскільки тепер існує багато видів хроматографічних методів, виникла потреба їх класифікувати (табл.4.1).

Класифікують хроматографічні методи за такими ознаками:

- за агрегатним станом фаз;
- за механізмом розподілу (молекулярний, іонообмінний);
- за технікою виконання (колонкова, площинна).

Таблиця 4.1. Класифікація видів хроматографії

Назва методу	Рухома фаза	Нерухома фаза	Форма розміщення нерухомої фази	Механізм розподілу
Газова				
Газо-адсорбційна	газ	тверда	колонка	адсорбційний
Газорідинна	газ	рідина	колонка	розподільний
Рідинна				
Рідинно-адсорбційна	рідина	тверда	колонка	адсорбційний
Рідинно-розподільна	рідина	рідина	колонка	розподільний
Іонообмінна	рідина	тверда	колонка	іонний обмін
Тонкошарова	рідина	тверда	тонкий шар	адсорбційний
	рідина	рідина	тонкий шар	розподільний
	рідина	тверда	тонкий шар	іонообмінний
Паперова	рідина	рідина	смужка паперу	розподільний
Ситова (гель-проникна)	рідина	рідина	колонка	за розміром молекул

4.2. Крива елюювання. Якісний і кількісний аналіз

4.2.1. Параметри кривої елюювання

Хроматографічний процес характеризується залежністю концентрації речовини (або сигналу детектора) від часу хроматографування (або об'єму рухомої фази). Графічне зображення цієї залежності називають **хроматограмою** (рис. 4.2).

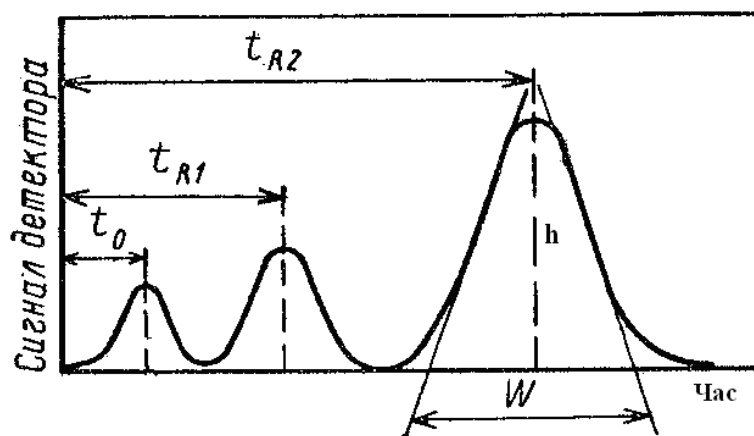


Рис. 4.2. Параметри хроматограми: t_R – час утримування; t_0 – вільний час; w – ширина піка у його основи; h – висота піка

Хроматограма може містити одну і більше кривих елюювання окремих компонентів. Криві елюювання по-іншому ще називають хроматографічними піками. Проміжок часу t_R , який пройшов від початку введення проби в хроматографічну колонку до досягнення максимуму на кривій елюювання, називається *часом утримування*. Цей проміжок часу складається з *вільного (мертвого) часу* (t_0) перебування молекул сорбату у *вільному, незаповненому сорбентом об'ємі* колонки (V_0) та з *виправленого часу утримування* (t'_R), протягом якого молекули знаходяться в сорбованому стані й рухаються уздовж шару сорбенту:

$$t_R = t_0 + t'_R \quad (4.1)$$

Вільний час t_0 дорівнює часу виходу з колонки компонента, який зовсім не взаємодіє з нерухомою фазою, тобто не утримується. Пропустивши такий компонент, можна знайти вільний час. Вільний об'єм хроматографічної колонки залежить від її розмірів та щільності упакування сорбенту, через це в колонках з однаковим сорбентом, але з різним ступенем його упакування, вільний об'єм може бути різним. Тому справжню адсорбційну здатність даної колонки, від якої залежить швидкість просування речовини, характеризують так званим *виправленим часом утримування* t'_R :

$$t'_R = t_R - t_0 \quad (4.2)$$

Характеристикою утримування також є *утримуваний об'єм* (V_R). Якщо об'ємну швидкість (мл/хв) потоку рухомої фази позначити символом ω , то

$$V_R = t_R \cdot \omega \quad (4.3)$$

Виправлений утримуваний об'єм відповідно дорівнює:

$$V'_R = (t_R - t_0) \cdot \omega = t_R \cdot \omega - t_0 \cdot \omega = V_R - V_0 \quad (4.4)$$

За однакових умов аналізу характеристики t'_R та V'_R використовують для ідентифікації компонентів суміші.

Для кількісного хроматографічного аналізу використовують висоту (h) ідеально симетричного хроматографічного піку в максимумі або площу хроматографічного піку (S). Ці величини є прямо пропорційними вмісту визначуваної газової або розчиненої речовини в суміші.

4.2.2. Якісний і кількісний аналіз

Якісний аналіз (ідентифікація). Речовини ідентифікують за такими показниками: виправлений утримуваний об'єм, виправлений час утримування; індекс утримування Ковача.

Ідентифікацію можна проводити, порівнюючи характеристики утримування досліджуваних речовин із характеристиками утримування речовин-еталонів, хроматограми яких отримують окремо. Як еталони беруть речовини, присутність яких передбачається у складі досліджуваної суміші. За умови рівності *характеристик утримування* речовини-еталона і

досліджуваної речовини роблять висновок про можливість ідентичності цих речовин.

Також для ідентифікації можна речовину-еталон ввести у досліджувану суміш. Якщо на хроматограмі висота відповідного піка збільшується, а він не розширюється, то природа визначуваного компонента ідентична речовині-еталону. Якщо ж на хроматограмі досліджуваної суміші спостерігається зміна ширини на половині висоти піка або виникає новий пік, то введено еталон іншої природи.

Для підтвердження наявності чи відсутності досліджуваного компонента у суміші аналіз треба провести на трьох колонках (тонкошарових пластинках), заповнених сорбентами з різною полярністю. Якщо на всіх трьох сорбентах підтверджується наявність і рівність параметрів утримування визначуваного компонента та речовини-еталона, то це засвідчує наявність саме цього компонента у суміші.

Еталонний метод ідентифікації речовини часто застосовують у фармацевтиці, коли треба перевірити чистоту розчинника, підтвердити достеменність сировини.

Система індексів утримування Ковача. Експериментально було встановлено, що в разі елюювання гомологічного ряду насичених ациклічних вуглеводнів (алканів) спостерігається лінійна залежність між $\lg t'_R$ ($\lg V'_R$) та числом атомів карбону в молекулах алканів. Запропоновано вважати, що для алканів індекс утримування дорівнює числу атомів карбону в молекулі алкану, помноженому на коефіцієнт 100. Наприклад, індекси утримування метану, етану, пропану тощо дорівнюють відповідно 100, 200, 300 і т. д.

За системою Ковача будь-якій сполуці ставиться у відповідність гіпотетичний вуглеводень нормальної будови, що має аналогічні хроматографічні властивості і містить деяке проміжне число атомів Карбону. Індекс утримування Ковача для невідомої речовини x обчислюють за формулою

$$I = 100n + 100 \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} \quad (4.5),$$

де n – число атомів Карбону в молекулі алкану; $t'_{R(n)}$ та $t'_{R(n+1)}$ – виправлений час утримування алканів з відповідним числом атомів Карбону; $t'_{R(x)}$ – виправлений час утримування невідомої речовини x .

Для визначення I треба дотримуватись умови $t'_{R(n)} < t'_{R(x)} < t'_{R(n+1)}$.

Розрахований індекс утримування зіставляють з відповідними даними, наведеними в довідковій літературі для різноманітних органічних сполук, і в такий спосіб хроматографічним методом установлюють природу невідомої речовини.

Кількісний аналіз. Залежно від природи, складу досліджуваної суміші, а також мети та умов визначення розрізняють три способи обробки результатів аналізу.

Метод нормування. Необхідною умовою в цьому методі є елюювання всіх компонентів суміші та запис їх хроматографічних піків. Частка площі піку відповідає вмісту компонента у масових відсотках w . Вміст кожного i -го компонента обчислюють, використовуючи площі піків, за формулою

$$w, \% = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Цю формулу використовують в тому випадку, коли детектор однаково чутливий до кожного з компонентів суміші. Якщо ж чутливість детектора різна по відношенню до кожного з компонентів проби, то використовують поправкові коефіцієнти K_i . Формула для розрахунку в цьому випадку записується так:

$$w_i = \frac{S_i K_i}{\sum_{i=1}^n S_i K_i} \cdot 100 \quad (4.7)$$

Поправкові коефіцієнти встановлюють заздалегідь. Для цього готують суміш у точно визначених кількостях (за масою та об'ємом) досліджуваних компонентів. Хроматографують модельну суміш, визначають площі піків і розраховують поправкові коефіцієнти: $K_i = m_i/S_i$, де m_i – кількість речовини; S_i площа піка.

Метод зовнішнього стандарту (градувального графіку). Метод використовують при визначенні окремих речовин або аналізі простих сумішей, а також мікродомішок. Готують від двох до п'яти стандартних розчинів сумішей визначуваних компонентів, однакові їх об'єми вводять в хроматограф і визначають площі піків кожного компонента S_1 , S_x і S_2 . Залежності площі піку від вмісту визначуваного компонента в стандартних розчинах представляють графічно (градувальний графік $S=f(w_i)$ або $S=f(C_i)$) або у вигляді градувального коефіцієнту $K_i = C_i/S_i$.

Далі хроматографують досліджувану суміш і вимірюють площу хроматографічного піка компонента, що визначається. За градувальним графіком або з використанням градувального коефіцієнту обчислюють масову частку w_i (%) або концентрацію (C_i): $C_i = S_i K_i$.

Метод потребує точного за масою або за об'ємом дозування всіх речовин при визначенні градувального коефіцієнту, побудові графіку, аналізі проби.

Метод внутрішнього стандарту. Метод ґрунтується на введенні в досліджувану суміш певної кількості стандартної речовини. Внутрішній

стандарт – це речовина, яка повинна бути близька за фізико-хімічними властивостями до досліджуваних речовин, бути відсутньою в аналізованій пробі і повністю відділятися від інших компонентів суміші.

Заздалегідь встановлюють відносні поправкові коефіцієнти для компонентів суміші та внутрішнього стандарту таким чином. Готують суміш сполук (краще у масових частках), які містяться у досліджуваній суміші і додають певну кількість стандартного компонента, що відсутній у суміші. Хроматографують модельну суміш і вимірюють площу відповідних піків. Розраховують поправковий коефіцієнт за формулою

$$K_i = \frac{w_i S_{\text{ст}}}{w_{\text{ст}} S_i} \quad (4.8),$$

де w_i , $w_{\text{ст}}$ – масова частка (%) компонента i та обраного за стандарт компонента у суміші.

Далі проводять аналіз, для чого зважують певну кількість досліджуваної суміші і додають до неї зважену необхідну кількість внутрішнього стандарту. Суміш хроматографують. Розраховують вміст компонентів за однією з формулою

$$w_i = \frac{S_i K_i m_{\text{ст}}}{S_{\text{ст}} m_m} 100, \quad w_i = \frac{S_i K_i w_{\text{ст}}}{S_{\text{ст}}} \quad (4.9),$$

де w_i , $w_{\text{ст}}$ – масова частка (%) компонента i та обраного за стандарт компонента у суміші; S_i – площа піка того самого компонента; K_i – відносний поправковий коефіцієнт; $m_{\text{ст}}$ – маса доданого стандарту; $S_{\text{ст}}$ – площа піка стандарту; m_m – маса досліджуваної суміші без стандарту.

Перевагою методу є те, що можна визначати компоненти суміші незалежно від наявності піків інших компонентів на хроматограмі.

4.3. Елементи хроматографічної теорії

Для кількісної характеристики розподілу речовини між двома фазами використовують *коефіцієнт розподілу*. Його експериментально знаходять у статичних умовах і обчислюють за формулою:

$$D = C_a / C,$$

де C_a – кількість речовини у твердій нерухомій фазі у стані рівноваги, моль/кг або ммоль/г, C – концентрація речовини у рухомій фазі у стані рівноваги, моль/л.

Коефіцієнт розподілу речовини між двома фазами, одна з яких тверда, має розмірність л/кг або мл/г. Якщо обидві фази рідкі, то коефіцієнт розподілу – безрозмірний.

Коефіцієнт розподілу залежить від хімічної природи адсорбенту та адсорбату і від температури. Величина коефіцієнту розподілу показує сорбційну здатність даної речовини. Чим краще сорбується речовина, тим більше її коефіцієнт розподілу, тим довше вона утримується в колонці.

Коефіцієнт розподілу входить до рівняння, яке описує утримування в хроматографічному процесі:

$$V_R = V_O + V_a \cdot D \quad (4.10),$$

де V_O і V_a – об'єм рухомої і нерухомої фаз у колонці.

Це важливе рівняння, з якого можна передбачити утримувані об'єми речовин, знаючи параметри колонки і коефіцієнти розподілу, і навпаки, порахувати коефіцієнти розподілу за хроматографічними даними.

З рівняння також випливає, що відношення виправлених утримуваних об'ємів двох речовин дорівнює відношенню їх коефіцієнтів розподілу, тобто коефіцієнту селективності $\alpha = D_2/D_1$ (див. 4.3.3).

Хроматографія - процес динамічний. Речовина у шарі сорбенту формує так звану *хроматографічну зону*, у вигляді якої рухається вздовж сорбенту. Ширина цієї зони, її розмивання під час руху впливає на роздільну здатність хроматографічної колонки і залежить від багатьох факторів.

Для пояснення закономірностей руху зони речовини вздовж хроматографічної колонки, описання ефективності хроматографічної системи застосовують теорію теоретичних тарілок та дифузійну теорію.

4.3.1. Теорія теоретичних тарілок

Хроматографічну колонку можна умовно поділити на ряд дискретних, вузьких шарів сорбенту – так званих “тарілок”. Крізь тарілки рухома фаза проходить уривчастими порціями. При цьому припускають, що на кожній тарілці встигає встановитися сорбційна рівновага, тобто *рівновага розподілу речовини між нерухомою і рухомою фазами*.

Рух елюенту призводить до перенесення частини речовини з однієї тарілки на іншу і далі. У результаті такого переміщення і перерозподілу речовина опиняється на декількох тарілках з максимальною концентрацією на середніх із них. Відбувається "розмивання" речовини на декількох тарілках, і розподіл його концентрації на виході з колонки набуває вигляду кривої розподілу Гауса (рис. 4.3).

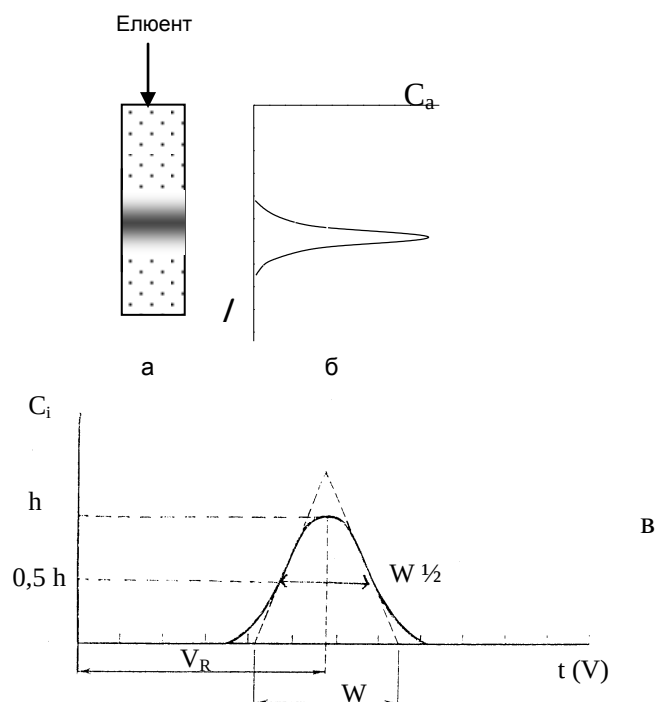


Рис. 4.3. Схематичне зображення зони компонента в колонці (а), його концентраційний профіль при просуванні вздовж колонки (б) і форма кривої елюювання згідно з теорією теоретичних тарілок (в).

C_a – кількість сорбованої речовини; l – довжина колонки

Число теоретичних тарілок N , число ефективних теоретичних тарілок N_{eff} та висоту H , еквівалентну теоретичній тарілці (БЕТТ) згідно з теорією теоретичних тарілок розраховують за рівняннями:

$$N = 16 \cdot \left(\frac{V_R}{W} \right)^2 \text{ або } N = 5,55 \cdot \left(\frac{V_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (4.11),$$

$$N_{eff} = 16 \cdot \left(\frac{V_R}{W} \right)^2 \text{ або } N_{eff} = 5,55 \cdot \left(\frac{V_R}{W_{1/2}} \right)^2 \quad (4.12),$$

$$H = \frac{l}{N} \quad (4.13),$$

де V_R – утримуваний об'єм, мл; V'_R – виправлений утримуваний об'єм, мл; w – ширина хроматографічного піку при основі, мл; $w_{1/2}$ – ширина хроматографічного піку на половині його висоти, мл; l – довжина (висота) шару сорбенту в колонці, см.

Висоту H вважають мірою ефективності хроматографічної колонки. Чим менше H , тим вища ефективність колонки, тобто тим вужча хроматографічна зона речовини, а значить буде вужчим хроматографічний пік при основі.

Висота H мало залежить від коефіцієнтів розподілу речовин, але значно залежить від температури, розміру зерен сорбенту та щільності

його упакування в колонці, коефіцієнтів дифузії сорбату в розчині та у фазі сорбенту, швидкості потоку рухомої фази тощо (див. рівняння Ван Деємтера). Тому величину H для даної колонки можна визначити на підставі кривої елюювання практично будь-якої речовини за умови $V_R > V_0$.

ВЕТТ залежно від типу колонки може змінюватися в широких межах: від 0,01 до 5 мм.

4.3.2. Дифузійна (кінетична) теорія

За цією теорією приймається до уваги, що в динамічних умовах на розмивання хроматографічної зони впливає дифузія молекул сорбату в рухомій фазі, в порах сорбенту і інші складні процеси масообміну, які залежать від швидкості потоку рухомої фази. Зв'язок ВЕТТ (H) з лінійною швидкістю (U) потоку рухомої фази описується рівнянням Ван Деємтера:

$$H = A + \frac{B}{U} + C \cdot U \quad (4.14)$$

У цьому рівнянні коефіцієнтом A виражають вихрову дифузію частинок; B – поздовжню дифузію; коефіцієнт C виражає опір масопередачі в обох фазах, U – лінійна швидкість потоку рухомої фази.

З цього рівняння видно, що вихрова дифузія частинок не залежить від U . В набивних колонках хроматографічна зона завжди розмивається внаслідок вихрової дифузії частинок навколо зерен сорбенту, що спричинена хаотичним (броунівським) рухом.

Швидкість потоку рухомої фази по різному впливає на розмивання хроматографічної зони внаслідок поздовжньої дифузії (B) і опору масопередачі (C). З рівняння видно, що у випадку коефіцієнта B чим більше U , тим менша H , тобто вища ефективність, менше розмивається зона. У випадку коефіцієнта C , чим більша U , тим більша H , тобто ефективність погіршується. Це означає, що хроматографічна зона розмивається.

З вище викладеного випливає, що для ефективного хроматографування треба обирати оптимальну U , яка відповідає найменшому значенню H , тобто найбільшій ефективності хроматографічної колонки. Це видно і з рис. 4.4, яке графічно представляє рівняння дифузійної теорії.

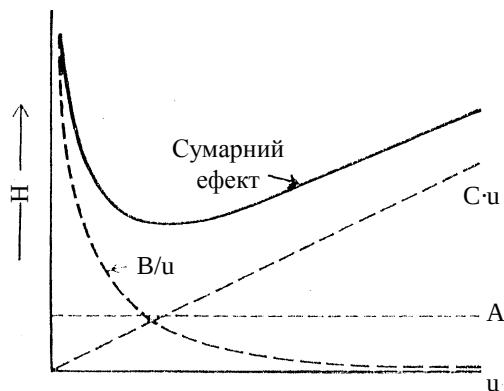


Рис. 4.4. Вплив коефіцієнтів рівняння Ван Деємтера на залежність висоти H , еквівалентної теоретичній тарілці, від лінійної швидкості потоку U рухомої фази

За великих швидкостей потоку рухомої фази в рідинній адсорбційній хроматографії (“високошвидкісна хроматографія”) величина H залежить в основному від доданків A і $C \cdot U$ в представленому вище рівнянні, тому збільшення швидкості U призводить до безперервного збільшення H , тобто до зменшення ефективності роботи хроматографічної колонки.

4.3.3. Роздільна здатність хроматографічної колонки

Роздільна здатність хроматографічної колонки залежить від двох параметрів – селективності і ефективності.

Селективність сорбента – це його вибірковість до речовин досліджуваної суміші. Селективність залежить від хімічної природи та структури сорбента та природи речовини.

Селективність характеризують такими параметрами, як *ступінь розділення* (ΔV_R) і *коефіцієнт селективності* (α).

Ступінь розділення - це відстань між хроматографічними піками:

$$\Delta V_R = V_{R(2)} - V_{R(1)} = V_a(D_2 - D_1) \quad (4.15)$$

З рівняння видно, що селективність залежить від різниці коефіцієнтів розподілу визначуваних компонентів і кількості нерухомої фази. Якщо $D_1 = D_2$, то розділення на даному сорбенті не можливе, речовини будуть елююватися одним піком.

Коефіцієнт селективності (фактор розділення) – це міра відносного утримування двох речовин:

$$\alpha = D_2/D_1 \quad (4.16)$$

У цьому рівнянні має задовольнятися умова $D_2 > D_1$.

Таким чином, α дорівнює відношенню коефіцієнтів рівноважного розподілу D 2-х компонентів і є мірою термодинамічної відмінності в їх розподілі:

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln \alpha,$$

де ΔG^0 – відмінність у вільній енергії сорбції 2-х компонентів.

Навіть, якщо $D_2 \gg D_1$, не можна заздалегідь сказати, що розділення буде повним, тобто основи піків розділяться. Для цього треба знати ефективність розділення.

Ефективність – здатність системи опиратися розмиванню хроматографічних піків. Мірою ефективності роботи колонки є N (БЕТТ). Чим менше БЕТТ, тим менше розмивання піку і тим вища ефективність розділення.

Враховуючи теорію теоретичних тарілок і дифузійну теорію, можна дійти висновку, що ефективність тим вища, чим менший діаметр зерна сорбенту та вища щільність його упакування в колонці, чим менша товщина плівки рідкої нерухомої фази (при цьому зменшується вихрова дифузія, менший опір масопередачі у нерухомій фазі), чим менші коефіцієнти дифузії сорбату в рухомій фазі.

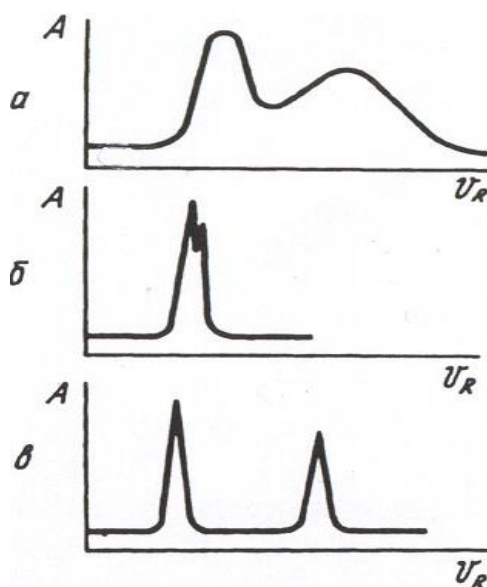


Рис. 4.5. Вплив селективності та ефективності на роздільну здатність
а – висока селективність, низька ефективність; б – низька селективність, висока ефективність; в – висока селективність, висока ефективність.

У випадку на рис. 4.5 (а) обрано достатньо селективний сорбент, тому ΔV_R має відносно велике значення. Але піки розмиті і перекриваються, тобто у даної колонки низька ефективність. Все це призводить до подовження тривалості розділення і збільшення кількості рухомої фази, необхідної для елюювання. У випадку на рис. 4.5 (б) обрано неселективний сорбент для даних сполук. Тому, не дивлячись на вузькі

піки, тобто високу ефективність, розділення не відбувається оскільки ΔV_R дуже мале.

У випадку на рис. 4.5 (в) обрано селективний сорбент, щільно і рівномірно упакований в колонку. Таким чином ефективність розділення висока. Це призводить до повного розділення речовин за розумний проміжок часу і економну витрату елюенту.

Розділення двох сусідніх хроматографічних піків кількісно характеризується *критерієм розділення* R_S . В той час як селективність характеризує розділення максимумів піків, критерій розділення є характеристикою розділення самих хроматографічних піків. Критерій розділення розраховують за рівнянням:

$$R_S = \frac{V_{R(2)} - V_{R(1)}}{\frac{w_1}{2} + \frac{w_2}{2}} = \frac{2\Delta V_R}{w_1 + w_2} \text{ або } R_S = \frac{2\Delta t_R}{w_1 + w_2} \quad (4.17)$$

Важливим параметром, який характеризує повноту використання нерухомої фази і впливає на ефективність розділення, є *коефіцієнт ємності (фактор утримування) k'* :

$$k' = \frac{V_R - V_0}{V_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} \quad (4.18)$$

Ця величина показує, у скільки разів речовина довше перебуває у нерухомій, ніж у рухомій фазі.

Критерій розділення є функцією ефективності і селективності, а також коефіцієнта ємності колонки, тому його можна обчислити за таким рівнянням:

$$R_S = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \cdot \left(\frac{k'}{k' + 1} \right) \quad (4.19)$$

Це рівняння дає змогу розраховувати залежність між ефективністю N та селективністю для випадків повного розділення ($R_S=1$) за різних значень коефіцієнта ємності k' .

У хроматографії прагнуть не до найбільшого, а до оптимального розділення, тобто піки повинні відстояти один від одного тільки на необхідну відстань. Для кількісного аналізу можна задавати критерій розділення 1,0.

Розв'язуючи рівняння (4.19) відносно N і на підставі рівняння (4.13), знаходимо залежність між довжиною хроматографічної колонки l (см) і основними параметрами, які впливають на повноту розділення речовин:

$$l(\text{см}) = 16 \cdot N \cdot R_S^2 \cdot \left(\frac{k' + 1}{k'} \right)^2 \cdot \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \quad (4.20)$$

За цим рівнянням можна обчислити оптимальну довжину хроматографічної колонки для розділення двох речовин, задаючи необхідний критерій розділення, використовуючи параметри селективності сорбенту та ефективності колонки. Для хроматографічного розділення

трьох і більше компонентів оптимальну довжину колонки розраховують з використанням D двох компонентів, для яких селективність α найменша.

4.4. Адсорбенти і носії для хроматографії

Розділення компонентів суміші у хроматографічній колонці зумовлене їх різною сорбцією (різним утримуванням) нерухомою фазою. Молекули сорбуються (утримуються) в результаті дії міжмолекулярних сил притягання (сил Ван-дер-Ваальса), які мають електростатичну природу та виникають між нерухомою фазою і молекулами досліджуваних сполук.

Сили Ван-дер-Ваальса поділяють на орієнтаційні (взаємодія між двома частинками, що мають постійний дипольний момент), індукційні (взаємодія між полярною і неполярною частинками) і дисперсійні (взаємодія між двома неполярними частинками). У багатьох випадках сорбція зумовлена також силами специфічної взаємодії – водневим зв'язком, який виникає між іонами водню, наприклад, тих, що входять до складу гідроксильної групи, і атомами, що мають неподілену електронну пару, в основному N, O та F.

Адсорбція – це процес поглинання молекул із газового або рідкого середовища *поверхнею* (зовнішньою і внутрішньою) *твердої речовини*.

Речовину, на поверхні якої відбувається концентрування іншої речовини, називають *адсорбентом*, а яка вилучається з газової або рідкої фази і утримується на поверхні – *адсорбатом*.

Адсорбція речовин при досягненні стану сорбційної рівноваги залежить від таких факторів як: температура, хімічна природа і концентрація адсорбату, хімічна природа, структура та площа поверхні адсорбенту.

Як правило, адсорбція – процес екзотермічний, тому з підвищенням температури величина адсорбції зменшується. Чим більша площа поверхні адсорбенту, а також концентрація адсорбату, тим більша величина адсорбції.

Адсорбенти. В хроматографії як адсорбенти використовують неорганічні та органічні матеріали природного і синтетичного походження. Заповнюють хроматографічні колонки сорбентами у вигляді гранул або зерен правильної сферичної форми. В класичній хроматографії використовують грубодисперсні матеріали з розміром гранул у межах 0,01-1 мм і питомою поверхнею 400–800 м²/г. У вискоефективній хроматографії застосовують вискодисперсні адсорбенти, наприклад аеросили, виготовлені на основі кремнезему, з розміром гранул у межах 0,1-1 мкм і питомою поверхнею 100–700 м²/г.

За геометричною структурою адсорбенти можна поділити на *непористі* – з питомою поверхнею 0,01-100 м²/г (хлористий натрій,

графітовані сажі, аеросил) та *пористі* – з різними розмірами пор і питомою поверхнею (ксерогелі, скло, активоване вугілля, цеоліти, тефлон).

В гранулах пористих адсорбентів розрізняють зовнішню і внутрішню (в порах) поверхні, на яких відбувається адсорбція.

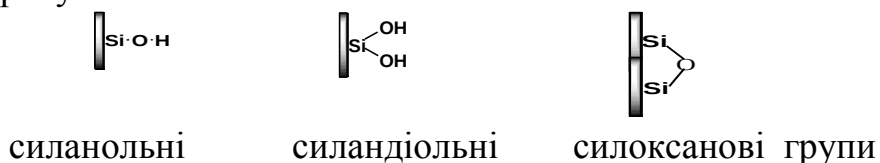
Однією з важливих характеристик адсорбентів є їх адсорбційна ємність - кількість активних центрів на поверхні адсорбенту.

Адсорбенти для хроматографії повинні бути хімічно інертними відносно компонентів суміші і рухомої фази; каталітично інертними; селективними; механічно стійкими (для високоефективної хроматографії).

За полярністю адсорбенти поділяють на дві групи – полярні (гідрофільні) та неполярні (гідрофобні) органічні й неорганічні адсорбенти. Полярні адсорбенти, такі як силікагель, оксид алюмінію, природні та штучні силікати тощо, виявляють селективність до полярних молекул, а неполярні – графітована сажа, активоване вугілля тощо – є селективними відносно неполярних молекул.

Полярні адсорбенти. В адсорбційній хроматографії найчастіше використовують такі полярні адсорбенти, як силікагель та оксид алюмінію. Останнім часом широко застосовуються адсорбенти, модифіковані органічними аналітичними реагентами.

Силікагель ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) – це синтетичний матеріал, сухий гель кремнієвої кислоти з аморфною пористою структурою. На поверхні силікагелю присутні



Ці групи мають кислотний характер, розташовані на поверхні нерівномірно, тому більше використання має силікагель з модифікованою поверхнею.

Зерна силікагелю залежно від способу синтезу можуть мати діаметр від 2 до 10 мкм, діаметр пор від 3 до 75 нм, відповідно величину питомої поверхні від 30 до 700 м²/г.

Попри певні недоліки (розчинність при рН менше 2 і більше 9; неоднорідність поверхневих силанольних груп, що призводить до викривлення форм піків; здатність швидко адсорбувати воду) силікагель має вагомі переваги перед іншими сорбентами, що робить його розповсюдженим адсорбентом у високоефективній хроматографії. Перевагами силікагелю є: можливість отримання зерен з відтворюваним діаметром пор; можливість хімічного модифікування; механічна стійкість; стійкість до дії більшості органічних розчинників.

Оксид алюмінію, як і силікагель, є полярним адсорбентом. Крім того, він виявляє амфотерні властивості й може бути використаний як нейтральний, лужний або кислий адсорбент.

Нейтральний оксид алюмінію використовують для хроматографічного розділення органічних речовин у неводних розчинах: вуглеводнів, альдегідів, кетонів, спиртів, фенолів, слабких органічних кислот та основ, етерів, барвників, вітамінів, алкалоїдів та ін. Лужний оксид алюмінію використовують для розділення у водних та водно-органічних розчинах речовин з основними властивостями: амінів, амідів, основних амінокислот, алкалоїдів, інсектицидів, основних барвників та ін. Кислий оксид алюмінію використовують для хроматографічного розділення речовин кислотного характеру: аліфатичних і ароматичних карбонових кислот, амінокислот, сульфокислот, кислотних барвників тощо. Лужний і кислий оксиди алюмінію виявляють також властивості катіоніту та аніоніту відповідно, і використовуються для хроматографічного розділення катіонів та аніонів.

Кізьгур (діатомова земля) - це пористий, природного походження матеріал, утворений з закам'янілих діатомових водоростей. Матриця складається з 75–95 % $m\text{SiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та домішок оксидів Al, Fe, Ca, Mg.

Цеоліти (молекулярні сита) – синтетичні пористі адсорбенти, кристали яких складаються з атомів Al, Si, O і одно- або двохвалентного металу. Завдяки однорідним розмірам пор вони адсорбують тільки ті молекули, розміри яких дозволяють їм проникати в ці пори. Цеоліти дуже гідрофільні.

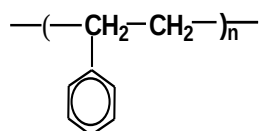
В хроматографії використовують також інші адсорбенти, такі як пористе скло, оксиди й карбонати кальцію та магнію, тальк, крохмаль, природні адсорбенти – глини, мінерали тощо.

Неполярні адсорбенти. Як було зазначено вище, до неполярних адсорбентів належать графітована сажа, активоване вугілля та інші, які є селективними до неполярних молекул.

Графітовані сажі отримують обробкою звичайних саж при 3000°C у вакуумі або інертному газі. Це непористі адсорбенти. Плоска поверхня саж є вигідною для розділення просторових ізомерів.

Активоване вугілля – це пористий гідрофобний адсорбент, який отримують, висушуючи вугілля при 180°C та прожарюючи його при 300°C.

Тефлон (політетрафторетилен $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$) - пористий синтетичний кристалічний полімер з молекулярною масою 500 000...2 000 000 і високою термічною стійкістю – до 300°C.



Полістирол ((C₆H₄CH₂CH₂)_n) – пористий синтетичний органічний матеріал на основі стирола і дивінілбензола.

Сорбенти для розподільної хроматографії. В розподільній хроматографії нерухома фаза – рідина (вода або різноманітні органічні розчинники), яка адсорбційно або хімічно закріплюється на поверхні носія.

Носії – це тверді матеріали, які повинні мати малу адсорбційну ємність; бути хімічно інертними, каталітично неактивними, механічно стійкими.

Носії поділяються на два основні типи: пористі з питомою поверхнею 1 – 50 м²/г і поверхнево-пористі з питомою поверхнею 0,01 – 0,05 м²/г (тонкошарово-пористі).

До *пористих* носіїв відносяться силікагель, кізельгур (тощо), порошкові целюлози. Основним недоліком таких носіїв є те, що нерухома рідка фаза проникає глибоко в пори. Унаслідок цього кінетика сорбції-десорбції уповільнюється, що призводить до "розмивання" хроматографічних зон і розширення кривих елюювання.

Поверхнево-пористі (тонкошарово-пористі) носії складаються з суцільного непористого ядра й тонкого шару пористого сорбенту товщиною приблизно 1 мкм, який міцно зв'язаний з ядром. Ядром поверхнево-пористих носіїв є звичайне скло з діаметром 30-40 мкм, а тонким пористим шаром – силікат, оксид алюмінію, деякі органічні полімери (поліамід, полістирол тощо). Такі носії (адсорбенти) широко застосовуються також в адсорбційній хроматографії.

Рідка нерухома фаза. У 40-х роках 20 ст. був запропонований метод рідинно-розподільної хроматографії, в якому рідка нерухома фаза наноситься на поверхню носія (адсорбційно закріплюється). В такому випадку молекули нерухомої фази утримуються за рахунок слабких ван-дер-ваальсових сил (електростатичного притягання). Для рівномірного нанесення на твердий носій рідку фазу змішують з легколетким розчинником, наприклад, ефіром. До цього розчину додають твердий носій. Суміш нагрівають, розчинник випаровується, рідка фаза залишається на носієві. Носієм з нанесеною таким чином нерухомою фазою заповнюють колонку. Для ущільнення упаковки через колонку пропускають потік інертного газу.

Рідка нерухома фаза повинна добре розчиняти компоненти суміші; бути нелеткою за робочих температур колонки (температури кипіння від 120 – до 300°C); хімічно інертною до компонентів суміші і носія; утворювати на носієві рівномірну, тонку плівку, що міцно утримується.

Як рідкі нерухомі фази використовують: неполярні рідини, такі як апіезон (змішані насичені і ненасичені вуглеводні), вазелінове масло (насичені вуглеводні), парафін (C₁₈-C₃₂), поліетилен, силікони (полідиметилсилоксани, поліметилвінілсилоксанові каучуки), сквалан (2, 6, 10, 15, 19, 23-гексаметилтетракозан); середньо полярні, такі як верзамід

(поліамідний каучук), силікони (поліорганотфторсилоксани), естери себацінової кислоти (дибутиловий, діоктиловий), фосфорної кислоти (трибутиловий, трикрезиловий), полінітрили; полярні, такі як карбаваксі (поліетиленгліколі), гідроксиламіни тощо.

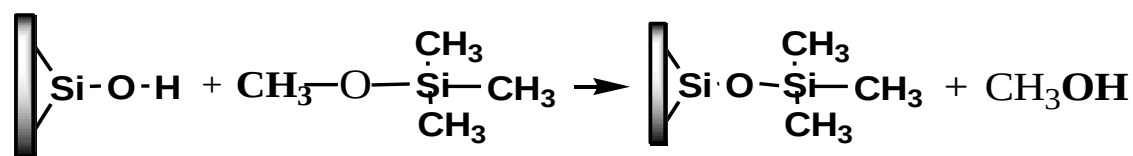
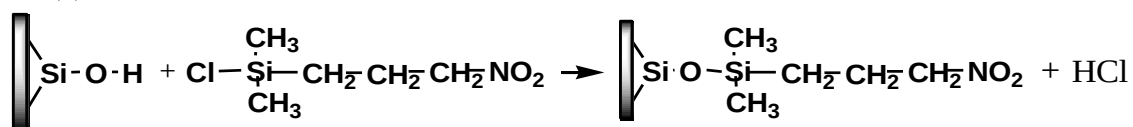
Нанесені рідкі фази мають певні недоліки. Вони поступово змиваються рухомою рідкою фазою, що призводить до отримання не відтворювання часів утримування, особливо у методі ВЕРХ, тобто при підвищеному тиску в колонці. Також можливе утворення товстої плівки рідини, внаслідок чого розмиваються хроматографічні піки.

Щоб уникнути перелічених проблем, рідкі нерухомі фази можна хімічно закріпити - прищепити - на поверхні носія.

Модифікування поверхні адсорбентів. До модифікованих відносяться матеріали, на поверхню яких нанесено або прищеплено органічні або неорганічні речовини. Утримування на не модифікованій поверхні обумовлено виключно адсорбцією досліджуваних речовин поверхнею адсорбенту. На прищеплено-фазових сорбентах утримування забезпечується адсорбційно-розподільним механізмом.

Нормально-фазові сорбенти. За визначенням, *нормальними* називаються полярні нерухомі фази. Класичні нормальні фази використовувались у хроматографії ще за часів її становлення як методу - це оксид алюмінію і силікагель. Для елюювання у такому випадку використовують неполярні рухомі фази (пентан, гексан, гептан, ізооктан) з малими добавками (від 0,1 до 10%) більш полярних речовин (ефірів, ацетатів, хлорованих алканів, спиртів).

Щоб отримати прищеплену фазу, проводять силанізацію SiO_2 у толуолі хлоралкілсиланами ($\text{RSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{RSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$, RSiCl_3) або алкоксисиланами ($\text{RSi}(\text{CH}_3)_2(\text{OCH}_3)$, $\text{RSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$, $\text{RSi}(\text{OCH}_3)_3$), наприклад:



В табл.4.2 наведено групи, які можна прищеплювати на поверхню силікагелю, з отриманням нормально-фазових сорбентів. Прищеплювати можна як полярні, так і середньо полярні групи.

Таблиця 4.2. Нормально-фазові прищеплено-фазові сорбенти

Прищеплена фаза	Позначення	Структура
Ціанопропіл	CN	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN
Нітрогрупа	NO ₂	-(CH ₂) ₃ -C ₄ H ₆ -NO ₂
Амінопропіл	NH ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
Диметиламіногрупа	-	-(CH ₂) ₃ -N(CH ₃) ₂
Діол	-	-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ CHONCH ₂ OH

Для таких сорбентів можна застосовувати як неполярні, так і середньополярні рухомі фази.

Сорбенти з середньою полярністю можна використовувати для аналізу сполук, які можуть руйнуватися при контакті з сильно полярними речовинами – для аналізу пептидів, білків, фармацевтичних препаратів, природних сполук.

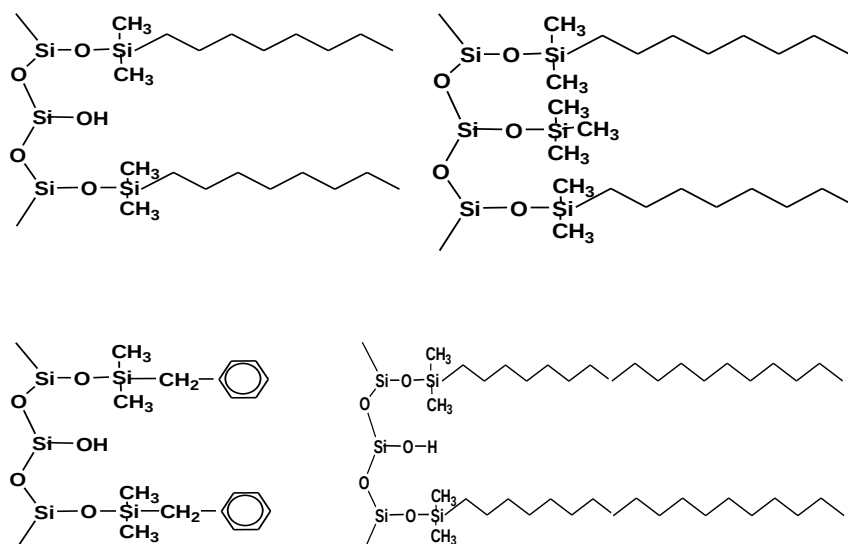
Обернено-фазові сорбенти. Оборнено-фазові сорбенти використовують для хроматографічного розділення та визначення багатьох полярних і середньополярних сполук. Для отримання сорбентів цього типу використовують лінійні алкіли від C₂ до C₂₂ і ароматичне кільце. При цьому збільшення вмісту атомів карбону у складі сорбенту призводить до збільшення гідрофобізації поверхні і до того, що більша кількість силанольних груп перетворюється у зв'язану форму.

В табл. 4.3 наведено групи, які можна прищеплювати на поверхню силікагелю, з отриманням обернено-фазових прищеплено фазових сорбентів.

Таблиця 4.3. Оборнено-фазові прищеплено-фазові сорбенти

Прищеплена фаза	Позначення	Структура
Диметил	2 C ₁	-(CH ₃) ₂
Етил	C ₂	-CH ₂ CH ₃
Бутил	C ₄	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃
Гексил	C ₆	-CH ₂ (CH ₂) ₄ CH ₃
Феніл	Ph	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅
Октил	MOS, C ₈	-CH ₂ (CH ₂) ₆ CH ₃
Октадецил	ODS, C ₁₈	-CH ₂ (CH ₂) ₁₆ CH ₃

Приклади модифікованої октильними, фенольними і октадецильними групами поверхні силікагелю із залишковими OH-групами і з блокованими триметилсиланом залишковими OH-групами:



4.5. Газова хроматографія

Газова хроматографія об'єднує методи, в яких рухомою фазою є газ. Його ще називають *газом-носієм*. Нерухома фаза може бути твердою, тоді метод називають *газо-адсорбційною* хроматографією, в якій розділення ґрунтується на відмінності в леткості і адсорбційній здатності речовин. В *газорідинній* хроматографії розділення ґрунтується на відмінності в леткості і розчинності речовин в рідкій нерухомій фазі.

Сполуки, які можна визначати методом газової хроматографії повинні бути леткими (гази за нормальних умов, або рідини, що легко киплять) і термічностійкими (при переведенні в газоподібний стан не руйнуватися). Всі інші сполуки, які не можна проаналізувати методом газової хроматографії, розділяють і аналізують методом рідинної хроматографії. Газова хроматографія вважається серійним методом аналізу органічних сполук.

Найширше метод газоадсорбційної хроматографії застосовують для аналізу сумішей газів (O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2) і вуглеводнів з низькими температурами кипіння, які не містять активних функціональних груп.

В аналітичній практиці газорідинну хроматографію використовують частіше, ніж газоадсорбційну. Це пов'язано з надзвичайною різноманітністю рідких нерухомих фаз, що полегшує вибір селективної для даної суміші речовин фази. Приклади нерухомих фаз див. п. 4.4.

Газорідинну хроматографію використовують для аналізу таких об'єктів, як бензин, гас; пестициди, добрива; лікарські препарати; наркотики; вихлопні гази автомобілів; іони металів, які переводять в леткі хелати (особливо придатні для хроматографії β -дикетонати металів).

Рухома фаза. Газ-носіє повинен бути хімічно інертним відносно сорбента і сорбатів, забезпечувати високу чутливість детектора, бути

дешевим, чистим і вибухобезпечним. Як гази-носії у сучасній хроматографії застосовують H_2 , He, N_2 , Ar.

Газ-носії обирають залежно від класу органічних сполук, які будуть розділятися, і типу детектора.

Газовий хроматограф. Для проведення хроматографічних вимірювань використовують газовий хроматограф. Основними вузлами хроматографа є система постачання газу-носія, інжектор (система введення проби), хроматографічна колонка в термостаті і детектор.

Схема газового хроматографа представлена на рис. 4.6.

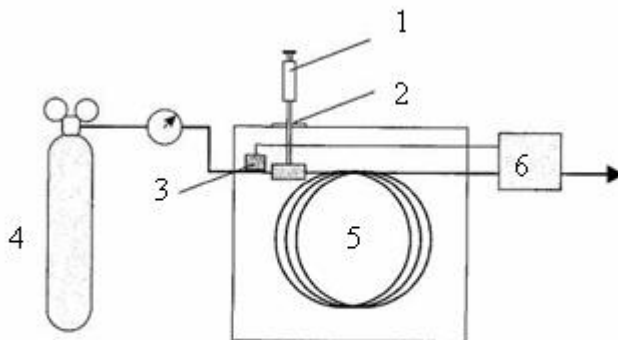


Рис. 4.6. Блок-схема газового хроматографа:

1 –шприц для введення проби; 2 – інжектор; 3 – обхідний клапан; 4 – балон з газом-носієм; 5 – колонка в термостаті; 6 – детектор

Газоподібні і рідкі проби зазвичай вводять за допомогою спеціальних шприців в інжектор, проколюючи в місці введення проби каучукову мембрану. В інжекторі створюється така температура, за якої компоненти рідкої проби практично миттєво переходять з рідкого стану в пароподібний. Газ-носієв підхоплює пробу і переносить в колонку, яка знаходиться в термостаті. У хроматографічній колонці відбувається розділення компонентів, після чого вони потрапляють до детектора.

Хроматографи можуть бути одно- і багатоканальними. В останніх можуть використовуватись декілька колонок і детекторів.

За допомогою газового хроматографа, встановленого на космічній станції «Венера-12», був визначений склад атмосфери Венери. Газові хроматографи встановлюють в житлових відсіках космічних кораблів. При підвищенні допустимих норм шкідливих речовин автоматична система хроматографа дає команду приладу, який очищує повітря.

Хроматографічні колонки. Корпус колонок виготовляють з матеріалів, які не взаємодіють з газом-носієм і компонентами проби – неіржавіючої сталі, алюмінію, латуні, скла, плавленого кварцу, полімерних матеріалів тощо. Наповнюють колонки нерухомою фазою у заводських умовах із забезпеченням максимальної щільності і рівномірності упакування.

За способом наповнення колонки бувають *набивні і капілярні*. Набивні – це колонки, в які сорбент вноситься (набивається) у вигляді зерен малого діаметру. В капілярних колонках нерухома фаз наноситься на тонкий шар носія, що закріплений на стінці капіляру, або безпосередньо на стінку капіляру.

Набивні колонки за призначенням поділяють на препаративні (для розділення речовин з їх подальшим використанням) та аналітичні (для розділення речовин з подальшим якісним і кількісним визначенням). У газовій хроматографії аналітичні колонки мають такі параметри: довжина від 20 см до 20 м, внутрішній діаметр 3 – 6 мм, кількість теоретичних тарілок 500 – 20 000, препаративні: довжина від 1 до 20 м, внутрішній діаметр 10 – 100 мм, кількість теоретичних тарілок 500 – 10 000; капілярні: довжина від 20 до 150 м, внутрішній діаметр 0,25 – 0,5 мм, кількість теоретичних тарілок до 1 000 000. Довгі колонки закручують у спіраль.

Термостат колонок може утримувати температуру від -60 до 450°C та змінювати температуру при програмуванні з швидкістю 1-120°C/хв.

В газовій хроматографії можна проводити розділення речовин в ізотермічному режимі і режимі з програмуванням температури. В останньому варіанті хроматографічну колонку нагрівають під час хроматографування з певною швидкістю. Такий режим застосовують при розділенні сумішей речовин з широким діапазоном температур кипіння, зокрема гомологічні ряди органічних сполук.

Детектори. Детектор призначений для безперервного визначення концентрації речовини в елюаті, шляхом вимірювання певного фізико-хімічного або фізичного параметра, пропорційного концентрації речовини. Від детектора залежить чутливість і точність виконаного за допомогою газового хроматографа аналізу.

На сучасному етапі розвитку хроматографії розроблено понад 50 типів детекторів для газової хроматографії. В лабораторіях рутинного аналізу найбільш поширені такі детектори: за теплопровідністю (катарометр) (ДТП), полуменево-іонізаційний (ПІД), електронозахоплювальний (ЕЗД), термоіонний (ТІД), фотоіонізаційний (ФІД), полуменево-фотометричний (ПФД), мас-селективний (МС).

Детектори поділяють на універсальні і селективні, потокові і концентраційні. *Універсальні* детектори реєструють властивість, яку мають усі речовини, *селективні* – вимірюють властивість, притаманну певному типу молекул. Поточкові детектори зазвичай деструктивні, молекули в них руйнуються. Тому в багатоканальних хроматографах спочатку треба розташовувати концентраційний, а потім поточковий детектор, наприклад, спочатку ДТП, за ним – ЕЗД.

Детектор по теплопровідності (катарометр). Схема катарометра показана на рис. 4.7.

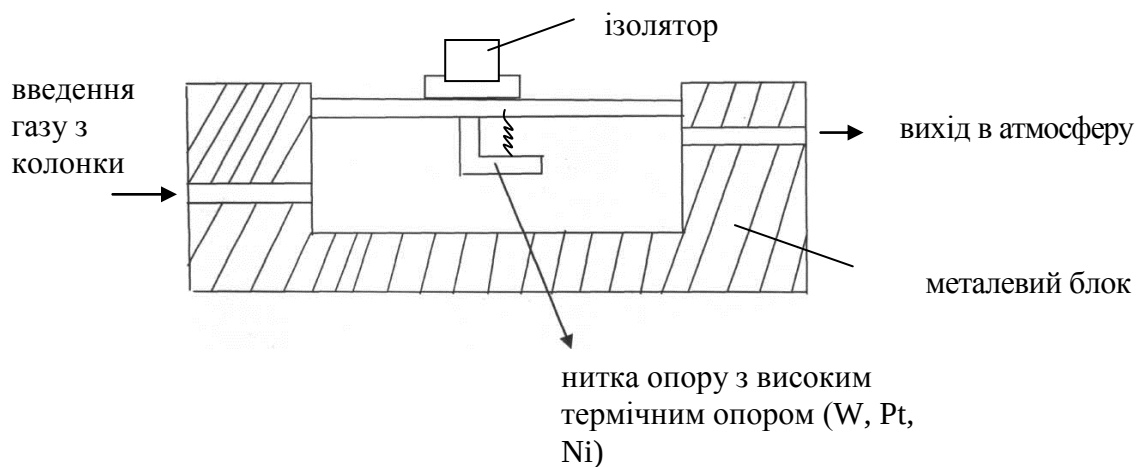


Рис. 4.7. Детектор по теплопровідності

У порожнину металевого блоку поміщена нитка з металу з високим термічним опором (W, Pt, Ni). Через спіраль проходить постійний струм, внаслідок чого вона нагрівається. Якщо спіраль омиває чистий газ-носій, її температура і електропровідність постійна.

Якщо газ-носій містить досліджувані компоненти, то його теплопровідність змінюється і відповідно змінюється температура і електропровідність спіралі. Це призводить до зміни опору нитки, який вимірюють за допомогою моста Уїтстона. Чим більша відмінність теплопровідностей газу-носія і досліджуваної речовини, тим вища чутливість ДТП. Тому ліпше використовувати як газ-носій водень або гелій, які мають найбільшу теплопровідність з усіх газів.

ДТП – детектор універсальний, він реєструє всі сполуки, що витікають з колонки, оскільки теплопровідність – це властивість, притаманна всім газам. Межа визначення катарометра становить 10^{-12} г/см³ при діапазоні лінійності 10^5 .

Полуменево-іонізаційний детектор (ПІД). Принцип роботи *полуменево-іонізаційного детектора* полягає у вимірюванні сили електричного струму, який проходить через іонізований газ між двома електродами.

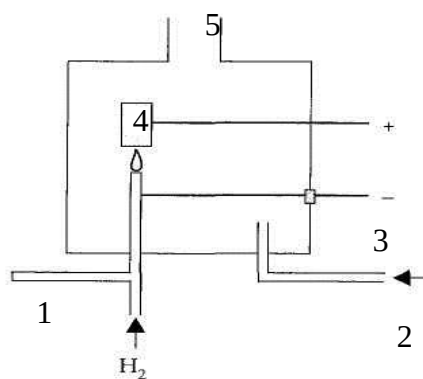


Рис. 4.8. Схема полуменево-іонізаційного детектора:
1 – введення газу з колонки; 2 – введення повітря; 3 – катод;
4 – колекторний електрод; 5 – вихід газу в атмосферу

Газ, що виходить з колонки, змішується з H_2 і поступає у форсунку пальника детектора (рис. 4.8). Іонізовані частинки, що утворюються в полум'ї, заповнюють міжелектродний простір, внаслідок чого струм різко підсилюється. Тобто концентрацію іонів визначають, вимірюючи провідність полум'я. ПІД реагує практично на всі сполуки, окрім H_2O , H_2 , інертних газів, O_2 , N_2 , оксидів азоту, сірки та карбону. Цей детектор чутливий до сполук, що іонізуються в полум'ї, тобто до сполук з С-С та С-Н зв'язками, тобто селективний до органічних сполук. Межа визначення цього детектора дорівнює 10^{-12} г/с за діапазону лінійності 10^7 .

Детектор електронного захоплення. Детектор складається з комірки з двома електродами (іонізаційна камера) (рис. 4.9), в яку поступає газ, що витікає з хроматографічної колонки. У камері газ опромінюється постійним потоком β -електронів, оскільки один з електродів виготовлений з матеріалу (^{63}Ni , ^3H , ^{226}Ra), що є джерелом β -випромінювання. Найбільш зручне джерело випромінювання – титанова фольга, що містить адсорбований тритій. Газ-носіє іонізується під дією потоку частинок від радіоактивного джерела $N_2 \rightarrow N_2^+ + e^-$ і таким чином в комірці створюється стала концентрація електронів, тобто стала сила струму.

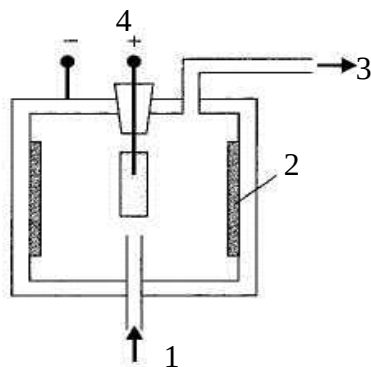
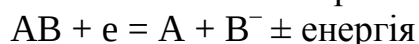


Рис. 4.9. Схема детектора захоплення електронів:

1 – введення газу; 2 – джерело випромінювання; 3 – виведення газу в атмосферу; 4 – електроди

Концентрацію електронів, що утворюються, вимірюють за допомогою системи електродів, подібної до тієї, що використовується в полуменево-іонізаційному детекторі. При попаданні в камеру молекули досліджуваної речовини захоплюють вільні електрони з утворенням стабільних аніонів:



Внаслідок зменшення концентрації електронів струм між електродами зменшується пропорційно концентрації цієї речовини.

Цей детектор селективний до сполук, що містять галогени, фосфор, сірку, також до нітратів, плюмбуму, кисню, металоорганічних сполук. На більшість вуглеводнів він не реагує. Застосовувати як газ-носіє аргон небажано, оскільки його збуджені атоми можуть викликати побічні явища. Межа визначення ЕЗД складає 10^{-14} г/с, лінійний діапазон – 10^2 .

4.6. Рідинна хроматографія

Всі хроматографічні різновиди, в яких рухома фаза – рідка, називаються рідинною хроматографією. Певний час рідинна хроматографія використовувалась лише з препаративною метою, але за останні 30 років вона перетворилася на вискоєфективну рідинну хроматографію (ВЕРХ) і посіла належне місце в аналітичних лабораторіях як зручний метод кількісного аналізу. Цьому сприяли створення нових хроматографічних колонок з щільно упакованими вискодисперсними сорбентами, через які рідина може протікати тільки під тиском, відповідно до цього – удосконалення насосних систем; розробка нових високочутливих детекторів, комп'ютеризація керування хроматографом.

Рідинна хроматографія поділяється залежно від агрегатного стану нерухомої фази на:

- рідинну адсорбційну (розділення речовин відбувається завдяки відмінності в адсорбційній здатності речовин);
- рідинно-розподільну (розділення ґрунтується на різній розчинності речовин у рідких фазах, що не змішуються);
- гель-проникну (розділення відбувається за рахунок різної здатності макромолекул проникати в пори сорбенту).

Залежно від механізму взаємодії сорбент – сорбат рідинна хроматографія буває:

- молекулярна (розподіл молекул між двома фазами);
- іонообмінна (обмін іонів між двома фазами).

Рідинну хроматографію можна виконувати в колонці і на площині (паперова, тонкошарова).

На відмінність від газу-носія, який виконуючи тільки транспортну функцію, майже не сорбується, не взаємодіє з молекулами досліджуваних сполук, рідка рухома фаза – активна речовина, молекули якої можуть сорбуватися на поверхні і взаємодіяти з молекулами досліджуваних сполук за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил. При проходженні крізь колонку молекули визначуваного компонента, що знаходяться в елюенті, повинні витіснити молекули елюенту з поверхні сорбенту.

Селективність в рідинній хроматографії, на відмінність від газової, визначається не одним, а двома чинниками – хімічною природою рухомої і нерухомої фаз.

Рухома фаза. Рухома фаза повинна добре розчиняти компоненти проби; бути хімічно інертною по відношенню до нерухомої фази, компонентів проби і всіх частин хроматографа; мати малу в'язкість; забезпечувати високу чутливість детектора; бути чистою; екобезпечною.

Зазвичай елюент – це суміш 2-3-х розчинників. Щоб ефективно використовувати багатокомпонентний елюент, треба знати хімічні і фізичні властивості як окремих розчинників, так і суміші, яка отримується. Складовими рухомої фази можуть бути такі розчинники як вода, формамід, етанол, диметилсульфоксид, піридин, ацетонітрил, тетрагідрофуран, етилацетат, ацетон, етиленхлорид, хлороформ, етиловий етер, бензол, діізопропіловий етер, тетрахлорид вуглецю, циклогексан, гексан, *n*-пентан тощо.

Як і в газовій хроматографії, вибір розчинника залежить від класу досліджуваних сполук і типу детектора.

Склад рухомої фази під час елюювання може зберігатися сталим (*ізократичне елюювання*) або змінюватися (*градієнтне елюювання*). *Градiєнтне елюювання* – це змішування елюентів у змінній пропорції. Градієнтне елюювання застосовують у випадку розділення суміші речовин з широким діапазоном полярності.

Основною хроматографічною характеристикою розчинника є його *елююча сила* (ϵ^0) або здатність десорбувати речовини з адсорбенту. *Елююча сила* розчинника показує, у скільки разів енергія сорбції даного елюенту більша за енергію сорбції елюенту взятого за стандарт, наприклад *n*-пентану. За визначенням, елююча сила *n*-пентану дорівнює 0 (для десорбції з полярних адсорбентів). Елююча сила елюенту залежить від природи функціональних груп речовин, полярності, діелектричної сталої розчинників.

На основі зіставлення елюючої сили складені так звані елюотропні ряди елюентів (табл. 4.4). Користуючись значенням ϵ^0 , можна прогнозувати приблизний склад рухомої фази.

Таблиця 4.4. Елюотропний ряд та елююча сила деяких розчинників (елюентів)

Елюент	Елююча сила*	Діелектрична стала	Зростання елюючої сили при елююванні з адсорбентів	
			полярних	неполярних
Вода	Дуже велика	80,4	↑	↓
Формамід	Велика	110		
Метанол	0,95	33,6		
Етанол	0,88	25,8		
Диметилсульфоксид	0,75	48,9		
Ацетонітрил	0,65	37,5		
Тетрагідрофуран	0,62	7,58		
Ацетон	0,56	21,4		
Етиленхлорид	0,49	10,7		
Бензол	0,32	2,3		
Діізопропіловий етер	0,28	3,8		
Тетрахлорид вуглецю	0,18	2,2		
Гексан	0,00	1,88		
n-Пентан	0,00	1,84		

*Виражено у відносних одиницях при десорбції з Al_2O_3 .

Елюенти поділяють на сильні й слабкі. Чим сильніший елюент, тим краще він десорбує, тим менші значення часу утримування мають досліджувані речовини.

Рідинний хроматограф. На рис. 4.10 представлена схема хроматографа для ВЕРХ.

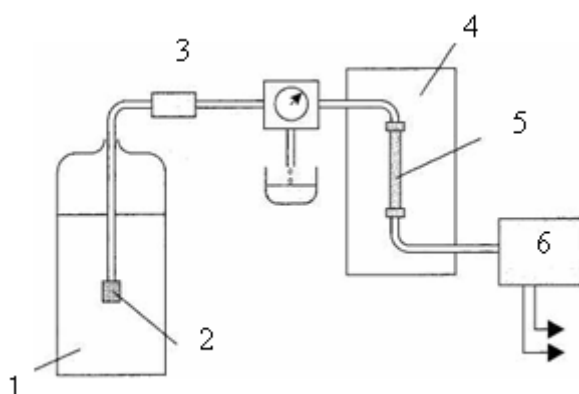


Рис. 4.10. Принципова схема рідинного хроматографа для ВЕРХ:
1 – рухома фаза; 2 – фільтр; 3 – насос; 4 – термостат; 5 – колонка; 6 – детектор

Елюенти з резервуарів 1, проходячи крізь вхідний фільтр 2 і дегазатор, подаються в колонку за допомогою насоса 3. Проба вводиться в інжектор, звідки вимивається рухомою фазою і потрапляє в колонку 5. Колонка знаходиться в термостаті колонок 4. Розділені речовини з потоком елюенту потрапляють у детектор 6. Елюент зливається в резервуар. Всі блоки керуються комп'ютером.

Елюенти зберігаються у спеціальних резервуарах. Вхідний фільтр очищує елюенти від мікрочасточок, які можуть забруднити насос і колонку. В дегазаторі розчинники очищують від газів (повітря), які можуть накопичуватися в колонці і детекторі у вигляді бульбашок і заважати роботі. Дуже шкідливими є бульбашки кисню, який поглинає в УФ ділянці спектра і є електрохімічно активним. Дегазатором може бути УФ-баня, вакуумна система.

Рухому фазу прокачує крізь колонку насос, що складається з корпусу і плунжера. Корпус виготовляють з неіржавіючої сталі, плунжер найчастіше із сапфіру. В корпусі є невелика порожнина. Переміщення плунжера в порожнину і назад призводить до подачі в колонку елюенту. Сучасні насосні системи є двохплунжерними. В цьому разі не виникає пульсацій потоку.

Хроматографічні колонки. Класифікація колонок за способом заповнення і призначенням така сама, як і газовій хроматографії. Відрізняються тільки параметри: капілярні – довжина від 25 см, внутрішній діаметр 1 – 0,25 мм, ефективність понад 250 000 тарілок, аналітичні набивні – довжина 3 – 30 см, внутрішній діаметр 2 – 5 мм, ефективність понад 100 000 тарілок, препаративні набивні – довжина 10 – 100 см, внутрішній діаметр 5 – 25 мм, ефективність менш як 5000 тарілок.

Швидкість подачі елюенту залежить від розмірів насоса. Мікронасоси створюють швидкість 1–500 мкл/хв, аналітичні – 0,1–10 мл/хв, препаративні – понад 5 мл/хв.

Пробу можна вводити шприцом або за допомогою автосамплера. За допомогою шприца проба вводиться в “петлю” (трубка відомого об'єму) проколюванням еластичної мембрани, звідки вона вимивається рухомою фазою в колонку.

При використанні мікроколонок об'єм проби становить 1-5 мкл.

Детектори. На теперішній час запропоновано більше 20 типів детекторів для рідинної хроматографії. Їх можна поділити на такі групи: спектрофотометричні (спектрофотометричний детектор (СМД) з фіксованою довжиною хвилі або з матрицею діодів, флуориметричний (ФД), рефрактометричний (РД), атомно-абсорбційний (ААД)), електрохімічні (полярографічний (ПД), кондуктометричний (КД), детектор електропровідності (ДЕ)), мас-селективний (МС)).

Рефрактометричний детектор. Принцип дії рефрактометричного детектора з відхиленням променя полягає в тому, що світло на межі скла, з

якого виготовлена проточна кювета, і рідини в кюветі відхиляється за рахунок заломлення. Ступінь цього відхилення залежить від коефіцієнта заломлення n розчину і тангенса внутрішнього кута α кювети. Детектор містить дві кювети: робочу і порівняння. Через робочу проходить елюат. Кювету порівняння врівноважують з рухомою фазою до початку аналізу. Випромінювання від джерела проходить крізь робочу кювету, потім крізь кювету порівняння. У кюветі порівняння знаходиться рухома фаза. Коли крізь робочу кювету проходить рухома фаза, промінь на виході не відхиляється. Коли крізь робочу кювету проходить елюат, промінь відхиляється на кут φ . Інтенсивність опромінення фотоелемента змінюється. Зміна сигналу детектора витікає з закону Снеля: $\varphi = (n_1 - n_2)tg\alpha$, де n_1 і n_2 – показники заломлення рідини, відповідно у робочій і кюветі порівняння, α – внутрішній кут кювети.

При роботі з рефрактометричним детектором важливо враховувати, що показник заломлення сильно залежить від температури. Треба ретельно термостатувати детектор. Не можна користуватися детектором в градієнтному режимі. Перевагою є те, що детектор недорогий і універсальний.

Межа виявлення становить 10 нг/мл. Діапазон лінійності – 10^4 .

Спектрофотометричний детектор. Принцип дії СФД полягає у вимірюванні оптичної густини елюату ($A = \lg I_0/I$) порівняно з оптичною густиною елюенту. Основна залежність описується законом Бугера-Ламберта-Бера $A = \varepsilon \cdot l \cdot C$, де A – оптична густина; ε – молярний коефіцієнт поглинання; l – товщина кювети, см; C – концентрація речовини в кюветі, моль/л. Чутливість СМД тим більша, чим більший молярний коефіцієнт світлопоглинання (ε) компонентів, а елюент не поглинає в УФ або видимій ділянці спектра. Об'єм проточної кювети цього детектора менше 10 мкл.

Існують дві основні конструкції СФД: з фіксованою довжиною хвилі і діодно-матричний.

Джерелом випромінювання в обох конструкціях є високоінтенсивна дейтерієва лампа для УФ-діапазона і вольфрамова лампа розжарювання для видимого діапазону. Далі в детекторі з фіксованою довжиною хвилі розташовується монохроматор, який пропускає на кювету випромінювання тільки певної довжини хвилі. Перед кюветою і після неї розташовуються фокусувальні лінзи, щоб якомога більша частина випромінювання проходила через кювету. Далі послаблене випромінювання потрапляє на фотодіод.

Спочатку вимірюють фоновий сигнал, пропускаючи через кювету елюент. Як тільки через кювету проходить елюат з компонентом суміші, інтенсивність випромінювання, яке пройшло через кювету, зменшується.

Принцип дії діодно-матричного детектора такий самий, за виключенням того, що монохроматор не використовується. Випромінювання, що пройшло через кювету розгортається у спектр по

довжинам хвиль за допомогою дифракційної решітки. Вздовж дуги спектру розташовані фотодіоди певної ширини. Кожний з діодів приймає сигнал з певної ділянки спектру поглинання.

Перевага СМД з фіксованою довжиною хвилі полягає у простоті обладнання, низькій вартості. Діодно-матричний детектор коштує більше, але дозволяє не тільки визначити вміст речовини, але й будувати спектр поглинання для ідентифікації речовини.

Межа виявлення складає 1 нг/мл.

Флуориметричний детектор. В процесі флуоресценції молекула поглинає УФ випромінювання, збуджується, після чого відбувається релаксація і випромінювання на більшій, специфічній для даної молекули, довжині хвилі у видимій області. Це світіння і сприймає світлочутливий елемент детектора.

Детектор селективний і високочутливий. При роботі з детектором треба строго контролювати рН і склад рухомої фази, підбирати такі елюенти, які не гасять флуоресценцію. Також треба ретельно термостатувати кювету. Межа виявлення складає 1 пг/мл.

Кондуктометричний детектор. Застосовується в іонній хроматографії для вимірювання провідності розчинів, яка пропорційна концентрації іонів в розчині, їх рухливості. Межа виявлення дорівнює $n \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

4.7. Ситова (гель-проникаюча, молекулярно-ситова, ексклюзійна) хроматографія

Цей вид хроматографії є різновидом рідинної хроматографії, в якій розділення компонентів суміші ґрунтується на розподілі молекул відповідно їх розмірам між розчинником, який знаходиться в порах сорбенту, і тим самим розчинником, який тече між його гранулами. Отже, на відміну від усіх інших методів хроматографічного аналізу в гель-хроматографії нерухомою і рухомою фазами є одна й та сама речовина – розчинник.

У процесі розділення невеликі за розміром молекули дифундують у сорбент, у порах якого знаходиться рідка нерухома фаза, а великі молекули, розмір яких перевищує діаметр пор (каналів) сорбенту, не проникають у нього і вимиваються з колонки рухомою фазою. Чим менший розмір молекул, тим глибше вони дифундують у пори, тим пізніше вимиваються з колонки. Таким чином, чим більший розмір молекул, тим менший час утримування вони мають.

Хроматографію, яка ґрунтується на розподілі молекул відповідно до їх розмірів, у літературі називають по-різному: *молекулярно-ситовою*, якщо для розділення молекул використовують цеоліти, які інакше

називають молекулярними ситами; *гель-проникною*, якщо для розділення застосовують полімерні сорбенти, які набухають в органічних розчинниках (полістирол), або *гель-фільтраційною*, у випадку використання сорбентів, які набухають у воді (сефадекс).

У гель-хроматографії як носії використовують: м'які гелі – органічні полімери, такі як целюлоза, полістирол, полідекстран, агароза, поліакриламід, які сильно набухають і мають високу ємність за розчинником; жорсткі гелі, такі як силікагель, скло, які мало або зовсім не набухають і мають фіксований розмір пор.

Для розділення речовин із водних розчинів зазвичай використовують гідрофільні гелі на основі декстрину - поліатомного спирту, який складається із залишків глюкози. Декстрини, зшиті нитками епіхлоргідрину, підготовлені для хроматографії мають фірмову назву – сефадекси. Розділення з органічних розчинників проводять на гідрофобних полістиролах, що мають різний ступінь зшивання (стирогель, поргель тощо).

Гель-хроматографію застосовують для відокремлення дуже великих молекул, розміри яких значно більші за розміри пор сорбенту, від малих молекул (іонів), які вільно проникають у фазу сорбенту. Такий процес відбувається, наприклад, при знесоленні білків та інших природних високомолекулярних сполук або при очищенні гемоглобіну від кухонної солі (див. рис. 4.11) тощо.

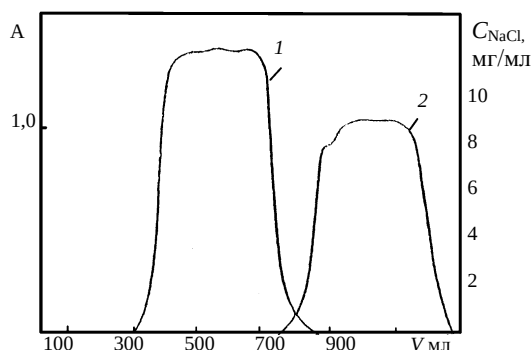


Рис. 4.11. Очищення гемоглобіну (1) від кухонної солі (2) на сефадексі G-25.
Колонка – 4 мм×85 см. Елюент – вода (240 мл/год).
А – оптична густина елюенту при 280 нм

Також цей різновид хроматографії використовують для розділення комплексних сполук металів, зокрема тих, що утворюються в природних водах з органічними лігандами різної молекулярної маси, і для визначення молекулярних мас органічних сполук, полімерів синтетичного і природного походження і комплексів металів з високомолекулярними органічними лігандами. Для цього потрібно підібрати сорбент із розмірами пор, близькими до розмірів молекул речовин, молекулярну масу яких

визначають, і попередньо проградувати хроматографічну колонку з використанням відомих (стандартних) сполук, близьких за будовою до визначуваних. Ця вимога зумовлена тим, що швидкість дифузії молекул із зовнішнього розчину у внутрішній і назад залежить не стільки від їх молекулярної маси, скільки від розміру та структури, а також від здатності до сольватації (гідратації) молекулами розчинника (води).

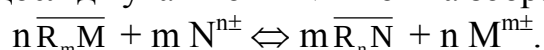
Для детектування сполук у гель-хроматографії можна використовувати спектрофотометричний і рефрактометричний детектори. Частіше застосовують рефрактометричний детектор, оскільки він є універсальним і витримує високі температури, необхідні для аналізу високомолекулярних важкорозчинних полімерів.

4.8. Іонообмінна, іонна хроматографія

Принцип методу. В основі іонообмінної хроматографії лежить динамічний процес обміну іонів, які знаходяться у фазі сорбенту, на досліджувані іони з розчину.

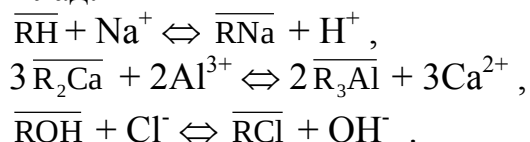
Сорбенти, які можуть обмінювати свої рухомі іони, називають *іонообмінними* сорбентами або *іонітами*. Частину матриці іоніту, що несе один позитивний або негативний заряд, позначають літерою R. Ці заряди на сорбенті компенсовані протиіонами, наприклад, іонами H^+ (RH) або OH^- (ROH), або іншими катіонами чи аніонами. У першому випадку маємо катіонообмінний сорбент (катіоніт), а в другому – аніонообмінний сорбент (аніоніт).

У загальному вигляді обмін рухомих іонів, якими заряджений сорбент $M^{m\pm}$ на досліджувані іони $N^{n\pm}$ можна зобразити такою рівновагою



Стан іонообмінної рівноваги залежить від сорбційної здатності іонів $M^{m\pm}$ і $N^{n\pm}$, також від їх концентрації в розчині та у фазі іонообмінного сорбенту. Тому рівновага може бути зсунута вправо або вліво зміною концентрації іонів $M^{m\pm}$ та $N^{n\pm}$ у розчині або у фазі сорбенту. При цьому концентрацію іонів у розчині виражають у моль-екв/л, а у фазі сорбенту – у ммоль-екв/г або в моль-екв/кг.

Обмін іонів є зворотним процесом і відбувається в еквівалентних співвідношеннях, наприклад:



За хімізмом сорбції методи іонообмінної хроматографії відрізняються від методів, які ґрунтуються на розподілі молекул. Проте загальні закономірності просування хроматографічних зон іонів, так само

як і молекул, крізь шар сорбенту можна описати за допомогою теорії теоретичних тарілок та дифузійної теорії.

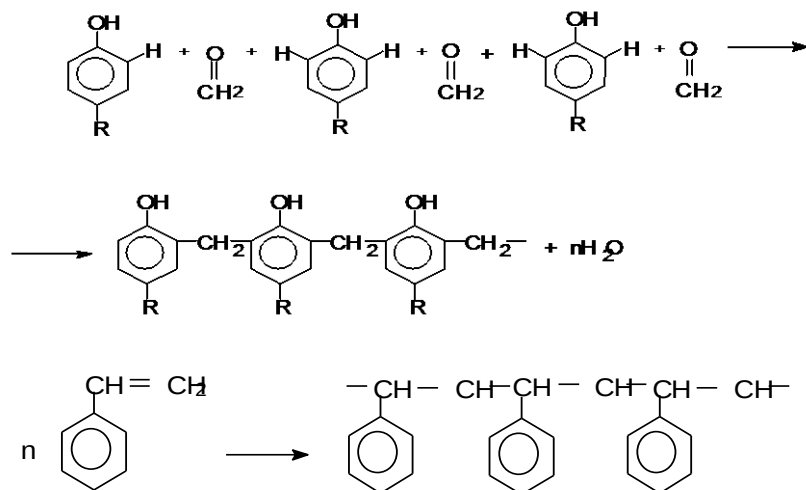
Іонообмінні сорбенти. Будь який іоніт можна розглядати як матеріал, що складається з матриці, яка не бере безпосередньої участі в іонному обміні, та *іоногенних груп*, які містять рухомі іони, здатні до обміну.

За структурою матриці розрізняють неорганічні та органічні іоніти. Приклади *природних неорганічних* іонітів: алюмосилікати (анальцит $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, фозатит $\text{Ca}, \text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, каолінит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot (\text{OH})_4$); силікати (серпентиніт $\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{OH})_8$, тремоліт $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_9\text{O}_{22}] \cdot (\text{OH})_2$).

Серед *синтетичних* неорганічних іонообмінних сорбентів використовуються модифіковані силікагелі, штучний алюмосилікат пермутит, оксид алюмінію, цирконілфосфат, малорозчинні солі гетерополікислот, фосфати й амфотерні гідроксиди багатовалентних металів (стануму, цирконію, титану, ніобію, вольфраму).

До органічних іонообмінних сорбентів відносяться синтетичні високомолекулярні органічні сполуки – *іонообмінні смоли*, до складу яких входять іонообмінні (іоногенні) групи, а також целюлозоіоніти – продукти хімічно модифікованих целюлозних порошків та волокнистих целюлоз.

Для синтезу високомолекулярних сполук використовують реакції поліконденсації або полімеризації органічних сполук. Наприклад, поліконденсацією паразаміщеного фенолу з формальдегідом або полімеризацією стиrolу отримують високомолекулярні лінійні полімери:



Лінійні полімери "зшивають" за допомогою певного реагенту, наприклад, дивінілбензолу у випадку лінійних макромолекул полістиролу, і таким чином отримують матрицю з сітчастою структурою. Змінюючи кількість "зшивного" реагенту можна отримати матриці з різною жорсткістю їх структури. Чим менш "жорсткою" є матриця, тим більше набухає іоніт при контакті з розчинником, молекули якого проникають

усередину іоніту й забезпечують можливість іонного обміну в усьому його об'ємі. Зі зменшенням жорсткості матриці іоніту прискорюється кінетика іонного обміну. Таким чином органічний іоніт здатний поглинати розчинник і збільшувати свій об'єм порівняно з сухим станом.

За природою іоногенних груп іоніти поділяють на катіоніти та аніоніти. Бувають ще біфункціональні іоніти, які містять іоногенні групи обох типів.

Катіонообмінники (катіоніти) – матеріали, на яких відбувається обмін катіонів. Катіоніти містять в своїй структурі такі катіонні іоногенні групи: сульфо- ($-\text{SO}_3\text{H}$), карбоксильна ($-\text{COOH}$), гідрильна ($-\text{OH}$), фосфатна ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), сульфідна ($-\text{SH}$).

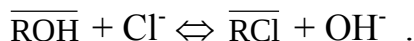
Хімічні формули катіонітів схематично записують таким чином: RH – катіоніт в H^+ -формі, RNa – катіоніт в Na^+ -формі. Реакцію іонного обміну можна подати таким чином:



Аніонообмінники (аніоніти) здатні до обміну аніонів. Вони містять в своїй структурі аніоногенні групи: первинні ($-\text{NH}_3^+$), вторинні ($=\text{NH}_2^+$), третинні аміни ($\equiv\text{NH}^+$) та амонійну четвертинну основу або сіль.

Їх хімічні формули схематично можуть бути зображені як ROH , RCl .

Аніонообмінну реакцію можна записати таким чином:



Важливою характеристикою іоніту є його *обмінна ємність* – максимальна кількість іонів, яку може зв'язати 1 г іонообмінника.

Хроматографічна колонка для класичної іонообмінної хроматографії являє собою скляну трубку типа бюретки довжиною 30 см з внутрішнім діаметром 10-20 мм. У нижній частині трубки на відстані 0,5 см від нижнього звуження, розміщується пористий скляний фільтр або тампон з вати. Колонка заповнюється іонітом не більше, ніж на $2/3$ її висоти. Діаметр зерен сорбенту складає 100-200 мкм. На таких колонках виконується неефективна хроматографія.

Для селективного елюювання поглинених іонів можна використовувати воду, буферні розчини, розчини мінеральних і органічних кислот (фенол, лимонна, молочна, винна, щавлева, ЕДТА).

Селективність іонного обміну. Селективність сорбції іонів зумовлена їх властивостями та властивостями іонообмінного сорбенту. На селективність сорбції іонів впливають:

- електростатична взаємодія між іонами та іоногенними групами іонітів;
- енергія гідратації іонів у розчині та у фазі іоніту та вплив гідратації іонів на структуру води у зовнішньому розчині та у фазі іоніту;
- утворення донорно-акцепторного зв'язку між іонами, які сорбуються, та іоногенними або іншими групами іоніту;

- здатність до набухання і розміри пор іонообмінного сорбенту.

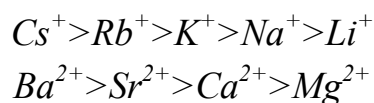
При іонному обміні на іонітах, які не виявляють комплексоутворювальних властивостей, відбувається тільки електростатичне притягання іонів до іоногенних груп. Електростатична взаємодія тим сильніша, чим більша величина заряду та чим менший радіус гідратованого іону, тобто чим більша "густина" заряду іону. Тому можна очікувати більш селективну сорбцію багатозарядних гідратованих іонів, якщо їх радіуси близькі, і більш селективну сорбцію рівнозарядних гідратованих іонів з меншим радіусом.

У фазі іоніту структура води порушується і є менш упорядкованою, ніж у зовнішньому розчині. Тому в зовнішньому розчині умови для гідратації кращі, ніж у фазі іоніту. Внаслідок цього іони з меншим кристалохімічним радіусом краще гідратуються, майже не порушують структуру води і затримуються переважно у розчині. Великі гідрофобні іони мало здатні до гідратації, порушують структуру води й тому витісняються з розчину у фазу іоніту, тобто сорбуються більш вибірково.

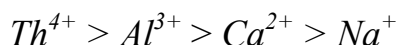
Комплексоутворення в розчині змінює знак і величину заряду іону, його радіус і здатність до гідратації і тому значно впливає на селективність сорбції.

Здатність до набухання іоніту також впливає на селективність сорбції іонів. Іоногенні групи іонітів, які слабо набухають, є недоступними для іонів з великим радіусом, що призводить до "ситового" ефекту. Якщо іоніт добре набухає, то його іоногенні групи доступні як для великих, так і для малих іонів. Оскільки в такому разі різниця в концентрації та структурі води у фазі іоніту та в зовнішньому розчині зменшується, це призводить до зменшення селективності поглинання іонів.

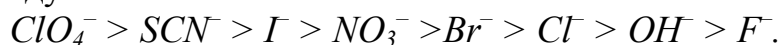
Експериментально встановлено ряди спорідненості іонів по відношенню до іонообмінників. Так, при низьких концентраціях розчинів на сильнокислотних катіонітах ряди селективності іонного обміну одно- і двохзарядних катіонів мають такий вигляд:



Для іонів з різними зарядами здатність до сорбції збільшується із збільшенням заряду:



Ряди спорідненості встановлено і для аніонообмінників. Наприклад, для сильноосновного аніонообмінника здатність аніонів до сорбції збільшується в ряду:



Кількісні характеристики іонного обміну. Величину сорбції іонів $N^{\pm}$ можна кількісно описати за допомогою коефіцієнту розподілу, який є

відношенням загальної кількості іонів у фазі іоніту $\bar{C}_N$ (ммоль/г) до їх загальної концентрації у розчині C_N (моль/л) у стані рівноваги:

$$D = \frac{\bar{C}_N}{C_N} = \frac{(C_o - C_N)V}{m}. \quad (4.21)$$

У цьому рівнянні V – об'єм розчину (мл), m – маса сорбенту (г), C_o – початкова концентрація іону (ммоль/л).

На відміну від молекулярної хроматографії, в якій наявність сторонніх молекул практично не впливає на міжфазовий розподіл досліджуваних речовин, тобто на величини D , в іонообмінній хроматографії величина D досліджуваного іона $N^{\pm}$ залежить від концентрації та властивостей протиіона $M^{\pm}$. Тому D визначають за певної сталої концентрації протиіона $M^{\pm}$. Потрібно також підтримувати певну концентрацію інших іонів (рН, іони ліганду тощо), які впливають на знак та величину заряду досліджуваних іонів.

Відносну селективність сорбції іонів N_1 і N_2 виражають через коефіцієнт селективності:

$$\alpha = \frac{D_{(N_1)}}{D_{(N_2)}} \quad (4.22),$$

де $D_{(N_1)} > D_{(N_2)}$. Величина α залежить від умов визначення відповідних коефіцієнтів розподілу. При $\alpha \approx 1$ розділення іонів N_1 та N_2 є неможливим, а при $\alpha > 1$ – можливим.

Іонна хроматографія

Класична іонообмінна хроматографія – це метод розділення та аналізу іонних сполук, в якому використовуються сорбенти високої ємності (2-5 ммоль-екв/г). Для елюювання досліджуваних речовин з такого сорбенту необхідні великі об'єми елюенту високої концентрації. У класичній іонообмінній хроматографії, як і в класичній рідинній молекулярній хроматографії використовуються колонки з великим внутрішнім діаметром 10-20 мм, довжиною 10-50 см, великим діаметром зерна сорбенту 100-200 мкм. Елюент через колонку рухається при атмосферному тиску. Як у випадку молекулярної хроматографії, так і при розділенні іонів більш ефективним є розділення способом високоефективної хроматографії із застосуванням спеціальних хроматографів, які можуть працювати при різних швидкостях потоку рухомої фази під великим тиском.

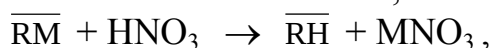
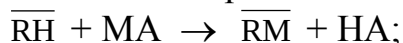
Розвиток високоефективної іоннообмінної хроматографії розпочався у 1975 році, коли був розроблений універсальний детектор для реєстрації іонних сполук і запропонований двоколонковий варіант іонної хроматографії. У 1979 році запропонували одноколонковий варіант іонної хроматографії.

Іонна хроматографія – це високоефективна іонообмінна хроматографія, в якій розділення проводять на мікроколонках, заповнених щільно упакованим сорбентом з малим діаметром зерна 5-50 мкм, з кондуктометричним детектуванням. Таке детектування можливе тільки при низькій фоновій електропровідності.

В основі двоколонкового варіанту методу лежить елюентне іонообмінне розділення катіонів або аніонів на розділяючій колонці, заповненій іонообмінником з низькою ємністю; приглушення фонового сигналу елюенту в компенсаційній колонці, заповненій іонообмінником з високою ємністю; кондуктометричне детектування іонів після розділення.

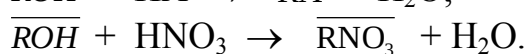
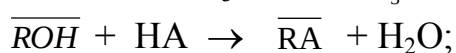
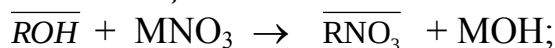
При розділенні катіонів як елюент використовують розбавлені розчини мінеральних кислот, наприклад, 0,001 М НСІ.

Розділяюча колонка заповнюється катіонітом малої ємності. На ній відбуваються такі процеси:



в даному прикладі МА – досліджувана речовина (М – будь-який однозарядний катіон; А – будь-який однозарядний аніон), ННО₃ - елюент.

Компенсаційна колонка:



В результаті елюент перетворюється у воду (слабкий електроліт), а іони М⁺, що розділяються, детектуються кондуктометричним методом у вигляді гідроксидів (сильні електроліти).

На рис. 4.12 представлена хроматограма розділення мікрокількостей однозарядних катіонів методом іонної хроматографії.

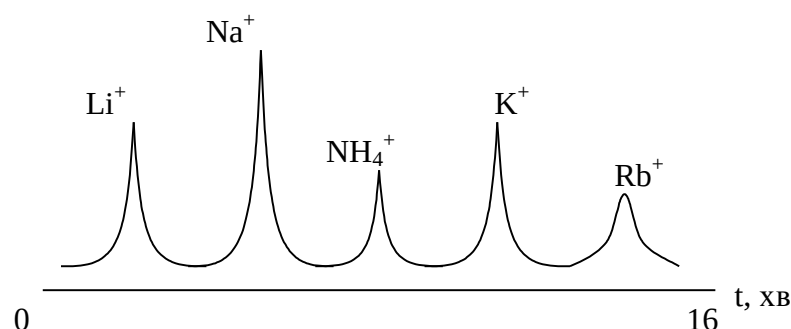
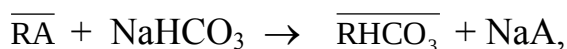
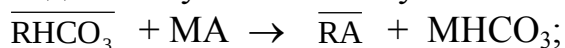


Рис. 4.12. Хроматограма суміші однозарядних катіонів

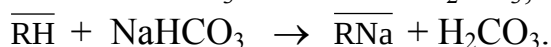
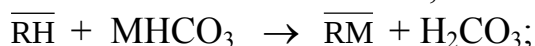
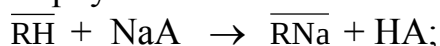
Тепер розглянемо, як відбувається розділення аніонів. Елюент - розбавлений (0,001 М) розчин гідрокарбонату натрію. Розділяюча колонка заповнюється аніонітом в НСО₃⁻-формі. На розділяючій колонці досліджувані аніони сорбуються, потім елюються гідрокарбонатом натрію,

внаслідок чого відбувається їх розділення, а сорбент в колонці в процесі елюювання регенерується і після розділення залишається в HCO_3^- -формі готовий для наступного аналізу:



в даному прикладі МА – досліджувана речовина, NaHCO_3 – елюент.

У компенсаційну колонку потрапляють розділені аніони (у вигляді солей), катіони (у вигляді гідрокарбонатів) і елюент, який безперервно подається в колонки. Компенсаційна колонка заповнюється катіонітом, на якому сорбуються катіони елюенту і катіони досліджуваної речовини:



З другої колонки витікає розчин слабкої кислоти (H_2CO_3) з малою електропровідністю, в якому присутні аніони, які детектуються як сильні кислоти.

Іонна хроматографія стала незамінним методом швидкого і багатокомпонентного аналізу вод, зокрема такі аніони, як SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- , AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} , SeO_4^{2-} , аніони органічних кислот можна визначати одночасно за 10-15 хвилин. Двоколонкова іонна хроматографія придатна для аналізу вод із вмістом іонів 1 – 500 мкг/мл. Це поверхневі води, атмосферні опади. Якщо вміст речовин <1 мкг/мл, потрібно проводити попереднє концентрування. Якщо вміст речовин >500 мкг/мл, воду попередньо треба розбавити. Це морські води, технологічні розчини.

Високоєфективна рідинна хроматографія – універсальний метод, що дозволяє автоматично розділяти і визначати складні суміші органічних та неорганічних речовин, який відрізняє експресність і висока чутливість. Деякі приклади використання рідинної хроматографії узагальнені в табл. 4.5.

Таблиця 4.5. Застосування різних видів ВЕРХ для розділення органічних сполук

Метод хроматографії	Сполуки	Сорбент	Рухома фаза
Адсорбційна	Вуглеводні, що забруднюють атмосферу	Al_2O_3	циклогексан
	Поліциклічні ароматичні вуглеводні	Al_2O_3	н-пентан, діетиловий ефір
Розподільна	Пестициди (ДДТ та ін.)	Силікагель- C_{18}	Вода

	Стероїди	Порагелъ	Метанол- вода (7:3)
Іонообмінна	Амінокислоти	Кат іонообмін- ник	Цитрат натрію pH=3-5
	Наркотичні і болезаспокійливі засоби	Аніонообмін- ник	Буфер pH=9

4.9. Площинна хроматографія

До площинної хроматографії відносяться паперова і тонкошарова хроматографія. У цьому методі речовини просуваються уздовж шару сорбенту під дією капілярних сил.

У паперовій хроматографії папір виступає носієм нерухомої фази. Наприклад, повітряно-сухий фільтрувальний папір містить до 20% вологи. Тобто нерухомою фазою є вода. У тонкошаровій хроматографії нерухома фазу (ті ж самі сорбенти, що і в колонковій хроматографії) наносять на пластинку тонким шаром. Пластинка може бути виготовлена зі скла або з алюмінієвої фольги.

Для проведення хроматографічного розділення пробу мікропіпеткою наносять на відстані 1-2 см від краю пластинки (стартову лінію). Переносять паперову смужку або пластинку в камеру для хроматографування, в якій знаходиться розчинник (рухома фаза) (див. рис. 4.13). Об'єм проби становить 0,5–3,0 мкл. Кінець паперової смуги або пластинки з сорбентом занурюють у розчин так, щоб лінія старту була вище за рівень рідини.

Камера для хроматографування – це посудина з інертного прозорого матеріалу з щільно припасованою кришкою. Для насичення атмосфери паром рухомої фази стінки камери вистилають фільтрувальним папером, наливають рухома фазу, закривають кришкою і витримують протягом 1 год при 20–25°C. Під час хроматографування компоненти суміші пересуваються на різну відстань від лінії старту, залежно від їх сорбційної здатності на даному сорбенті та розчинності в рухомій фазі. Пластинку виймають, сушать і виявляють плями.

Компоненти, що розділяються, на пластинці або на смужці паперу утворюють окремі зони (плями), як це показано на рис. 4.13:

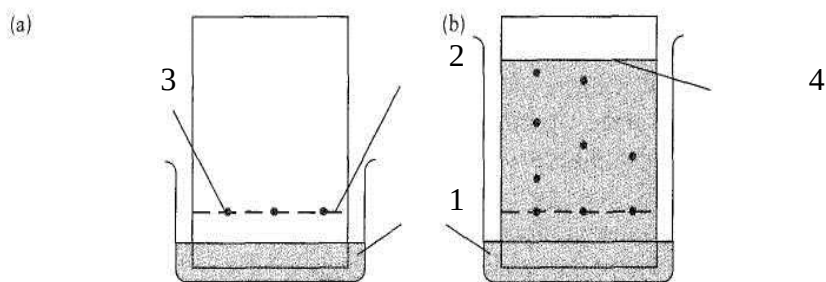


Рис. 4.13. Схема площинної хроматографії:

а) на лінію старту нанесені розчини індивідуальних речовин, відповідних передбачуваним компонентам суміші («свідки»), а також розчин досліджуваної суміші; б) отримана хроматограма.

1 – рухома фаза; 2 – проведена олівцем лінія старту; 3 – аналізований розчин і розчини «свідків», які наносять на лінію старту; 4 – фронт розчинника

У площинній хроматографії *хроматограмою* називають наочне зображення результатів розділення компонентів.

Положення зон (плям) на хроматограмі характеризує **коефіцієнт рухомості R_f** :

$$R_f = \frac{l}{L},$$

де l – відстань, яку пройшла зона речовини; L – відстань, яку пройшла рухома фаза (розчинник).

Величина R_f залежить від природи нерухокої фази, природи розчинника, способу нанесення проби. Чим більше відмінність у величинах R_f речовин, що розділяються, тим краще їх розділення. Величина R_f змінюється від 0 до 1. Коефіцієнт рухомості використовується для ідентифікації речовин.

Вважається, що повне розділення двох речовин методом площинної хроматографії відбулося, якщо $R_{f_1} - R_{f_2} = \Delta R_f \geq 0,05$ для паперової і $\Delta R_f \geq 0,1$ для тонкошарової хроматографії.

Однак за умови дисоціації комплексів металів або неорганічних полііонів на хроматограмах отримують розмиті зони або круглі плями значних розмірів, які можуть перекриватися. Відстань l , яку проходить компонент, адекватна ширині хроматографічного піка w (рис. 4.2), тому об'єктивнішим показником повноти розділення є критерій розділення R_s :

$$R_s = \frac{2\Delta l_{2,1}}{w_1 + w_2}. \quad (4.23)$$

Оскільки якісною характеристикою кожної речовини є не довжина пробігу l , а коефіцієнт рухомості R_f , то зручніше виражати критерій розділення R_s через відносні величини R_f :

$$R_s = \frac{2(R_{f2} - R_{f1})}{(R_{f1\max} - R_{f1\min}) + (R_{f2\max} - R_{f2\min})} = \frac{2\Delta R_f}{\Delta_1 + \Delta_2}, \quad (4.24)$$

де $\Delta_i = (R_{f\max} - R_{f\min})$.

Величини R_f на відміну від l , не залежать від тривалості хроматографування.

За технікою виконання аналізу розрізняють такі різновиди площинної хроматографії: *одновимірна, двовимірна, висхідна, низхідна, кругова*.

Ефективність розділення багатокомпонентних сумішей можна підвищити, скориставшись методом *двовимірної висхідної хроматографії*. Суть методу полягає в тому, що спочатку отримують звичайну одновимірну хроматограму на квадратному аркуші паперу або на квадратній тонкошаровій пластинці за допомогою рухомої фази певного складу. Потім папір (пластину) повертають на 90° і проводять подальше розділення, інколи використовуючи інший розчинник.

Якісний та кількісний аналіз у тонкошаровій хроматографії. Забарвлені сполуки детектують візуально за їх положенням на пластинці. Речовини, здатні до флуоресценції, детектують як плями, що світяться на темному тлі при опроміненні УФ-випромінюванням.

Випускаються пластинки, які містять флуоресцентні індикатори. На них можна визначати наявність на хроматограмі безбарвних речовин, які поглинають УФ-випромінювання при 254 нм. Як флуоресцентні індикатори до сорбенту додають силікат цинку, активований манганом, сульфід цинку/кадмію, вольфрамати лужноземельних металів. При ультрафіолетовому опроміненні останні світяться блідо-блакитним світлом, в той час як цинкові сполуки – жовто-зеленим. Органічні індикатори пірен, морин, флуоресцеїн збуджуються при 366 нм. При опроміненні сорбенту індикатори світяться, а речовини поглинають випромінювання й ідентифікуються у вигляді темних плям. Так можна визначати ароматичні сполуки і сполуки зі спряженими подвійними зв'язками.

Хроматограми незабарвлених речовин проявляють відповідними реагентами, як правило, груповими. По характерному забарвленню кольорових зон, що утворюються, роблять висновок про склад аналізованої проби. Приклади в табл. 4.6.

Таблиця 4.6. Приклади проявників

Клас сполук	Реагент	Забарвлення плям
Кислоти Альдегіди Феноли	Бромкрезоловий синій Динітрофенілгідразин FeCl_3	Зелене Від жовтого до червоного Червоно-фіолетове

Найчастіше ТШХ використовують у хімічному синтезі та фармацевтиці для підтвердження ідентичності речовин. Для цього на одну пластинку наносять поряд пробу досліджуваної речовини й еталона. Основну пляму на хроматограмі досліджуваного розчину, порівнюють візуально з відповідною плямою на хроматограмі розчину еталона за забарвленням (кольором флуоресценції), розміром і R_f обох плям.

Проводити напівкількісне визначення можна *візуально*, порівнянням забарвлення плями зі стандартною шкалою. Візуально можна виявити близько 1 – 10 мг речовини з відтворюваністю 10–30 %.

Для кількісного вимірювання готують і наносять на пластинку не менше трьох розчинів порівняння, концентрації яких охоплюють очікуване значення концентрації у досліджуваному розчині.

Кількісний аналіз можна провести таким чином: вирізати пляму досліджуваної речовини, десорбувати її і отриманий розчин аналізувати будь-яким методом.

За допомогою спектрофотометра можна вимірювати спектри відбивання, пропускання і флуоресценції речовини безпосередньо на пластинці. Вимірюють різницю між інтенсивністю світла, яке пропустив сорбент, та інтенсивністю світла, що пройшло крізь пляму речовини. Відбивання або пропускання падаючого світла визначають, пересуваючи пластинку або вимірювальний пристрій.

4.10. Надкритична флюїдна хроматографія

В методі надкритичної флюїдної хроматографії рухомою фазою є так звана флюїдна фаза. Цей метод поєднує у собі переваги як рідинної, так і газової хроматографії, і часто є незамінним для вирішування задач, які не можуть бути вирішені ані газовою, ані рідинною хроматографіями (наприклад, аналіз нелетких сполук). Як відомо, для будь-якої сполуки існує деяка критична температури, вище якої вона ні при якому тиску не може перебувати у рідкому стані. Тиск, який відповідає критичній температурі, називають критичним тиском. Сукупність критичних значень температури та тиску зветься критичною точкою. Поблизу критичної точки сполука знаходиться у так званому надкритичному (флюїдному) стані і має властивості, проміжні між властивостями газів і рідин. Наслідком достатньо високої густини флюїдів ($0,2 - 0,5 \text{ г/см}^3$) є висока розчинність у них нелетких речовин з великою молекулярною масою. Наприклад, у CO_2 в надкритичному стані (критична температура – $31,3^\circ\text{C}$; критичний тиск – $7,4 \text{ МПа}$) добре розчиняються нормальні алкани з числом атомів вуглецю від 5 до 40, поліциклічні ароматичні вуглеводні. До флюїдів відносяться також N_2O , NH_3 , метанол, н-бутан, дихлордифторметан та ін. Критичні величини температури та тиску для речовин, що використовують як рухомі фази у надкритичній флюїдній

хроматографії, не досить великі і не виходять за межі звичайних робочих діапазонів для газової і ВЕРХ рідинної хроматографії. Тобто апаратура для цього методу мало відрізняється від газових і рідинних хроматографів і являє собою їх гібрид.

Особливості властивостей надкритичних флюїдів можуть бути використані і для **надкритичної флюїдної екстракції** в процесах пробопідготовки. У промисловості надкритична флюїдна екстракція широко використовується для вилучення кофеїну з кофе та нікотину з тютюну.



1. Лисенко О.М., Набиванець Б.Й. Вступ до хроматографічного аналізу. – Київ: Корвін Прес, 2005. – 187 с.
2. Основы аналитической химии. В 2-х книгах / Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш.шк., 2004. – Кн. 1. – С. 260-348.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 264-286. – Кн. 2. – С. 402-435.
4. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 2. – С. 580-631.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 145-149, 298-299. – Ч. 2. – С. 261-277.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 2. – С. 292-342.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. На чому ґрунтується метод розділення речовин хроматографічними методами?
2. Чим відрізняється хроматографія від інших методів розділення?
3. Класифікація хроматографічних методів.
4. Графічне зображення процесу хроматографування. Параметри хроматограми.
5. Теоретичні основи хроматографічного розділення речовин.
6. Ідентифікація речовин та способи кількісного хроматографічного аналізу.
7. Загальна характеристика рідинної хроматографії.
8. Адсорбційна рідинна хроматографія. Особливості рухомої і нерухомої фаз. Механізм утримання речовин.

9. Рідинна хроматографія. Природа рухомої і нерухомої фаз. Основний процес розділення речовин. Високоєфективна рідинна хроматографія.

10. Охарактеризуйте процес, який лежить в основі іонообмінної, іонної та іон-парної хроматографії. Запишіть схеми процесів, що лежать в основі цих видів хроматографії.

11. Іонообмінники. Їх властивості і кількісні характеристики.

12. Іонна хроматографія, її особливості. та основні напрямки застосування.

13. Високоєфективна рідинна хроматографія.

14. Рідинні хроматографи. Детектори в рідинній хроматографії.

15. Газова хроматографія. Природа рухомої і нерухомої фаз. Види газової хроматографії.

16. Схема газового хроматографа. Детектори в газових хроматографах.

17. Використання газової хроматографії.

18. Назвіть різновиди хроматографії, які входять до площинної хроматографії.

19. Техніка площинної хроматографії, її особливості. Види площинної хроматографії за технікою виконання.

20. Який показник характеризує положення плям на папері або пластинці? Які його значення і при яких значеннях цього показника відбувається повне розділення двох речовин?

21. Як відбувається ідентифікація та кількісне визначення речовин цим методом?

22. На чому ґрунтується розподіл речовин в гель-хроматографії? Напрямки її використання.

Розділ 5

АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕАКЦІЙ В ГОМОГЕННИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

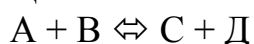
5.1. Ідеальні і реальні системи. Використання констант рівноваги для прогнозування протікання аналітичних реакцій

Система, в якій параметри стану (температура, тиск, об'єм, ентальпія, ентропія) не змінюються в часі, є стаціонарною, термодинамічно рівноважною.

Процес, при якому в кожен момент часу всі параметри зберігають своє значення (тобто система проходить через ряд рівноважних станів), є **рівноважним**.

Рівноважні процеси оборотні. Систему можна повернути в початковий стан через ті ж рівноважні стани без втрат енергії. Очевидно, що такий процес повинен протікати нескінченно поволі і на практиці це не здійснимо. У реальних умовах всі процеси необоротні. Проте у багатьох випадках при розгляді нерівноважних і необоротних процесів можна в першому наближенні вважати їх оборотними (вірніше, квазіоборотними). Коли говорять про необоротність реакції, мають на увазі, що змінити її напрям важко.

Запишемо рівноважний процес:



Константа рівноваги згідно закону діяння мас:

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Для зручності константам різних типів рівноваг дають свої назви і символи:

- для реакцій комплексоутворення – **константа стійкості β** ;
- для рівноваги «твердий електроліт – його насичений розчин» – **добуток розчинності DP** ;
- для рівноваги «твердий неелектроліт – його насичений розчин» – **розчинність S** ;
- для рівноваг в розчинах кислот і основ – **константи дисоціації K** .

Якщо константа рівноваги $\gg 1$, реакція протікає з помітним виходом продуктів; при $K \ll 1$ вихід продуктів малий.

При розгляді законів хімічної рівноваги слід розрізняти **ідеальні** і **реальні** системи. Фундаментальні закони хімії описують поведінку ідеальних систем, зокрема ідеальних розчинів. У таких системах кожен компонент розглядається ізольовано і не зазнає ні електростатичних, ні хімічних взаємодій з боку інших компонентів системи, зокрема розчинника, а сам розчинник вважається суцільним середовищем, що не має структури. На практиці ідеальні системи не зустрічаються. До них наближаються нескінченно розбавлені розчини.

У хімії частіше мають справу з реальними системами. У таких системах поведінка іонів відрізняється від ідеальної і в хімічних реакціях вони проявляють себе так, як ніби їх концентрація менше або більше дійсної.

5.2. Іонна сила розчинів і активність

Переважає більшість хімічних реакцій і процесів в аналітичній хімії протікають в рідких системах, в основному, водних. Відбувається взаємодія як компонентів один з одним, так і з розчинником (сольватація).

Для збереження функціональних залежностей, встановлених для ідеальних умов, концентрацію замінюють іншою величиною – активністю. Підстановка активності в “ідеальні” рівняння в реальних умовах не змінює числових значень функцій.

Активність – це та ефективна уявна концентрація іона, відповідно якій він діє в аналітичних реакціях.

Активність позначається літерою a і має розмірність моль/л. Для ідеальних систем $a = c$, для реальних систем $a < c$.

Відхилення активності від концентрації виявляється зовні в зміні температур замерзання і кипіння розчинів, розчинності сполук, електропровідності, інших фізичних і хімічних властивостей.

Коефіцієнт активності відображає відхилення реальної системи від ідеальної і зв'язує рівноважну концентрацію іона A (заряд опущений) і його активність:

$$a_A = f_A \cdot [A],$$

де f_A – коефіцієнт активності.

Активність можна заміряти. Наприклад, мембранний потенціал електроду залежить від активності іонів (метод прямої потенціометрії).

Відхилення поведінки іонів від ідеального може бути викликане електростатичними і хімічними взаємодіями між іонами в розчині. Дія останніх зазвичай у багато разів більше, ніж дія електростатичних сил.

Вплив електростатичних взаємодій

Кожен іон в розчині зазнає електростатичні сили тяжіння і відштовхування з боку інших іонів, оточений іонною атмосферою, що впливає на поведінку іона. Внаслідок цього концентрація іонів однакового заряду поблизу окремого іона зменшується, тоді як концентрація іонів протилежного знаку збільшується.

Коли на розчин не діють електричні сили і в ньому не відбувається дифузії, хімічних реакцій і інших процесів, іонна атмосфера абсолютно симетрична і тому сили притягання, що діють на даний іон, взаємно врівноважуються.

Якщо ж включити струм, то симетрія весь час порушуватиметься, оскільки іон і його іонна атмосфера рухатимуться в протилежних напрямках (рис. 5.1):

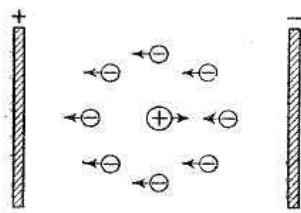


Рис. 5.1. Схематичний рух іонів при електролізі

Іонна атмосфера затримує іон і уповільнює швидкість його руху тим більше, чим більше концентрація (а також заряди) іонів.

Характеристикою електростатичного поля в розчині є **іонна сила μ** :

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2,$$

де C – концентрація іонів; z – їх заряд.

Практично неможливо розділити катіони і аніони і отримати розчини індивідуальних іонів. Тому виміряти експериментально величину коефіцієнта активності індивідуального іона неможливо. Вимірюють величину середнього коефіцієнта активності $f_{\pm}$, який відображає поведінку розчину в цілому. Наприклад, для 0,01 М розчину MgCl_2 $f_{\pm} = 0,528$. Це означає, що розчин поводить себе так, як ніби його концентрація в 0,528 разів менша, ніж 0,01 М. Проте зміна в поведінці іонів Cl^- і Mg^{2+} буде відрізнятися. У загальному вигляді для електроліту типу A_mB_n

$$f_{\pm}^{m+n} = f_A^m \cdot f_B^n$$

Взаємозв'язок між іонною силою і середнім коефіцієнтом активності встановлено Дебаєм – Хюккелем:

$\mu < 0,01$	$-\lg f_{\pm} = 0,5 z_+ z_- \sqrt{\mu}$
$\mu = 0,01 - 0,1$	$-\lg f_{\pm} = \frac{0,5 z_+ z_- \sqrt{\mu}}{1 + 0,3 \sqrt{\mu}}$
$\mu > 0,1$	$-\lg f_{\pm} = 0,5 z_+ z_- \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0,2 \mu \right).$

Числа 0,5 і 0,3 – це константи для даного розчинника (вода), що враховують температуру і діелектричну проникність розчинника.

Проте на практиці при оцінці коефіцієнтів активності використовують наступні постулати, що спрощують розрахунки:

1. Коефіцієнти активності іонів рівного заряду незалежно від знаку і розмірності приблизно рівні.

2. Розчини, що містять нейтральні молекули, можна вважати ідеальними ($\mu = 0, f = 1$).

3. Розбавлені розчини електролітів наближаються до ідеальних ($\mu \rightarrow 0, f \rightarrow 1$).

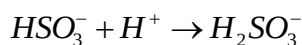
Розрахунок коефіцієнтів активності індивідуального іона i :

$$\begin{aligned} \mu \leq 0,01 & \quad -\lg f_i = 0,5 z_i^2 \sqrt{\mu} \\ \mu = 0,01 - 0,1 & \quad -\lg f_i = \frac{0,5 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0,3 a \sqrt{\mu}}, \end{aligned}$$

де a – параметр, що характеризує індивідуальний іон, який в першому наближенні можна трактувати як ефективний діаметр гідратованого іона. При розрахунку величини f_i можна користуватися таблицями, в яких приведені значення μ для одно-, двух-, трьох- і чотирьохзарядних іонів незалежно від типу іона, наприклад, Лурье Ю.Ю. „Справочник по аналитической химии”.

Вплив хімічних взаємодій

У розчинах іони можуть вступати в різні реакції з іншими іонами і молекулами. В результаті цих взаємодій разом з головною хімічною реакцією в розчині можуть протікати реакції, що конкурують (побічні реакції). Наприклад



В результаті в розчині присутні частинки SO_3^{2-} , HSO_3^- , H_2SO_3 . В стані рівноваги між окремими формами одного і того ж компонента реакції встановлюється певне співвідношення. Концентрацію кожної форми називають **рівноважною** і позначають квадратними дужками (наприклад, $[\text{A}]$). Сума концентрацій всіх можливих форм називається **загальною або аналітичною** і позначається буквою C .

Мірою хімічної взаємодії є **мольна частка**, яка зв'язує рівноважну концентрацію кожної форми і загальну концентрацію речовини. Для даної системи:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{C_s}, \quad \alpha_1 = \frac{[\text{HSO}_3^-]}{C_s}, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{SO}_3]}{C_s}, \quad \text{де } C_s \text{ — загальна}$$

концентрація сірки.

Величина, зворотна α , називається **коефіцієнтом конкурентної побічної реакції**. Для розрахунку мольних часток можна використовувати умову **матеріального балансу**: загальна концентрація атомів даного типу дорівнює сумі концентрацій його рівноважних форм.

Наприклад, в розчині Na_2SO_3 матеріальний баланс можна записати:

$$C_s = [\text{SO}_3^{2-}] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{H}_2\text{SO}_3]$$

Константи дисоціації кислоти H_2SO_3 :

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HSO_3^-]}{[H_2SO_3]} \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$$

Використовуючи вирази констант дисоціації, виразимо концентрації $[HSO_3^-]$ і $[H_2SO_3]$ через значення $[SO_3^{2-}]$:

$$C_s = [SO_3^{2-}] + \frac{[H^+] \cdot [SO_3^{2-}]}{K_2} + \frac{[H^+]^2 \cdot [SO_3^{2-}]}{K_2 K_1} = [SO_3^{2-}] \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_1} \right)$$

Розрахуємо мольну частку SO_3^{2-} :

$$\alpha_0 = \frac{[SO_3^{2-}]}{C_s}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_2 K_1}}$$

5.3. Способи виразу констант рівноваги в реальних умовах

Фундаментальним законом хімічної рівноваги є **закон діяння мас**, який свідчить, що відношення добутку активностей продуктів реакцій (у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам) до добутку активностей початкових речовин є величина постійна при даних температурі і тиску.

Для реакції $A + B \rightleftharpoons C + D$

$$K^T = \frac{a_C a_D}{a_A a_B} \quad K^T = f(T, p)$$

K^T називається **термодинамічною константою рівноваги**. Ця величина не залежить від концентрацій компонентів реакції і сторонніх іонів і приводиться в довідкових таблицях для різних рівноваг. Термодинамічна константа описує рівновагу в будь-якій системі (ідеальній або реальній), але при використанні її для розрахунків отримують активності, а не концентрації. На практиці ж потрібні реальні концентрації (тобто кількість речовини). В ідеальній системі активність дорівнює концентрації, але в реальних системах для отримання концентрації, рівноважної або загальної, потрібно зробити додаткові обчислення з урахуванням відповідних коефіцієнтів. Для усунення цього були введені концентраційні константи рівноваги. Концентраційні константи дозволяють відразу отримати величини концентрацій.

При значній іонній силі рівновага описується **реальною (концентраційною) константою** рівноваги K^p , яку виражають через рівноважні концентрації:

$$K^p = \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad K^p = f(T, p, \mu)$$

K^p зберігає постійне значення лише при постійній іонній силі.

$$K^T = \frac{[C]f_C[D]f_D}{[A]f_A[B]f_B} = K^p \frac{f_C f_D}{f_A f_B}$$

І, нарешті, за наявності конкурентних хімічних реакцій рівновага описується за допомогою **умовної константи** рівноваги, яку виражають навіть не через рівноважні концентрації, а через загальні аналітичні концентрації:

$$K^Y = \frac{C_C C_D}{C_A C_B} \quad K^Y = f(T, p, \mu, \alpha)$$

$$K^T = K^Y \frac{f_C f_D}{f_A f_B} \frac{\alpha_C \alpha_D}{\alpha_A \alpha_B}$$

5.4. Теоретичні розрахунки активності і концентрації іонів в розчинах

В цьому розділі ми обмежимося розглядом тільки водних розчинів. Вода грає величезну роль в будь-якому живому організмі:

1. Вона підтримує температурний баланс організму, оскільки у води висока питома теплоємність і висока теплота паротворення.
2. Вода є найважливішим біологічним середовищем.

Вміст води в різних органах і біорідинах людського організму представлений в табл. 5.1.

Таблиця 5.1. Масова частка води в органах і біорідинах людини

Найменування	Массовая доля воды, %
Сіра речовина головного мозку	83
Біла речовина	70
Нирки	82
Спинний мозок	75
Серце	79
Слина	99,4
Шлунковий сік	99,5
Плазма крові	92
Жовч в протоках	7,4 – 8,5

3. Вода підтримує кислотно-основну рівновагу організму, рН. Позначення водневого показника рН походить від латинського „сила водню” – *potenz hydrogen*.

В організмі підтримується загальний кислотно-основний баланс, проте рН різних біорідин в нормі значно різняться:

сироватка крові	pH = 7,40 ± 0,05
слина	6,35 – 6,85
чистий шлунковий сік	0,9 – 1,1
сеча	4,8 – 7,5
спинномозкова рідина	7,40 ± 0,05
вміст тонкого кишечника	7,0 – 8,0
вміст прямої кишки	11
грудне молоко	6,6 – 6,9
слізна рідина	7,4 ± 0,1
шкіра (внутріклітинна рідина, різні шари)	6,2 – 7,5.

Активність ферментів, а в деяких випадках і специфіка біохімічних реакцій, що протікають в тканинах, пов'язані з вузьким інтервалом допустимих значень pH. Наприклад, оптимальна активність пепсину – ферменту шлункового соку, що розщеплює пептидні зв'язки в білках, спостерігається при pH 1,5. Ферменти кишкового соку підшлункової залози – трипсин і хімотрипсин, що каталізують гідроліз білків і пептидів, мають максимальну активність в слабколужному середовищі. Фермент слини – амілаза, під дією якого крохмаль і глікоген розпадаються до мальтози, має оптимальну активність при pH 6,7, що відповідає pH слини.

Розрахунок pH середовища – одна з найбільш частих операцій, що проводяться хіміком-аналітиком. Його проводять для визначення умов протікання реакцій ідентифікації, вибору індикаторів, побудови кривих титрування, оптимізації умов осадження, розділення.

5.4.1. Розчини сильних кислот і лугів

Розрахуємо pH в 0,1 М розчині сильної кислоти (соляна кислота).

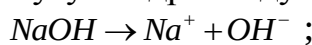


Коректніше $pH = -\lg a_{H^+}$. Щоб розрахувати активність іонів водню, необхідно спочатку розрахувати іонну силу в розчині.

$$\mu = \frac{1}{2}(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1;$$

$$f_{H^+} = 0,83; \quad a_{H^+} = 0,1 \cdot 0,83 = 0,083; \quad pH = -\lg 0,083 = 1,08;$$

Аналогічно для сильного лугу – гідроксиду натрію pH обчислюється:

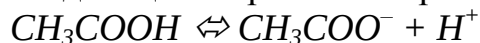


$$pOH = -\lg[OH^-];$$

$$pH = 14 - pOH.$$

5.4.2. Розчини слабких кислот і лугів

Слабка оцтова кислота дисоціює в розчині за рівнянням:



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Позначимо рівноважну концентрацію іонів водню і ацетат-іонів через x :

$$K = \frac{x^2}{C_{\text{кислоти}} - x};$$

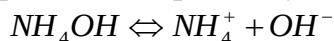
Якщо відношення $\frac{C_{\text{кислоти}}}{K_{\text{кислоти}}} > 100$, то ступінь дисоціації оцтової кислоти невеликий ($\alpha = 10\%$) і іксом, як від'ємником, в знаменнику можна нехтувати. Тоді: $x = [\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{кислоти}} \cdot C_{\text{кислоти}}}$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\frac{1}{2}\lg K_{\text{кислоти}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кислоти}}$$

Позначимо $-\lg K_{\text{кислоти}}$ як $pK_{\text{кислоти}}$. Тоді формула для розрахунку рН в розчині слабкої кислоти матиме вигляд:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{\text{кислоти}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кислоти}}$$

Для слабкої основи, наприклад, гідроксиду амонію:



$$pH = 14 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн}}, \text{ якщо } \frac{C}{K_{\text{осн}}} \geq 100$$

Для поліпротонних кислот дисоціація проходить в декілька ступенів. Зазвичай процес дисоціації по першому ступеню проходить на декілька порядків інтенсивніше, ніж по другому і подальшому ступеням. Тому при розрахунку рН враховують тільки 1-й ступінь дисоціації.

Наприклад, для H_3PO_4 $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$; $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$. $K_1 \gg K_2 \gg K_3$. Тоді $pH = \frac{1}{2} pK_1 - \frac{1}{2} \lg C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$.

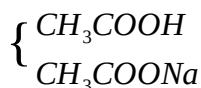
5.4.3. Буферні розчини

Буферними називаються розчини, здатні зберігати постійне значення рН при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот або основ, а також при розведенні. Такими властивостями володіють розчини, що містять слабку кислоту і її сіль, слабку основу і її сіль, кислу і середню сіль слабкої поліпротонної кислоти або дві кислі солі з різною кількістю протонів:

$\begin{cases} CH_3COOH \\ CH_3COONa \end{cases}$	$\begin{cases} NH_3 \cdot H_2O \\ NH_4Cl \end{cases}$	$\begin{cases} Na_2CO_3 \\ NaHCO_3 \end{cases}$
$pH < 7$	$pH > 7$	$pH > 7$
ацетатний буфер	аміачний буфер	карбонатний буфер

Механізм буферної дії

Розглянемо механізм буферної дії на прикладі ацетатного буферного розчину:



Постійність pH забезпечується зрушеннями рівноваги і протолітичною рівновагою наступних типів:

а) при додаванні кислоти



б) при додаванні лугу



При цьому продуктами обох реакцій є компоненти буфера.

Буферні системи людського організму

Розпад 100 г білка приводить до появи 20 ммоль H_2SO_4 в результаті окислення сірки, що міститься в амінокислотах. Зміна середовища в лужну область веде до накопичення OH^- , $NH_3 \cdot H_2O$, креатиніну, діамінокарбонових кислот. Межа зміни величини pH крові, сумісна з життям, складає 0,4 одиниці pH. Зрушення pH у кислу область пригніблює активність майже всіх ферментів, від pH залежить ступінь дисоціації електролітів, перебіг процесів комплексоутворення, нервово-м'язова збудливість, секреція соляної кислоти. У людському організмі існують наступні буферні системи, що підтримують необхідні значення pH:

1. Гідрокарбонатна HCO_3^-/H_2CO_3 . Це основна буферна система плазми крові. У плазмі крові здорових людей міститься 27 ммоль/л гідрокарбонат-іону і 1,35 ммоль/л вугільної кислоти.

2. Фосфатна $HPO_4^{2-}/H_2PO_4^-$. Найактивніше виявляється в клітинах, особливо в тканинах нирок. У крові співвідношення молярних концентрацій дигідро- і гідрофосфатів складає 1:4. Відновлення фосфатного буфера відбувається повільніше, ніж гідрокарбонатного.

3. Білкова. Білки – це амфоліти (амінокислоти). Вони поведуться як буферні системи. У кислому середовищі білки зв'язують іони водню, а в лужному – віддають їх. Разом з гідрокарбонатним буфером плазми вони складають її головну буферну систему.

4. Гемоглобінова система. Вона представлена відновленим (*Hb*) і пов'язаним з киснем гемоглобіном (HbO_2), на який доводиться близько 70% буферної ємності крові. Буферні властивості *Hb* і HbO_2 обумовлені їх слабкокислотним характером, здатністю утворювати калійні солі гемоглобіну. Перетворення в еритроцитах тканинних капілярів калійної солі гемоглобіну на вільний Hb з утворенням еквівалентної кількості гідрокарбонату калію забезпечує збереження рН крові в межах норми, не дивлячись на надходження у венозну кров величезних кількостей вуглекислого газу.

Баланс рН в організмі підтримується в екстремальних умовах поєднанням:

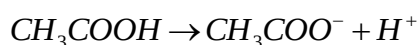
- 1) буферної дії крові;
- 2) прискореного дихання;
- 3) роботи нирок.

Зміна швидкості дихання впливає на концентрацію розчиненого CO_2 , який складає головне джерело кислоти в крові. Нирки допомагають буферній дії кров'яної системи. Вони видаляють надлишок кислотних або основних речовин, а також забезпечують збереження системи нейтралізації за аномальних умов. Падіння рН крові менше 7,35 відомо як ацидоз (надлишок CO_2 у легенях і H_2CO_3 в крові). Ацидоз діє на центральну нервову систему, в стані середньої тяжкості викликає розлад психіки і координації рухів. У важких випадках може наступити шок, кома і навіть смерть.

Коли рН стає більше 7,4, розвивається алкалоз. Тимчасовий алкалоз може бути викликаний блювотою, при якій шлунок втрачає соляну кислоту. Хронічний алкалоз ослабляє дихання і скорочення м'язів. Сильний алкалоз викликає конвульсії і смерть.

Розрахунок рН буферних розчинів

Буферний розчин характеризується значенням рН, що підтримується, і ємністю. Розрахунок рН розглянемо на прикладі ацетатного буферного розчину. У розчині сіль ацетат натрію дисоціює повністю. Оцтова кислота – слабка кислота, дисоціює частково.



$$K = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}$$

Користуючись виразом для константи дисоціації оцтової кислоти, знайдемо концентрацію іонів водню:

$$[H^+] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

Враховуючи повноту дисоціації ацетату натрію і поведінку слабого електроліту (CH_3COOH) у присутності однойменного іона (CH_3COO^-), можна зробити допущення: $[CH_3COOH] = C_{\text{кислоти}}$, $[CH_3COO^-] = C_{\text{солі}}$. Тоді

$$[H^+] = K_{\text{кислоти}} \cdot \frac{C_{\text{кислоти}}}{C_{\text{солі}}}$$

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{солі}}}$$

Аналогічні розрахунки можна повторити для буфера, утвореного слабкою основою і сіллю цієї основи з сильною кислотою. Наприклад, для аміачного буферного розчину $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$:

$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{солі}}}$$

Буферна ємність – це кількість молей сильної кислоти або основи, які потрібно додати до одного літра буфера, щоб змінити його рН на 1.

Позначається: $\pi = -\frac{dC_{\text{кислоти}}}{dpH}$ або $\pi = \frac{dC_{\text{осн}}}{dpH}$,

тобто приріст концентрації сильної кислоти або основи, що викликала зміну рН на величину dpH .

Величина буферної ємності для буфера, що складається із слабкої кислоти HA (константа дисоціації K_a) і солі цієї кислоти A^- , розраховується:

$$\pi = 2,3 \frac{C_{\text{HA}} \cdot C_{\text{A}^-}}{C_{\text{HA}} + C_{\text{A}^-}}$$

або

$$\pi = 2,3 \cdot [H^+] \frac{K_a \cdot C_{\text{буфера}}}{(K_a + [H^+])^2}$$

Наприклад: знайти буферну ємність амонійної буферної суміші, що містить 0,10 М NH_3 (константа дисоціації $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$) і 0,20 М NH_4Cl (рН = 8,96).

$$1) \pi = 2,3 \cdot \frac{0,20 \cdot 0,10}{0,20 + 0,10} = 0,15 \text{ моль / л}$$

$$2) \pi = 2,3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot (0,20 + 0,10)}{(\frac{1 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} + 1,1 \cdot 10^{-9})^2} = 0,15 \text{ моль / л}$$

Буферна ємність залежить від:

1. Загальної концентрації буфера C ($C_1 + C_2$), вона зростає із збільшенням концентрації обох компонентів і зменшується при розведенні.

2. Співвідношення концентрацій компонентів буфера. Максимальну буферну ємність мають розчини, що містять рівні кількості обох компонентів.

5.4.4. Гідроліз солей

Ще однією важливою причиною зміни рН розчинів є гідроліз солей, який в значній мірі впливає на проведення якісного і кількісного аналізу.

Гідролізом називається взаємодія іонів розчиненої солі з іонами H^+ і OH^- води. Розрізняють 3 випадки гідролізу.

1) Сіль утворена слабкою кислотою і сильною основою, наприклад, ацетат натрію гідролізує відповідно рівнянню:



$$\text{Константа рівноваги цієї реакції } K = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [H_2O]}$$

У розбавлених розчинах вода знаходиться у величезному надлишку. Іонізація води нікчемно мала. Тому концентрацію неіонізованих молекул води можна вважати практично постійною, такою, що не змінюється при будь-якому зміщенні рівноваги гідролізу. Тоді $K \cdot [H_2O] = K_r$.

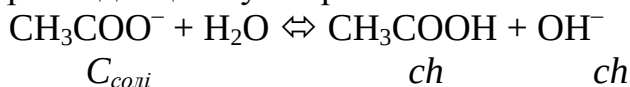
$$K_r = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

Помноживши чисельник і знаменник на рівноважну концентрацію іонів водню, отримаємо вираз для розрахунку K_r :

$$K_r = \frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}$$

$$K_r = \frac{K_w}{K_{\text{кислоти}}}$$

Ступенем гідролізу називається число, що показує, яка частина від загальної кількості солі гідролізована (тобто перетворена дією води у відповідні кислоту або основу). Позначається h . Розглянемо обчислення ступеня гідролізу на прикладі ацетату натрію:



$$K_r = \frac{ch \cdot ch}{c - ch} = \frac{ch^2}{1 - h}$$

при $h \ll 1$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{к-ты}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

Чинники, що впливають на ступінь гідролізу:

1. З розбавленням гідроліз посилюється.

2. Чим слабкіше кислота, сіль якої піддається гідролізу, тим сильніше гідроліз.

3. З підвищенням температури гідроліз посилюється.

Для розрахунку рН розчину солі, утвореною сильною основою і слабкою кислотою, позначимо концентрацію гідроксильних іонів в реакції гідролізу через x :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{COO}^- & + & \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{CH}_3\text{COOH} & + & \text{OH}^- \\ c-x & & & & x & & x \end{array}$$

$$K_z = \frac{K_w}{K_{\text{к-ти}}} = \frac{x^2}{c-x}, \text{ при } h \ll 1 \text{ можна вважати } (c-x) \approx c_{\text{соли}}$$

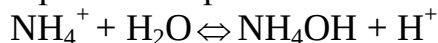
$$x = [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{к-ти}}}}$$

$$-\lg[\text{OH}^-] = -\frac{1}{2} \lg K_w - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}} + \frac{1}{2} \lg K_{\text{к-ти}}$$

$$p\text{OH} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

$$p\text{H} = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{к-ти}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

2) Сіль утворена взаємодією сильної кислоти і слабкої основи, наприклад, NH_4Cl . Гідроліз протікає за рівнянням:



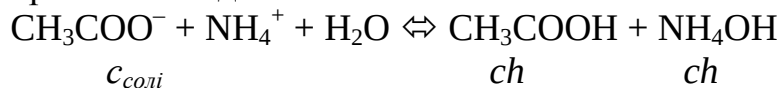
Аналогічні міркування дозволяють без висновку записати наступне:

$$K_z = \frac{K_w}{K_{\text{осн.}}}$$

$$h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}}$$

$$p\text{H} = 7 - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}$$

3) Сіль утворена взаємодією слабкої основи і слабкої кислоти:



$$K_z = \frac{K_w}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}}$$

$$K_z = \frac{ch \cdot ch}{(c-ch) \cdot (c-ch)} = \frac{h^2}{(1-h)^2}$$

При $h \ll 1$

$$h = \sqrt{K_c}$$

Вивід формули для розрахунку рН в розчинах таких солей:

$$[NH_4OH] = C_{\text{соли}} h = C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}}$$

З урахуванням реакції гідролізу $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$

$$\frac{[NH_4OH] \cdot [H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_{\text{осн}}}$$

$$[NH_4OH] = \frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}} \cdot [H^+]}$$

$$C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_{\text{кисл}} \cdot K_{\text{осн}}}} = \frac{K_w \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{осн}} \cdot [H^+]}$$

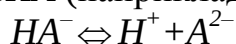
$$[H^+] = \frac{K_w \cdot K_{\text{кисл}}^{1/2} \cdot K_{\text{осн}}^{1/2}}{K_{\text{осн}} \cdot K_w^{1/2}} = \frac{K_w^{1/2} K_{\text{кисл}}^{1/2}}{K_{\text{осн}}^{1/2}}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{\text{к-ти}} - \frac{1}{2} pK_{\text{осн.}}$$

Видно, що в цьому випадку рН залежить від співвідношення сили кислоти і основи. Зокрема, для ацетату амонію рН = 7, хоча сіль значно гідролізує і її розчин пахне одночасно і аміаком і оцтовою кислотою.

5.4.5. Кислі солі

Для розчину кислої солі *MeHA* (наприклад, $NaHCO_3$) $[A^{2-}] \neq [H^+]$



$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A]$$

$$K_1 = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]}$$

$$K_2 = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]}, \text{ з урахуванням того, що } [HA^-] = C_{\text{соли}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{K_2 \cdot C_{\text{соли}}}{[H^+]}$$

$$[H_2A] = \frac{[H^+] \cdot C_{\text{соли}}}{K_1}$$

$$[H^+] = \frac{K_2 \cdot C_{\text{соли}}}{[H^+]} - \frac{[H^+] \cdot C_{\text{соли}}}{K_1}$$

$$[H^+]^2 K_1 = K_2 K_1 C_{\text{соли}} - C_{\text{соли}} \cdot [H^+]^2$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 C_{\text{соль}}}{C_{\text{соль}} + K_1}}, K_1 \ll C_{\text{соль}}$$

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2}$$

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

Це ж рівняння можна застосовувати і для обчислення рН в розчинах кислих солей триосновних кислот, якщо константи дисоціації їх значно розрізняються між собою. Наприклад, для NaH_2PO_4

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2},$$

а для Na_2HPO_4

$$pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}.$$



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 85-113.

2. . Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 20-61.

Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 54-79, 110-141.

4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах / Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Выш.шк., 2004. – Кн. 1. – С. 80-136.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн.1. – С. 49-68, 82-124.

6. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 71-121, 228-272.

7. Руководство по клинической лабораторной диагностике. Часть 3. Клиническая биохимия / Под ред. М.А. Базарновой, В.Т. Морозовой. – К.: Вища школа, 1986. – 279 с.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Чим відрізняються ідеальні системи від реальних? Оборотні і необоротні системи.

2. Якими константами описують рівновагу в хімічних процесах різних типів?

3. Поясніть суть понять «концентрація» і «активність».

4. Як можна визначити активність?

5. Вплив електростатичних сил на поведінку іонів в розчині. Іонна сила розчину. Коефіцієнти активності.

6. Вплив хімічних факторів на рівноважний стан в розчині. Поясніть поняття: рівноважна, загальна або аналітична концентрація; мольна доля; коефіцієнти конкурентної побічної реакції; умови матеріального балансу.

7. Чим відрізняється термодинамічна константа рівноваги від концентраційних констант рівноваги?

8. Поясніть, чому вода відіграє важливу роль в живих організмах.

9. Розрахунки рН середовища в розчинах кислот і основ, буферних розчинах, розчинах гідролізуючих солей.

10. Чому при розрахунках рН розчинів деяких поліпротонних кислот зазвичай використовують константу дисоціації за першим ступенем, а при розрахунках рН розчину середньої солі поліпротонної кислоти – за останнім ступенем дисоціації кислоти.

11. Назвіть буферні системи організму людини та поясніть механізм дії на прикладі одного із названих буферів.

12. Від яких факторів залежить рН розчину солі, утвореної взаємодією слабкої основи и слабкої кислоти? Чому для розчину ацетату амонію $pH = 7$, хоча названа сіль значно гідролізує?

Розділ 6 УТВОРЕННЯ І РОЗЧИНЕННЯ ОСАДІВ У АНАЛІЗІ

6.1. Добуток розчинності і розчинність. Умова випадіння осаду

Гетерогенними називаються хімічні і фізико-хімічні процеси, які відбуваються в системах, що складаються з декількох фаз. Фази можуть бути рідкими, твердими і газоподібними.

Окремі частини гетерогенної системи, розмежовані поверхнями розділу, називаються **фазами**.

У цьому розділі буде розглянуто фазову рівновагу рідина – тверда речовина, що має найбільше значення для розділення елементів, якісного і кількісного визначення.

Розглянемо рівновагу в системі **малорозчинного сильного електроліту** A_aB_b , опустивши для простоти заряди іонів:



Ця рівновага описується термодинамічною константою рівноваги:

$$K^m = \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_{A_a B_b}}$$

Активність твердої фази є величина практично постійна, добуток двох констант дасть нову константу, яку називають **термодинамічним добутком розчинності (ДР)**:

$$ДР^T = a_A^a \cdot a_B^b$$

У розчині над осадом малорозчинного сильного електроліту добуток активностей іонів в ступенях, відповідних стехіометричним коефіцієнтам, є величина постійна за даних умов (температура, тиск, розчинник).

У німецькій літературі ДР позначається L_p (löslichkeitsprodukt), у англійській – S_p (solubility product).

$$ДР^T = f(T, p, \text{природи розчинника})$$

Значення термодинамічного добутку розчинності для різних сполук приведені в довідниках (наприклад, в довіднику Ю.Ю. Лур'є. Справочник по аналитической химии).

У реальних умовах на рівновагу впливають електростатичні сили (іонна сила розчинів) і хімічні взаємодії (побічні реакції з іонами осаду), внаслідок чого розчинність осаду змінюється.

1. Вплив електростатичних взаємодій.

У присутності сторонніх іонів, що створюють навколо іонів осаду іонну атмосферу, але не вступають з ними в хімічні реакції, а також при чималій концентрації власних іонів (при $ДР^T > 10^{-7}$) розчинність осаду змінюється. В цьому випадку рівновага розчин – осад описується **реальним добутком розчинності $ДР^p$** .

$$\mu \neq 0; f \neq 1; \quad ДР^T = a_A^a \cdot a_B^b = [A]^a \cdot [B]^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b = ДР^p \cdot f_A^a \cdot f_B^b$$

Реальний добуток розчинності залежить від температури, тиску, природи розчинника і іонної сили розчину.

$$ДР^p = f(T, p, \text{природи розчинника}, \mu)$$

Тобто добуток рівноважних концентрацій малорозчинного електроліту в розчині над осадом в ступенях відповідних коефіцієнтів є величина постійна при постійних температурі, тиску і іонній силі розчину.

Як змінюється розчинність у присутності сторонніх сильних електролітів, що створюють в розчині іонну силу? Розглянемо для прикладу насичений розчин сульфату свинцю $PbSO_4$ і додамо до нього розчин нітрату калію KNO_3 . Цей електроліт не має загальних іонів з осадом. Але він збільшує іонну силу розчину над осадом.

$$ДР^T = [Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}$$

Розчинність S сульфату свинцю визначається рівноважними концентраціями іонів свинцю і сульфат-іонів, які рівні:

$$S = [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \sqrt{\frac{DP^T}{f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}}}}$$

Із зростанням іонної сили розчину μ величини коефіцієнтів активності $f(Pb^{2+})$ і $f(SO_4^{2-})$ зменшуються, а значення DP^T залишається постійним. Отже, із зростанням іонної сили розчинність сульфату свинцю збільшується.

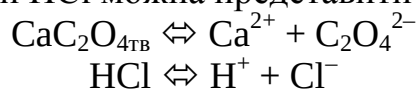
Збільшення розчинності осаду малорозчинного сильного електроліту в присутності стороннього сильного електроліту називається **сольовим ефектом**.

Фізична причина підвищення розчинності достатньо зрозуміла: обмежені в своїх рухах міжіонними силами іони Pb^{2+} і SO_4^{2-} рідше стикаються з поверхнею кристалів $PbSO_4$. В результаті порушується рівновага – процес переходу Pb^{2+} і SO_4^{2-} у розчин виявляється інтенсивнішим, ніж процес їх осадження. Потім рівновага встановлюється при новій, більшій концентрації іонів в розчині.

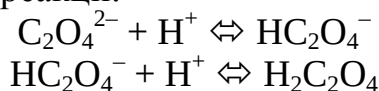
2. Вплив хімічних взаємодій.

У розчині можуть протікати одна або декілька побічних реакцій з іонами осаду (утворення малодисоційованої сполуки, комплексу і т.д.).

Наприклад, рівновагу в насиченому розчині оксалату кальцію в присутності соляної кислоти HCl можна представити так:



Побічні (конкурентні) реакції:



В цьому випадку для опису рівноваги між розчином і осадом використовують **умовний добуток розчинності DP^y** , який записується не через рівноважні, а через загальні або аналітичні концентрації C .

$$DP^y = C_A^a \cdot C_B^b$$

Або стосовно нашого випадку

$$DP^y = C_{Ca^{2+}} \cdot C_{C_2O_4^{2-}}$$

$DP^y = f(T, p, \text{природи розчинника, іонної сили } \mu, \text{ мольних часток відповідних іонів } \alpha_A \text{ і } \alpha_B)$.

Зв'язок DP^y з термодинамічним добутком розчинності:

$$DP^T = a_A^a \cdot a_B^b = [A]^a \cdot [B]^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b = C_A^a \cdot C_B^b \cdot f_A^a \cdot f_B^b \cdot \alpha_A \cdot \alpha_B = DP^y \cdot f_A^a \cdot f_B^b \cdot \alpha_A^a \cdot \alpha_B^b$$

Оскільки вплив електростатичних взаємодій позначається на розчинності значно слабкіше, ніж хімічні взаємодії, то при розрахунку умовного DP співмножник, що складається з коефіцієнтів активності $f_A^a \cdot f_B^b$, не враховують, тобто

$$ДР^y = \frac{ДР^T}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}$$

Отже, коли і яким значенням ДР слід користуватися?

1. У реальній практиці, якщо електроліт мало розчинний $ДР < 10^{-7}$ і іонна сила розчину μ прагне до 0, користуються $ДР^T$.

2. $\mu \neq 0$, тобто коли сполука помітно розчинна або присутній сторонній сильний електроліт, користуються $ДР^p$.

3. Якщо не можна нехтувати конкурентними реакціями, рівновагу розчин-осад описують за допомогою $ДР^y$.

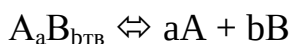
Під **розчинністю S** розуміють здатність речовин утворювати гомогенну систему з розчинником. Розчинність вимірюють в моль/л, г/100мл, г/мл і т.д. Розчинність осадів – важлива величина, що дозволяє визначати концентрацію речовини в насиченому розчині, розрахувати можливість утворення осаду і т.д.

Якщо осад малорозчинного сильного електроліту АВ складається з іонів однакової зарядності, тоді розчинність S – це рівноважна концентрація іона А або іона В. Якщо позначити цю концентрацію через x, то

$$ДР = [A] \cdot [B] = x^2$$

$$S = x = \sqrt{ДР}$$

Для осаду електроліту, що складається з іонів різної зарядності A_aB_b , рівновага в насиченому розчині описується рівнянням (опустимо заряди іонів):



$$\text{Розчинність } S = \frac{[A]}{a} = \frac{[B]}{b}$$

$$\text{Звідси } [A] = a \cdot S \text{ и } [B] = b \cdot S$$

$$ДР (A_aB_b) = [A]^a \cdot [B]^b = [a \cdot S]^a \cdot [b \cdot S]^b = a^a \cdot b^b \cdot S^{a+b}. \text{ Звідси } S = a + b \sqrt[a+b]{\frac{ДР A_a B_b}{a^a \cdot b^b}}$$

Наприклад, розчинність хромату срібла Ag_2CrO_4 ($ДР = 1,44 \cdot 10^{-12}$) можна розрахувати

$$S = \sqrt[3]{\frac{1,44 \cdot 10^{-12}}{2^2 \cdot 1^1}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Чим менше розчинність, тим важче розчиняється електроліт. Наприклад, $BaSO_4$ ($ДР = 1,05 \cdot 10^{-10}$) при кип'ятінні розчиняється тільки в концентрованій сірчаній кислоті, тоді як $CaSO_4$ ($ДР = 9,1 \cdot 10^{-6}$) досить добре розчиняється у воді – гіпсова вода.

Умова випадіння осаду

Щоб відповісти на питання, чи випаде осад в даних умовах, необхідно розрахувати величину **добутку концентрацій ДК** і порівняти її з табличною величиною ДР. При цьому можливі 3 випадки:

1. $ДК < ДР$. Такий розчин називається **ненасиченим**. Осад в такому розчині не утворюється. Молекули осаду відразу ж розпадаються на іони, оскільки їх концентрація нижче рівноважної.

2. $ДК = ДР$. Цей розчин називається **насиченим**. В ньому настає рухوما рівновага. Осад не випадає.

3. $ДК > ДР$. Осад утворюється тільки в **пересиченому** розчині. Утворення осаду триватиме до настання рівності $ДК = ДР$ і перетворення розчину з пересиченого в насичений. Наступає рівновага і подальше утворення осаду припиняється.

Властивість насиченого розчину зберігати постійним добуток активностей (концентрацій) іонів у відповідних ступенях називають **правилом добутку розчинності**.

За цим правилом неможливе існування таких розчинів, в яких добуток активностей перевищував би табличне значення $ДР$ при даній температурі. Якщо добуток активностей у відповідних ступенях перевищує $ДР$, то повинно відбутися утворення осаду і концентрація іонів в розчині повинна зменшитись до таких значень, які задовольняли б правило $ДР$.

Відповідно до правила $ДР$, якщо концентрація (активність) одного з іонів, що входять у вираз $ДР$, збільшується, то концентрація (активність) іншого зменшується.

Ця **дія однойменного іона** лежить в основі методів кількісного осадження і використовується в аналітичній хімії.

Розрахуємо, наприклад, розчинність $AgCl$ ($ДР^T = 1,78 \cdot 10^{-10}$) 1) у воді і 2) в 0,01 М розчині KCl :

$$1) S = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

2) Якщо позначити рівноважну концентрацію іонів срібла і хлорид-іонів через x , то в 0,01 М розчині KCl добуток розчинності хлориду срібла можна записати $ДР = x \cdot (x + 0,01)$.

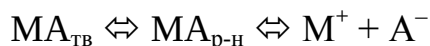
$$\text{Зідси } x = \frac{ДР_{AgCl}}{x(x + 0,1)} . \text{ Нехтуватимемо } x \text{ в знаменнику як доданком.}$$

Звідси $S = [Ag^+] = x = 1,78 \cdot 10^{-10} / 0,01 = 1,78 \cdot 10^{-8}$. Видно, що однойменний іон надає значно істотнішого впливу на розчинність, ніж іонна сила. При цьому розчинність знижується в тисячу разів.

6.2. Добуток розчинності при неповній дисоціації малорозчинної сполуки

Раніше ми розглядали малорозчинні сильні електроліти. Але ряд сполук, що утворені неорганічними іонами з органічними реагентами, а

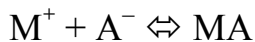
також ряд сульфідів, галогенідів дисоціюють не повністю. В розчині крім іонних форм малорозчинної сполуки присутні і молекулярні (недисоційовані) форми:



Тоді розчинність

$$S = [M^+] + [MA]$$

Константа стійкості сполуки



$$\beta = \frac{[MA]}{[M^+] \cdot [A^-]}$$

Звідси $[MA] = \beta \cdot [M^+] \cdot [A^-] = \beta \cdot DP_{MA}$.

Тоді розчинність $S = \frac{DP_{MA}}{[A^-]} + \beta \cdot DP_{MA}$

Якщо концентрація осаджувача $[A^-]$ прагне до нескінченності, то розчинність прагне до величини $\beta \cdot DP_{MA}$. Тобто розчинність не повністю дисоційованої сполуки МА не може бути менше, ніж добуток $\beta \cdot DP_{MA}$. До цієї величини, як до нижньої межі, прагне розчинність при збільшенні концентрації однойменного іона в розчині.

Наприклад, оксихінолінат заліза(III) FeL_3 ($DP = 3 \cdot 10^{-44}$, $\beta = 8 \cdot 10^{36}$) в будь-яких насичених розчинах має розчинність $S \geq 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

6.3. Чинники, що впливають на повноту осадження

У природі немає абсолютно нерозчинних речовин. Тому осадження не може бути абсолютно повним. Необхідно було ввести якийсь єдиний критерій повноти осадження. Домовилися **умовою практично повного осадження** вважати концентрацію осаджуваних іонів в розчині над осадом 10^{-6} моль/л.

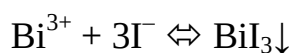
Розглянемо чинники, що впливають на повноту осадження.

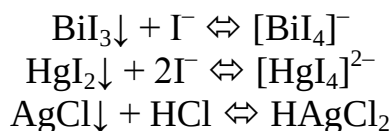
1. *Розчинність сполуки, яку осаджують.*

За інших рівних умов всяке відділення буде тим більш повним, чим менш розчинна та сполука, у вигляді якої осаджується даний іон.

2. *Кількість осаджувача.*

Додавання надлишку осаджувача підвищує повноту осадження (дія однойменного іона). Для досягнення повного осадження визначуваних іонів до досліджуваного розчину додають надлишок осаджувача. Проте при дуже великому надлишку осаджувача може наступити зворотне явище внаслідок сольового ефекту або протікання реакцій комплексоутворення іонів осаду з іонами осаджувача. Наприклад:





Таким чином, надлишок осаджувача не завжди сприяє більш повному осадженню. У ряді випадків розчинність осаду збільшується, як це показано на рис. 6.1.

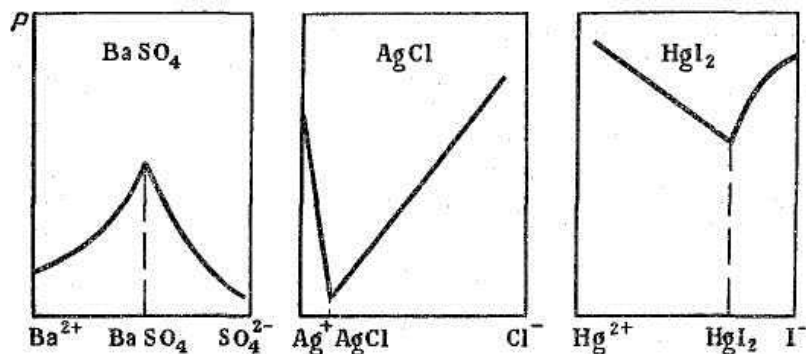


Рис. 6.1. Залежність розчинності осадів від надлишку осаджувача

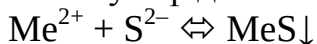
В аналітичній практиці зазвичай використовують надлишок осаджувача, його додають у надлишку 50% від еквівалентної кількості, тобто півторакратний надлишок осаджувача.

3. Ступінь іонізації електроліту-осаджувача.

Наприклад, осадження Mg^{2+} відбувається більш повно, якщо в якості осаджувача використовують розчин NaOH , а не розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрація OH^- -іонів в першому розчині в 100 разів більша, ніж в другому (ступінь дисоціації гідроксиду натрію 100%, а гідроксиду амонію – близько 1%).

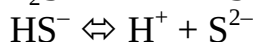
4. Вплив рН.

Практично повне осадження сульфідів відбувається при певному значенні рН. Причому для сульфідів катіонів IV групи за сірчановодневою класифікацією – це $\text{pH} = 0,5$, а для сульфідів катіонів III групи – $9,25$, що обумовлено їх розчинністю. Розглянемо умову практично повного осадження сульфідів катіонів двовалентних металів.



Осад випадає, коли $[\text{Me}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] \geq \text{ДР}_{\text{MeS}}$

Як осаджувач використовують сірководневу кислоту. У розчині вона дисоціює ступінчасто:



$$K_{\text{заг}} = K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

Звідси концентрацію іонів водню можна виразити

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{заг}[H_2S]}{[S^{2-}]}}$$

$$[S^{2-}] = \frac{DP_{MeS}}{[Me^{2+}]}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{заг}[H_2S] \cdot [Me^{2+}]}{DP_{MeS}}}$$

Концентрація сірководню в насиченому розчині становить 0,1 моль/л, якщо знехтувати дисоціацією сірководневої кислоти, то $[H_2S] \approx 0,1$ моль/л; $[Me^{2+}] = 10^{-6}$ моль/л (умова практично повного осадження). Підставивши числові значення, отримуємо:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,2 \cdot 10^{-20} \cdot 0,1 \cdot 10^{-6}}{DP_{MeS}}}$$

$$pH = 13,5 + 1/2 \cdot \lg DP_{MeS}$$

6.4. Розчинення осадів

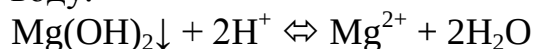
В ході аналізу необхідно не тільки отримати осад, осадивши визначуваний компонент у вигляді малорозчинної сполуки, але і знов розчинити його. Для розчинення осадів необхідно, щоб добуток концентрацій ДК осаду став менше добутку розчинності ($ДК < ДР$). Досягти цього можна таким чином.

1. *Сильно розбавити розчин.*

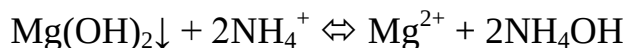
Розбавляють до тих пір, поки концентрація осаду не стане рівною його розчинності.

2. *Зв'язати іони осаду в сполуку, що слабо іонізує і добре розчиняється у воді.*

Наприклад, гідроксид магнію легко розчиняється в кислотах внаслідок зв'язування гідроксильних іонів з іонами водню в сполуку, що дуже слабо дисоціює – воду.



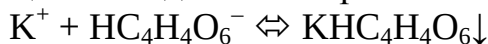
Але ж OH^- -іони можна також зв'язувати шляхом введення в розчин іонів амонію, причому утворюється порівняно мало дисоційована сполука – гідроксид амонію:



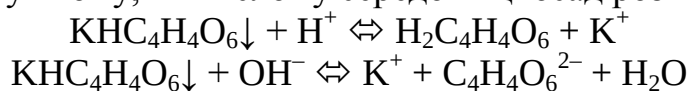
Тобто гідроксид магнію розчиняється в солях амонію. Проте NH_4OH іонізований набагато сильніше, ніж вода. Тому не відбувається такого сильного зниження концентрації гідроксильних іонів в розчині, як при додаванні кислоти. Отже, розчинна дія солей амонію значно слабкіша за дію кислот. У солях амонію розчиняються тільки деякі, найбільш розчинні основи ($Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$). Навпаки, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$ не розчиняються в солях амонію і в оцтовій кислоті, а розчиняються в

сильних мінеральних кислотах. Тобто чим менше константа дисоціації електроліту, що утворюється, тим легше протікає розчинення осаду.

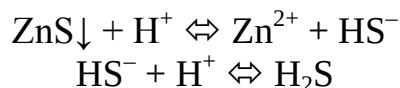
Малорозчинні кислі солі розчиняються і в кислотах, і в лугах. Наприклад, іон калію виявляють в розчинах реакцією з гідротартратом натрію. Відбувається реакція і випадає білий кристалічний осад:



Осад випадає тільки в нейтральному або слабкокислому середовищі (рН 4 – 7) при чималій концентрації K^+ у розчині (у оцтовій кислоті осад не розчиняється). І в лужному, і в кислому середовищі осад розчиняється.

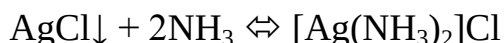


Малорозчинні солі слабких кислот розчиняються в кислотах внаслідок зв'язування аніона солі з H^+ -іонами в недисоційовані молекули слабкої кислоти:



3. Протікання реакцій комплексоутворення.

Наприклад:



В той же час аміак не розчиняє менш розчинні галогеніди срібла AgBr і AgI .

Свіжоосаджений фторид кальцію не розчиняється в кислотах, але розчиняється в солях алюмінію внаслідок утворення стійких фторидних комплексів:

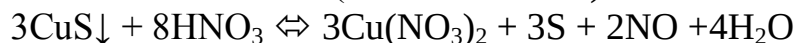


Фторид кальцію розчиняється також в ЕДТА внаслідок утворення комплексоанату кальцію:



4. Протікання реакцій окислення-відновлення.

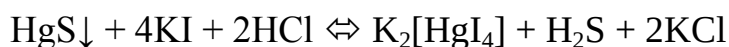
Сульфіді IV групи не розчиняються в соляній кислоті, але розчиняються в кислоті-окислювачі (азотній кислоті):



5. Комбіноване розчинення.

Коли осад не розчиняється ні в одному з приведених випадків, застосовують комбіноване розчинення, в якому поєднують декілька чинників, сприяючих розчиненню, – окислення-відновлення, утворення малодисоціюючих сполук та ін.

Наприклад, HgS не розчиняється в кислотах, але добре розчиняється в суміші $\text{KI} + \text{HCl}$:



6. Перетворення одних малорозчинних сполук на інші.

При осадженні сульфатів катіонів III аналітичної групи виникають труднощі з розчиненням осаду, оскільки сульфат барію не розчиняється в

кислотах. Для вирішення цієї проблеми сульфати барію, стронцію і кальцію спочатку переводять в карбонати обробкою насиченим розчином карбонату натрію:



Карбонати легко розчиняються в кислотах. Константа рівноваги цієї реакції

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

Помножимо і розділимо цей вираз на одну і ту ж величину – рівноважну концентрацію іонів барію

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{Ba}^{2+}]} = \frac{DP_{\text{BaSO}_4}}{DP_{\text{BaCO}_3}} = 0,02$$

Із значення константи рівноваги виходить, що обробку карбонатом натрію слід проводити кілька разів при кип'ятінні, видаляючи кожного разу надосадову рідину. Це дозволить зрушити рівновагу реакції вправо.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 158-188.

2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 109-124.

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 84-101.

4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – Кн. 1. – С. 188-204.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 252-274.

6. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 148-184.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Запишіть рівняння рівноваги в системі малорозчинного сильного електроліту та вираз термодинамічної константи, яка описує цю рівновагу.

2. Які фактори впливають на стан рівноваги в системі «розчин – осад»?
3. Як змінюється розчинність в присутності в розчині сторонніх сильних електролітів? Поясніть на прикладі. Яка назва цього явища і в чому його фізична причина?
4. В яких випадках рівновага в системі «розчин – осад» описується умовним добутком розчинності $ДР^y$?
5. Що таке розчинність осаду і від яких факторів вона залежить?
6. Розрахунки розчинності осадів малорозчинних сильних електролітів складу АВ та A_nB_m .
7. Умова утворення осаду.
8. Особливості рівноваги в системі «осад – розчин» при неповній дисоціації малорозчинної сполуки.
9. Яка концентрація осаджуваних іонів в розчині є умовою практично повного осадження?
10. Фактори, що впливають на повноту осадження.
11. Чи можна передбачити можливість розділення катіонів двохвалентних металів за допомогою сірководневої кислоти?
12. Яка умова розчинення осаду?
13. Способи досягнення умови розчинення осаду.

Розділ 7

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ В АНАЛІЗІ. МАСКУВАННЯ І ДЕМАСКУВАННЯ

7.1. Дисоціація і стійкість комплексів в розчинах. Функції утворення і закомплексованості

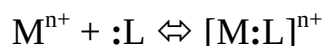
Існує безліч визначень комплексних сполук. **Комплексні сполуки** – це сполуки, що складаються з іона металу, який володіє вакантними орбіталями, і частинок з неподіленими парами електронів.

Основними ознаками комплексної сполуки є:

- наявність координаційного зв'язку;
- збереження структури в розчині;
- часткова дисоціація.

Приклади комплексних сполук, вже згадуваних нами в розділі 2, які використовуються при якісній ідентифікації іонів: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$, $Na[Fe(SCN)_4]$ та ін.

Утворення комплексу в загальному вигляді можна представити рівнянням:



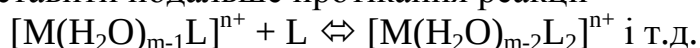
де M^{n+} – центральний іон металу, він називається комплексоутворювач; L – ліганд.

Центральний іон може взаємодіяти з декількома лігандами, утворюючи ковалентні зв'язки. Точніше рівняння утворення комплексної сполуки слід було б записати так:



Тобто ліганд заміщає одну або декілька молекул води (розчинника), що оточують катіон металу.

Можна представити подальше протікання реакції



Центральний атом з лігандами, що оточують його, утворюють внутрішню сферу комплексу $[ML_n]$. Крім лігандів до складу комплексу можуть входити інші частинки X, безпосередньо не пов'язані з центральним атомом. Частинки X утворюють зовнішню сферу комплексу. Центральний атом координує ліганди, геометрично правильно розташовуючи їх в просторі. Тому комплексні сполуки часто називають координаційними.

Основною характеристикою центрального атома є координаційне число (КЧ). **Координаційне число** – число лігандів, що містять один донорний атом, у внутрішній сфері комплексу.

Координаційне число визначає конфігурацію комплексу:

КЧ	Конфігурація комплексу
2	лінійна
3	рівносторонній трикутник
4	плоский квадрат або тетраедр
6	рівносторонній п'ятикутник, октаедр або плоский шестикутник
7	семикутник
8	куб або рівносторонній восьмикутник

Наприклад, при лікуванні ревматизму застосовують лікарський препарат золота(I) хрізолан $Na_3[Au(S_2O_3)_2]$. Це координаційна сполука типу ML_2 з лінійною конфігурацією аніона $L-M-L$. Комплекси з координаційним числом 6 характерні для іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , які необхідні для життєдіяльності і поширені в живій природі.

Основною характеристикою лігандів є дентатність. **Дентатність** – це здатність ліганду до утворення координаційного зв'язку, або кількість зв'язків, які ліганд здатний утворити з центральним атомом.

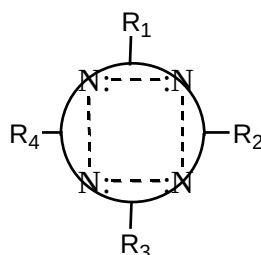
Розрізняють ліганди:

– монодентатні (утворюють один зв'язок): NH_3 , CO , Cl^- , CN^- , H_2O , OH^- , F^- та ін.;

– полідентатні (здатні до утворення двох зв'язків і більше): $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . Наприклад:

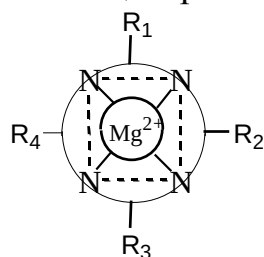


Полідентатні ліганди при реакції з іоном металу зазвичай утворюють координаційні сполуки, що містять цикл – замкнуту групу атомів. Нерідко в молекулі координаційної сполуки налічується два, три і більше циклів. Координаційні сполуки з одним або декількома циклами стали називати хелатними (від англ. *chelate* – клішня) або просто **хелатами**. У цій термінології знайшла віддзеркалення проста аналогія полідентатного ліганду з клішнею краба, що міцно захоплює іон металу при утворенні координаційної сполуки. Біоорганічні молекули можуть мати велике число донорних атомів. Такі молекули є полідентатними лігандами. До них відносяться в першу чергу білки (зокрема, ферментні) і нуклеїнові кислоти. Першорядну роль в життєдіяльності рослин і тварин грають біоорганічні сполуки з макроциклічними лігандами. У таких лігандах донорні атоми зв'язані в єдине кільце – цикл. Найбільш поширені в живій природі тетрадентатні макроцикли – порфірини і близькі їм по структурі корріноїди. Схематично тетрадентатний макроцикл може бути представлений у вигляді:

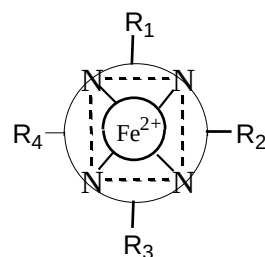


де дуги позначають однотипні вуглецеві ланцюги, що сполучають донорні атоми азоту в замкнутий цикл; R_1 , R_2 , R_3 , R_4 – різні вуглеводневі радикали.

Донорні атоми азоту розташовані по кутах квадрату (позначений пунктиром), тобто жорстко скоординовані в просторі. Тому порфірини і корріноїди утворюють міцні координаційні сполуки з катіонами різних елементів і навіть лужноземельних металів. Так, центральним атомом може бути іон магнію(II). В результаті утворюється активний центр **хлорофілу** – зеленого пігменту рослин. Якщо використовуються іони Fe^{2+} , утворюються активні центри **гемоглобіну**:



Активний центр
хлорофілу



Активний центр
гемоглобіну

Порфіринові комплекси заліза і кобальту входять до складу найважливіших біонеорганічних сполук гемоглобіну, каталази, цитохромів, вітаміну В₁₂. Останній, наприклад, забезпечує кровотворення. Дефіцит цих речовин в організмі людини і тварин приводить до серйозних захворювань. Всі ці комплекси мають структуру тетраедра.

Розрізняють кінетичну і термодинамічну стійкість комплексів.

1. Кінетична стійкість визначається швидкістю обміну лігандів у внутрішній сфері комплексу. Залежно від швидкості обміну комплекси ділять на інертні і лабільні.

Лабільні комплекси – якщо обмін лігандів відбувається за час менший, ніж 1 хвилина в 0,1 М розчині при 25°C. Прикладом лабільних комплексів є $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Інертні комплекси – обмін лігандів відбувається при меншій швидкості. Прикладом інертних комплексів є $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, гетерополікислоти, комплекси з платиновими металами.

2. Термодинамічна стійкість визначається енергією зв'язку іона-комплексоутворювача з лігандом і виражається константою рівноваги реакції комплексоутворення (константа стійкості β).

По значенню константи стійкості за допомогою рівняння ізотерми реакції неважко розрахувати стандартну енергію Гіббса утворення комплексу:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \beta$$

Ця величина є енергетичною характеристикою реакції утворення комплексних сполук. Утворення стійких комплексів пов'язане із значною (по абсолютній величині) зміною вільної енергії. Для малостійких комплексів ця зміна невелика. Тобто константа стійкості – це найбільш об'єктивна кількісна характеристика стійкості комплексу або, по-суті, енергії хімічного зв'язку між частинками, що створюють комплекс.

Розрізняють **загальну β_n** і **ступінчасту K_n константи стійкості**. Запишемо в загальному вигляді процес комплексоутворення (опустимо для простоти заряди, молекули розчинника і приймемо, що $\mu \rightarrow 0$). При розгляді процесів в розчинах комплексних сполук використовується концепція ступінчастого комплексоутворення, тобто процес утворення і дисоціації комплексної сполуки протікає ступінчасто:



$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} - \text{ступінчаста константа стійкості}$$

$$\beta_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]} - \text{загальна константа стійкості}$$



$$K_2 = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{ML}] \cdot [\text{L}]} - \text{ступінчаста константа стійкості}$$

$$\beta_2 = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} - \text{загальна константа стійкості і т.д.}$$

Видно, що $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ або в загальному випадку $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.

Іноді рівновагу характеризують **константою нестійкості**, тобто константою дисоціації комплексної сполуки:

$$\beta_{\text{нест}} = 1/\beta_{\text{ст}}$$

Як і будь-яка інша, рівновага залежно від умов комплексоутворення може бути описана термодинамічною константою рівноваги, яка виражена через активності і приводиться в довіднику, концентраційною константою, яка виражається через рівноважні концентрації, і умовною константою. Частіше в аналітичній хімії користуються концентраційними константами. При цьому слід пам'ятати, що концентраційні константи залежать від іонної сили розчину. У розчинах з постійною іонною силою концентраційні константи стійкості зберігають сталість, що дозволяє розраховувати в розчинах безпосередньо рівноважні концентрації.

Для знаходження констант стійкості зазвичай використовують спеціальні функції, що легко обчислюються з дослідних даних і зв'язані простими математичними залежностями з константами стійкості.

Функція утворення (функція Б'єрума або **середнє лігандне число**):

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M},$$

де C_L і C_M – загальні концентрації ліганду і іона метала-комплексоутворювача; $[L]$ – рівноважна концентрація ліганду. За фізичним змістом функція утворення є своєрідним середнім координаційним числом і може змінюватися від нуля, коли в розчині не протікає процес комплексоутворення, до граничного максимального значення координаційного числа.

Зв'язок функції утворення з константами стійкості. Концентрація ліганду, зв'язаного в комплекси ML , $ML_2, \dots, ML_n$, буде рівна

$$C_L - [L] = [ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n] = \beta_1[M] \cdot [L] + 2\beta_2[M] \cdot [L]^2 + \dots + n\beta_n[M] \cdot [L]^n.$$

Загальну концентрація металу можна виразити з умови матеріального балансу:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n] = [M] + \beta_1[M] \cdot [L] + \beta_2[M] \cdot [L]^2 + \dots + \beta_n[M] \cdot [L]^n$$

Звідси

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + \dots + n\beta_n[L]^n}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_n[L]^n}$$

Існує декілька методів розрахунку констант стійкості за функцією утворення і іншим експериментальним даним. Найбільш точними є поширені останнім часом комп'ютерні методи розрахунку, засновані на статистичному принципі максимальної правдоподібності.

При рішенні деяких питань виникає необхідність знайти частку даного комплексу ML_m , тобто його відносну концентрацію. Для цього використовують **функцію закомплексованості**:

$$\Phi = \frac{C_M}{[ML_m]}$$

Значення функції закомплексованості змінюється від 1 до ∞ .

Проте зручніше використовувати зворотну величину – **мольну частку α** :

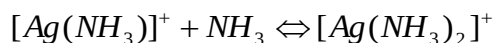
$$\alpha = \frac{1}{\Phi} = \frac{[ML_m]}{C_M}$$

Мольна частка змінюється від 0 до 1. Для розрахунку мольних часток використовують умову матеріального балансу.

Розглянемо розрахунок мольних часток окремих частинок на прикладі аміачного комплексу срібла:



$$\beta = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{[Ag^+][NH_3]}$$



$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$\begin{aligned} C_{Ag} &= [Ag]^+ + [Ag(NH_3)_2]^+ + [Ag(NH_3)]^+ = \\ &= [Ag]^+ + \beta_1 [Ag^+][NH_3] + \beta_2 [Ag^+][NH_3]^2 = [Ag^+] (1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2) \end{aligned}$$

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}}$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{C_{Ag}} = \frac{\beta_1 [Ag^+][NH_3]}{[Ag^+] (1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2)} = \beta_1 [NH_3] \cdot \alpha_0$$

$$\alpha_n = \beta_n [L]^n \alpha_0$$

Результати розрахунків мольних часток представляють графічно у вигляді залежності мольних часток окремих компонентів рівноважної системи від концентрації ліганда або від логарифма концентрації ліганда, як це представлено на діаграмі рівноваги в розчині хлоридних комплексів ртуті(II) (рис. 7.1.):

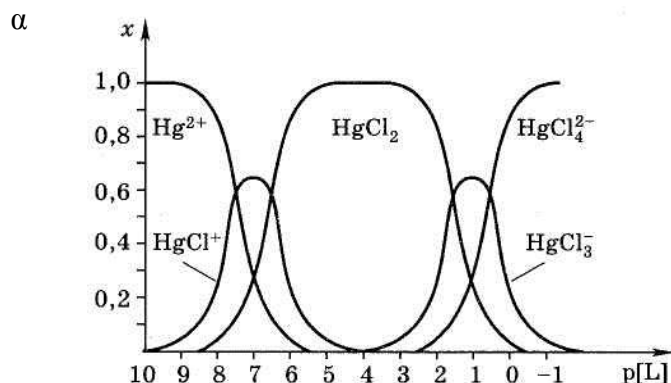


Рис. 7.1. Діаграма рівноваги в розчині хлоридних комплексів ртуті(II)

7.2. Чинники, що впливають на комплексоутворення

Стійкість комплексних сполук в розчині залежить від ряду чинників.

1. Природа іона металу і ліганда

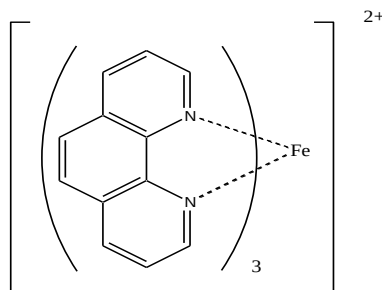
Найбільш важливими характеристиками центрального іона, від яких залежить стійкість, є його *заряд*, *радіус* і *структура електронної оболонки*. Комплекс тим міцніше, чим менше радіус катіона і більше його заряд. Це твердження справедливе в основному для катіонів з електронною структурою інертного газу, наприклад Al^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} та ін. На стійкість комплексів, утворених іонами, електронна оболонка яких відрізняється від оболонки благородних газів, окрім заряду і радіусу впливає поляризація, а також утворення σ - і π -зв'язків між центральним іоном і лігандом. Внесок останніх часто є вирішальним.

Невеликі іони з високим зарядом і низькою здатністю до поляризації Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zr^{4+} утворюють міцні комплекси з лігандами, в яких донорними атомами будуть O,O; іони великого розміру, що сильно поляризуються (Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+}), – з лігандами, що мають донорні атоми S,S, N,S. Тут йдеться саме про переважну взаємодію, тобто зовсім не виключена взаємодія з іншими лігандами, вона також відбувається, але з меншим ефектом.

З погляду **природи ліганда** стійкість комплексів центрального іона з одноатомним лігандом залежить від його *заряду*, *радіусу*, *електронної структури*. Наприклад, розмір ліганда обумовлює стеричні перешкоди при утворенні комплексів. Так, Al^{3+} утворює комплексні іони $[\text{AlF}_6]^{3-}$, але не утворює таких комплексів з іншими галогенід-іонами. Аналогічно $[\text{FeF}_6]^{3-}$ і $[\text{PF}_6]^-$.

У разі комплексів з багатоатомними лігандами стійкість залежить, крім того, від природи атомів, що безпосередньо взаємодіють з центральним іоном, від геометричних і інших особливостей будови лігандів. Зокрема, ще одним чинником, що обумовлює стійкість

комплексів, є їх здатність до утворення додаткових зв'язків з центральним іоном. Так, о-фенантролін утворює міцний комплекс з Fe(II) (фероїн) із-за додаткового π -зв'язку метал-ліганд, що утворився за рахунок зміщення частини електронної густини металу до ліганду, який містить велику кількість подвійних зв'язків.

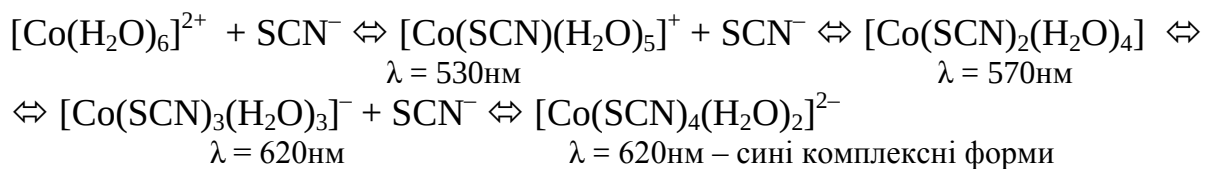


фероїн

Комплекс фероїну яскраво-червоного кольору використовується як індикатор в окисно-відновному титруванні. d-Електрон з центрального поля іона металу переноситься на вільну молекулярну орбіталь ліганду. Метал повинен бути в нижчому ступені окислення і повинна існувати вільна орбіталь у ліганда, що містить ланцюг сполучених подвійних зв'язків, приєднаних до донорного атому.

2. Вплив концентрації компонентів.

Утворення комплексів зазвичай проходить ступінчасто, тому в розчині завжди присутній набір частинок, від вільного іона металу до різних комплексів. З виразу константи стійкості видно, що чим більше концентрація ліганда, тим менше концентрація незв'язаного в комплекс вільного металу. Концентрація має особливе значення для малостійких комплексних сполук, наприклад, для комплексу Co^{2+} з SCN^- -іонами. При ідентифікації іонів кобальту з використанням цієї реакції застосовують 5-10 – кратний надлишок роданіду. Крім того, використовують добавку органічного розчинника (спирт, ацетон), який стримує дисоціацію комплексу і сприяє дегідратації акваіонів кобальту. $\lg\beta_4$ у воді складає 1,8, а в ацетоні $\lg\beta_4 = 13,72$.



3. Вплив рН.

Якщо йдеться про комплекси, до складу яких входять аніони сильних кислот, то підвищення кислотності практично не впливає на процес комплексоутворення, оскільки сильні кислоти у водних розчинах практично повністю дисоційовані.

Збільшення рН може привести до гідролізу іонів-комплексоутворювачів, хоча гідроліз протікатиме у меншій мірі. Тому

реакції комплексоутворення проводять в кислому середовищі. Для комплексів, до складу яких входить аніон слабкої кислоти, зменшення рН приводить до руйнування комплексу.

4. Вплив температури.

При нагріванні в молекулах, що володіють відносно великим запасом колиально-обертальної енергії, відбувається посилення внутрішньомолекулярних взаємодій. Це приводить до збільшення інтенсивності забарвлення деяких комплексних сполук, наприклад, сульфосаліцилатного комплексу Fe(III), фосформолібденової кислоти $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$.

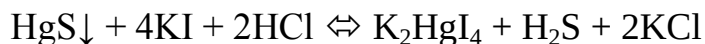
7.3. Використання комплексних сполук в аналізі

1. Якісна ідентифікація і кількісне визначення.

Багато комплексів інтенсивно забарвлено, забарвлення часто специфічне для даного іону.

2. Розчинення осадів.

Наприклад, HgS не розчиняється у кислотах, але розчиняється в присутності KI:



3. Для зміни окисно-відновного потенціалу і стабілізації іонів в нестійких ступенях окислення.

Наприклад, стабілізація іонів Co^{3+} у присутності нітрит-іонів відбувається внаслідок утворення комплексу $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Брудно-жовтий аміакат кобальту $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ на повітрі червоніє внаслідок утворення комплексу $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, який стійкіший.

4. Для розділення елементів, наприклад, методами хроматографії і екстракції.

5. Маскування і демаскування.

Маскування – це гальмування або повне стримування реакції у присутності інших речовин в цілях підвищення селективності аналітичних реакцій.

Перевагою маскування в порівнянні з методами відділення речовин (осадження, екстракція і ін.), що заважають, є експресність.

Способи маскування:

1. *Зрушити рівновагу* конкурентної реакції практично повністю вліво. Цього можна досягти наступними прийомами.

1.1. *Введення в систему завчасно великого надлишку продуктів реакції.* Так, протікання реакції $\text{Ce(IV)} + \text{AsO}_3^{3-} \rightleftharpoons \text{Ce(III)} + \text{AsO}_4^{3-}$ можна замаскувати, вводячи заздалегідь великий надлишок AsO_4^{3-} . Такий прийом застосовується порівняно рідко.

1.2. *Зміна pH.* Цей прийом (H^+ – маскуючий агент) ефективний в тих випадках, коли реагент має кислотний або основний характер.

2. *Введення маскуючого агента.*

Маскуючий агент знижує концентрацію іона, що заважає, в розчині. Він може також реагувати з визначуваним катіоном і знижувати його концентрацію в розчині. Тому до такого реагенту ставиться вимога – концентрація визначуваного іона в розчині після маскування повинна бути достатньою для отримання аналітичного сигналу.

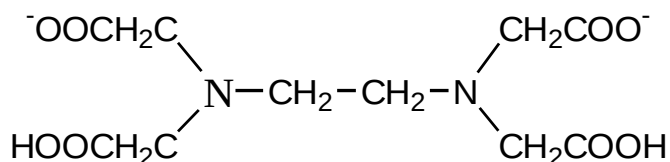
Прийоми реалізації другого способу:

а) зміна ступеню окислення іона, що заважає. Метод придатний для маскування окислювачів As(V), Fe(III), Cr(VI), V(V), Cu(II) і ін., а також відновників Sb(III), Cr(III), $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- і ін. Маскуючими реагентами служать $Na_2S_2O_3$, $NH_2OH \cdot HCl$, N_2H_4 , $SnCl_2$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$.

Наприклад, іони заліза(3+), що заважають ідентифікації іонів кобальту(2+) з роданід-іонами, легко маскуються хлоридом олова (II) внаслідок протікання реакції



б) зв'язування елемента, що заважає, в розчинну комплексну сполуку. Це найбільш поширений прийом маскування. Маскуючим агентом може бути будь-який органічний або неорганічний ліганд – винна, щавлева кислоти, багатоатомні спирти, тіосечовина, фторид-іони і ін. Дуже широко застосовується в цілях маскування етилендіамінтетраоцтова кислота ЕДТА або її динатрієва сіль Na_2H_2EDTA :

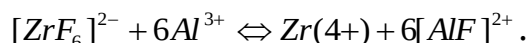


Наприклад, гравіметричному визначенню нікелю в сталях з реагентом диметилглюксимом заважають іони Fe^{2+} , Pd^{2+} . Іони паладію зустрічаються рідко, а залізо (2+) необхідно маскувати. Для цього азотною кислотою окислюють залізо(2+) в залізо(3+). Але реакція проводиться в лужному середовищі, отже, випадає гідроксид заліза(III). З метою маскування іонів заліза(III) використовують лимонну, винну або щавлеву кислоти.

При екстракційному розділенні і концентруванні Al^{3+} і Ti^{4+} з реагентом 8-оксихіноліном для запобігання екстракції титану його маскують, зв'язуючи в стійкий пероксидний комплекс $[TiO_2 \cdot H_2O_2]^{2+}$.

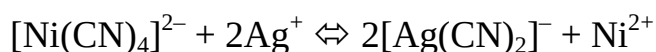
Іони міді(2+) забарвлені в блакитний колір, що часто заважає фотометричному визначенню інших елементів. Тому при аналізі сплавів на основі міді її часто маскують, зв'язуючи в безбарвний тіосульфатний комплекс $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$ ($\lg \beta_3 = 13,71$).

Демаскування – це процес, зворотний маскуванню. Якщо не провести попереднього демаскування, то у ряді випадків елемент може бути не виявлений. Наприклад, цирконій може бути “не знайдений” титруванням ЕДТА з ксиленоловим оранжевим у присутності фторид-іонів. Демаскувати цирконій і зруйнувати цей комплекс можна, зв'язуючи фторид-іони в інший комплекс:

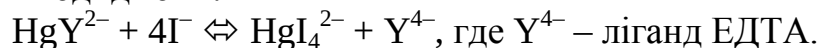


Це можливо, коли комплекс, що утворюється, міцніше вихідного або доданий значний надлишок солі алюмінію (наприклад, 30-кратний надлишок).

Демаскування Ni^{2+} у ціанідних розчинах проводять за допомогою срібла:



Демаскування може бути складовою частиною методу визначення. Наприклад, при демаскуванні ртуті в розчинах, що містять ЕДТА, використовують йодид-іони:



Виділяється еквівалентна кількість ЕДТА, яку титрують стандартним розчином солі міді.

Шляхом зміни рН розчину демаскують аміачні комплекси і гідроксокомплекси.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 235-265.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 63-85.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 179-224.

4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – Кн. 1. – С. 137-174.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 166-185.
6. Пятницкий И.В., Сухан В.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии. – М.: Наука, 1990. – 222 с.
7. Скопенко В.В. Хімія комплексних сполук. – Київ: Радянська школа, 1967. – 160 с.
8. Скопенко В.В., Савранский Л.І. Координаційна хімія. – Київ: Либідь, 1997. – 334 с.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Які сполуки називають комплексними? Їх основні признаки.
2. Запишіть рівняння утворення комплексної сполуки і поясніть її будову.
3. Дентатність ліганду. Поясніть залежність структури комплексу від дентатності ліганду.
4. Кінетична та термодинамічна стійкість комплексних сполук.
5. Основні кількісні характеристики комплексних сполук, які мають значення в аналітичній хімії.
6. Як залежить стійкість комплексів від природи іона металу і ліганда. Поясніть, чому Al^{3+} утворює іони AlF_6^{3-} , але не утворює таких іонів з іншими галогенід-іонами.
7. Як впливає концентрація ліганда і природа розчинника на процес комплексоутворення? Для чого при визначенні іонів кобальту з використанням реакції Co^{2+} з роданід-іонами додають органічний розчинник (спирт, ацетон)?
8. Чому при утворенні комплексів, до складу яких входять аніони сильних кислот, реакцію комплексоутворення зазвичай проводять в кислому середовищі? Як впливає зменшення рН на стан комплексної сполуки, до складу якої входить аніон слабкої кислоти?
9. Чим пояснюється збільшення при нагріванні інтенсивності забарвлення деяких комплексних сполук, наприклад, сульфосаліцилатного комплексу заліза(III)?
10. На чому ґрунтується використання комплексних сполук для ідентифікації і кількісного визначення іонів? Наведіть приклади.
11. Як змінюється окисно-відновний потенціал при утворенні комплексних сполук а) з відновником; б) з окислювачем?
12. Як можна розділити іони Fe^{3+} , Al^{3+} та Zn^{2+} хроматографічним методом, використовуючи реакції комплексоутворення?
13. Назвіть приклади розділення катіонів з використанням комплексних сполук методом екстракції, осадження.
14. В чому полягає процес маскуванню та демаскування іонів? Назвіть способи маскуванню.
15. Як можна уникнути впливу іонів Fe^{3+} при визначенні нікелю з диметилгліоксимом в сталях?
16. Як усунути вплив іонів Cu^{2+} при визначенні інших елементів, коли іони міді заважають своїм забарвленням?
17. Як можна демаскувати цирконій в присутності фторид-іонів?
18. Які існують методи демаскування?

Розділ 8

ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ В АНАЛІЗІ

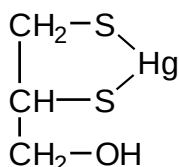
8.1. Гіпотеза аналогій

Вперше органічні реагенти в неорганічному аналізі були застосовані дуже давно. Це були речовини природного походження. У 1884 р. М.А. Ільїнській вперше запропонував синтетичний органічний реагент. Цей реагент – α -нітрозо- β -нафтол використовували для виявлення іонів кобальту. В 1905 р. Л.О. Чугаєв запропонував органічний реагент диметилгліоксим (реагент Чугаєва) для ідентифікації іонів нікелю.

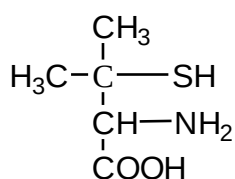
Органічні реагенти найчастіше є полідентатними лігандами. Комплекси з полідентатними лігандами називають **хелатами** (від грец. chele – клішня). Хелати, в яких замикання циклу супроводжується витісненням з кислотних груп ліганду одного або декількох протонів іоном металу, називаються **внутрішньокмплесними сполуками**.

Комплексоутворення іонів металів з органічними лігандами може служити **моделлю біологічно важливих систем**. Наприклад, в живій природі найбільш поширені тетрадентатні макроцикли – порфірини, які утворюють з катіонами різних елементів міцні координаційні сполуки.

Хелатуючі агенти використовуються в клініці як антидоти. Перший антидот – димеркапрол був синтезований в 1940 р. для лікування отруєння бойовою отруйливою речовиною, що містила миш'як, і отримав назву “Британський антилюїзит” (БАЛ). В даний час його часто застосовують для лікування отруєнь сполуками золота, ртуті, сурми і миш'яку. Наприклад, ртуть виводиться з організму у вигляді комплексу з димеркапролом:



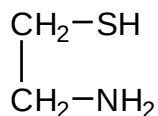
Пеніциламін застосовується при отруєнні міддю і використовується при лікуванні хвороби Вільсона – спадкового порушення процесу метаболізму, при якому мідь, що міститься в їжі, не виводиться, а накопичується в мозку, нирках і печінці, що приводить до смерті в ранньому віці. Хелат міді з пеніциламіном легко виводиться з сечею



пеніциламін

Комплексонат кальцію – найбільш ефективний засіб при отруєнні свинцем. При отруєнні берилієм застосовують великі дози саліцилату натрію.

2-Меркаптоетиламін (цистеамін) успішно застосовують для захисту від променевого ураження:



Вважається, що радіозахисні властивості цистеаміну обумовлені його здатністю захоплювати катіони важких металів, що виділяються з клітинок при опромінюванні.

Спектр антибактеріальної дії аналітичного реагенту 8-оксихіноліну аналогічний спектру дії пеніциліну. Бактерицидна дія обумовлена хелатоутворенням. Токсичною дією на бактерії, грибки володіє комплекс 8-оксихіноліну з важкими металами (залізом, міддю і ін.). Антибактеріальні властивості мають також комплекси металів з 1,10-фенантроліном.

В даний час в аналітичній хімії застосовується велике число органічних реагентів з метою ідентифікації речовин, їх кількісного визначення, для маскування, розділення і концентрування. Видана навіть серія книг “Аналітичні реагенти”.

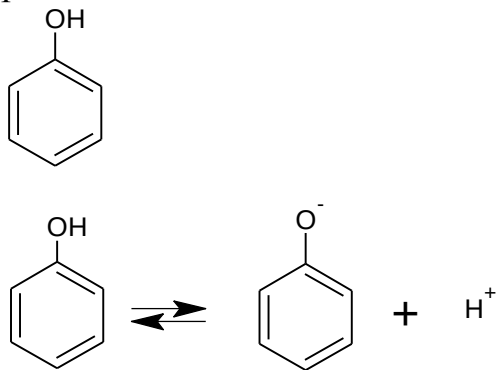
Як можна передбачити взаємодію органічних реактивів з неорганічними іонами і цілеспрямовано вибирати реагенти для аналітичних цілей?

Це можна легко зробити, скориставшись *гіпотезою аналогій В.І. Кузнєцова*.

Правила гіпотези аналогій:

1) Органічні реагенти, що містять гідроксильну групу -ОН кислотного характеру, взаємодіятимуть з тими катіонами металів, які утворюють нерозчинні у воді гідроксиди і приблизно в тих же умовах.

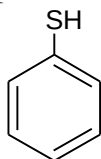
Наприклад, слабка кислота фенол (карболова кислота) у водних розчинах дисоціює з утворенням іона водню:



Схематично формулу фенолу можна записати R-OH, де R – органічний радикал. За гіпотезою аналогій фенол розглядається як органічне похідне простої неорганічної сполуки води H-OH. Тобто фенол в реакціях діє аналогічно воді і реагує з катіонами, що утворюють нерозчинні у воді гідроксиди. Наприклад, фенол утворюватиме комплексну сполуку з іонами Fe^{3+} у кислому середовищі.

2) Органічні реагенти, що містять гідросульфідну групу -SH, взаємодіятимуть з тими катіонами, які утворюють нерозчинні у воді сульфіді і приблизно в тих же умовах.

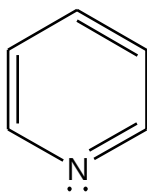
Наприклад, слабка кислота тіофенол:



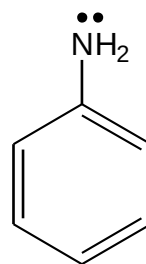
За гіпотезою аналогій цей реагент, формулу якого можна схематично записати як R-SH, розглядається як органічне похідне простої неорганічної сполуки сірководню H-SH. Тіофенол реагуватиме з катіонами, що утворюють нерозчинні у воді сульфіді, наприклад Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} . Оскільки сульфіді цих катіонів (IV група за сірководневою класифікацією) осаджуються в кислому середовищі, то і взаємодія цих катіонів з тіофенолом також протікатиме в кислому середовищі.

3) Органічні реагенти, що містять амінну групу (неподілена пара електронів у азоту), взаємодіятимуть з катіонами, що утворюють у воді аміакати.

Наприклад, піридин або анілін можна розглядати як органічні похідні аміаку $:\text{NH}_3$

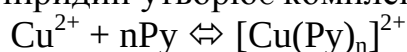


піридин (Py)



анілін

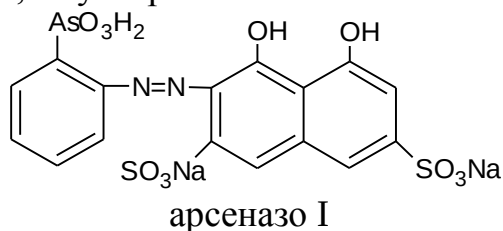
По аналогії з аміаком піридин утворює комплекси з іонами міді:



4) Органічні реагенти, що містять функціональні групи різних кислот і основ, реагуватимуть з тими катіонами металів, які утворюють сполуки з їх неорганічними аналогами.

Ця гіпотеза лягла в основу синтезу нових реактивів. Так, було відомо, що миш'якова кислота осаджує в кислому середовищі багато

катионів металів в ступені окислення +3 і +4. Отже, органічні похідні кислоти H_3AsO_4 також повинні взаємодіяти з високозарядними катіонами. Так були створені всесвітньо відомі реагенти торон і арсеназо для визначення Zr(IV) , Th(IV) , UO_2^{2+} . Наприклад, аналітичний реагент арсеназо I застосовують для спектрофотометричного визначення титану(III), цирконію(IV), торію(IV), ванадію(V), ніобію(V), танталу(V), рідкісноземельних металів. Уран(IV) утворює з арсеназо I у сильноокислому середовищі синьо-фіолетовий комплекс, а уран(VI) реагує з арсеназо I при pH 4,5 – 5,5 з утворенням блакитного комплексу.



8.2. Функціонально-аналітичні групи

З положень гіпотези аналогій видно, що молекули органічних реагентів повинні мати певні специфічні групи, здатні утворювати з атомами металів-комплексоутворювачів відносно міцні координаційні зв'язки, найчастіше – стійкі металоцикли. Ці групи називаються **функціонально-аналітичні** і діляться на солетвірні і комплексоутворюючі.

1. Приклади солетвірних груп:

–COOH	карбоксильна
–OH	гідроксильна
–SO ₃ H	сульфогрупа (або сульфонова)
–NH ₂	первинна аміногрупа
=NH	вторинна аміногрупа
–SH	гідросульфідна
–AsO ₃ H ₂	арсонова
=NOH	оксимна
–PO ₃ H ₂	фосфонова

Всі ці групи містять іони водню, які при взаємодії заміщаються катіонами металів.

2. Приклади комплексоутворюючих груп:

=CO	карбонільна
–OH	гідроксильна спиртова

=S	тіоефірна
-NH ₂	первинна аміногрупа
=NH	вторинна аміногрупа
≡N	третинна аміногрупа
-CN	ціанідна
=NOH	оксимна
-SCN	роданідна
—N=N—	діазогрупа

Всі комплексоутворюючі групи містять в своєму складі атоми, що мають неподілені пари електронів. Саме тому комплексоутворюючі групи взаємодіють з іонами металів з утворенням донорно-акцепторного зв'язку.

Молекули органічного реагенту найчастіше мають і ту, і іншу групу і саме завдяки цьому є полідентатними лігандами, тобто метал-комплексоутворювач зв'язаний з органічним лігандом двома і більш зв'язками.

Накопичений експериментальний матеріал дозволив провести класифікацію великого числа атомних груп, які здатні давати селективні реакції з певними іонами. Атомні групи, здатні давати селективні реакції на катіони металів, представлені в табл. 8.1.

Таблиця 8.1. Характерні комплексоутворюючі групи аналітичних реагентів

Іон металу	Аналітична функціональна група
Ag(I)	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ \text{S}=\text{C}-\text{NH}-\text{C}=\end{array}$
Bi(III)	$\begin{array}{c} \text{—HN—C—A—C—NH—} \\ \qquad \parallel \qquad \parallel \\ \qquad \text{S} \qquad \text{S} \end{array} \quad (\text{A} = \text{S}, \text{NH})$
Cd(II)	—N=N—NH—
Co(III)	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{NOH} \end{array}$
Cu(II)	$\begin{array}{c} \qquad \qquad \\ \text{—C—C—} \\ \quad \parallel \\ \text{OH} \quad \text{NOH} \end{array}$
Fe(II)	$\begin{array}{c} \text{=C=C—C—} \\ \qquad \parallel \quad \parallel \\ \qquad \text{OH} \quad \text{NOH} \end{array}$
Fe(III)	$\begin{array}{c} \text{—C—CH}_2\text{—C—} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \text{O} \end{array}$
Ni(II)	$\begin{array}{c} \text{—C—C—(N)} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{RN} \quad \text{NOH} \end{array}$

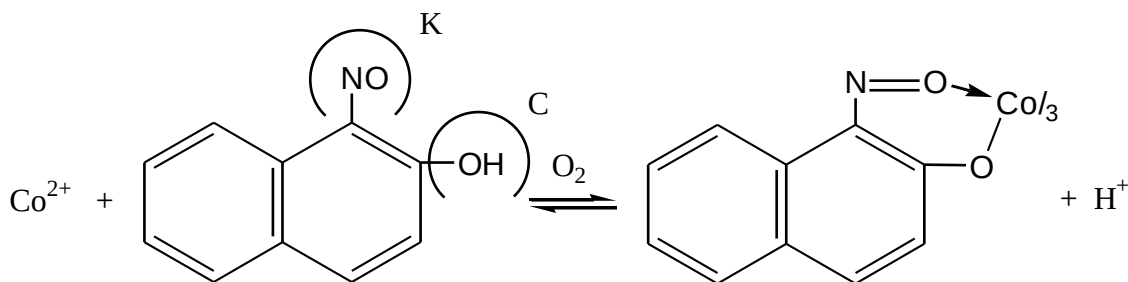
Sb(III)	
Ti(IV)	
Ru(III)	
Zr(IV)	$-\text{N}=\text{N}-, -\text{AsO}_3\text{H}_2$

Розглянемо окремі аналітичні реагенти.

1. α -Нітрозо- β -нафтол

Реактив використовують для виявлення і гравіметричного визначення кобальту. При взаємодії з солями кобальту(II) утворюється інтенсивно-червоний осад хелату тривалентного кобальту CoL_3 .

В молекулі α -нітрозо- β -нафтолу солетвірна група $-\text{OH}$ (відмічена буквою С), комплексоутворююча група $-\text{NO}$ (відмічена буквою К). Реакцію комплексоутворення схематично можна записати таким чином:



Цей реагент з іонами Co(III) утворює хелатні комплекси складу CoL_3 (структуру хелата записано схематично). При взаємодії реагенту з іонами Co(II) він спочатку окислює Co(II) до Co(III) , і тому в комплексі кобальту(III) з α -нітрозо- β -нафтолом містяться домішки продуктів відновлення реагенту.

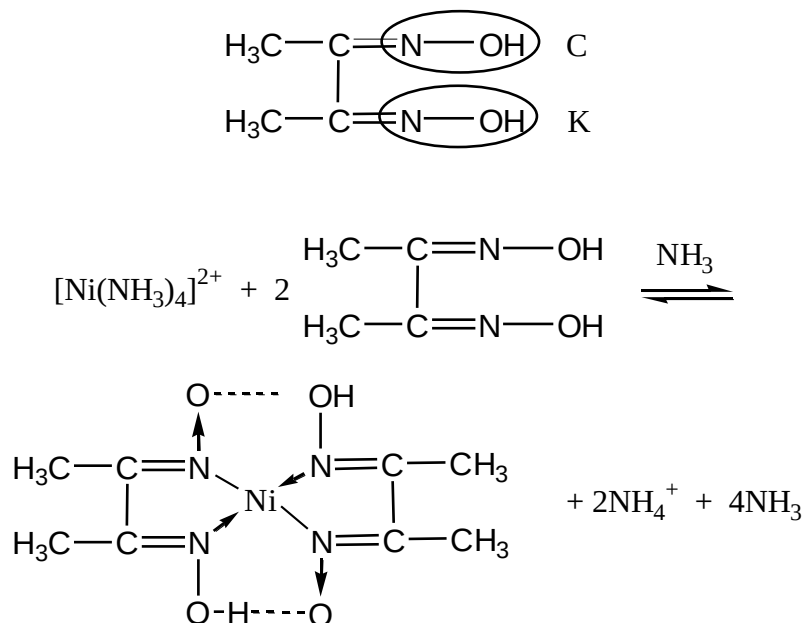
2. Диметилгліоксим (діацетилдіоксим, реактив Чугаєва)

Це кращий реактив для виявлення, відділення і кількісного визначення нікелю(II). У аміачному середовищі диметилгліоксим, який можна умовно записати як H_2Dm , утворює з іонами Ni^{2+} рожево-червоний осад кислої солі – диметилгліоксимату нікелю:



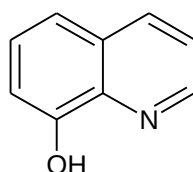
Реактив утворює також малорозчинну сполуку з іонами паладію(II) і розчинний комплекс з іонами заліза(II).

У молекулі диметилгліоксиму дві однакові функціональні групи =NOH (оксимні). Одна з них – солетвірна (відмічена літерою С), а інша – комплексоутворююча (відмічена літерою К).



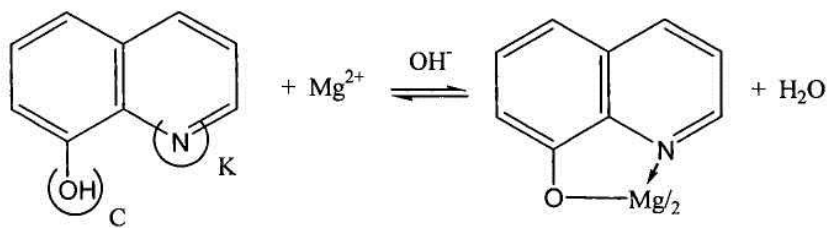
За даними рентгеноструктурного аналізу структура диметилгліоксимату нікелю плоска. Атом водню гідроксильної групи однієї молекули утворює водневий зв'язок з оксимною групою іншої молекули реагенту, зменшуючи гідрофільний характер молекули хелату нікелю(II).

3. 8-Оксихінолін



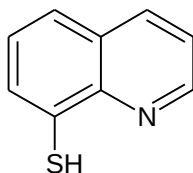
Цей органічний реагент взаємодіє приблизно з 40 катіонами металів, які утворюють малорозчинні гідроксиди або розчинні амінокомплекси. рН взаємодії реагенту з іонами деяких металів складає відповідно: Al^{3+} – 5; Cu^{2+} – від 5 до 14; Fe^{3+} – від 3 до 11; Ca^{2+} – 9; Mg^{2+} – 9; Ni^{2+} – 5.

У молекулі реагенту солетвірна група –OH (відмічена літерою С), комплексоутворююча група $\equiv\text{N}$ (відмічена літерою К). 8-Оксихінолін взаємодіє з катіонами більшості металів з утворенням малорозчинних сполук – оксихінолінатів. Наприклад, реакцію утворення 8-оксихінолінату магнію можна схематично представити таким чином:



Якщо змінювати рН розчину, з використанням 8-оксихіноліну можна осадити іони одних металів у присутності інших. Із застосуванням цього реактиву метали визначають гравіметричним, титриметричним та фотометричним методами

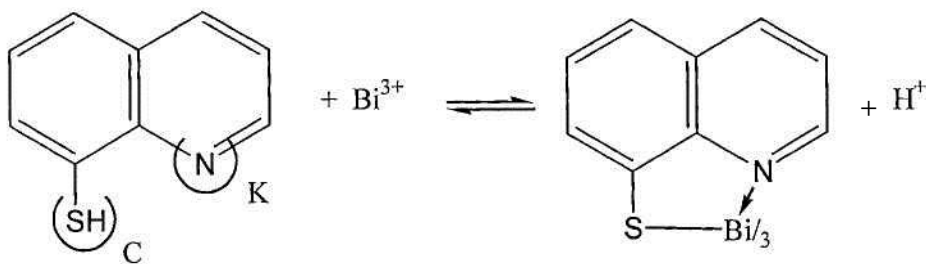
4. 8-Меркаптохінолін



Реагент взаємодіє з катіонами металів, які утворюють малорозчинні сульфіді або розчинні амінокомплекси: Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , $Sb(III)$, Zn^{2+} і ін. Цей реагент взаємодіє також з катіонами ренію, золота, срібла, платини, осмію, молібдену і ін.

Солетвірна група – SH, комплексоутворююча $\equiv N$.

Реакцію взаємодії 8-меркаптохіноліну з катіонами вісмуту(III) умовно можна записати таким чином:



8.3. Правило циклів

Щоб вступити в реакцію комплексоутворення з катіоном металу, органічний ліганд повинен мати функціональні аналітичні групи, розташовані певним чином. При цьому утворюються комплексні сполуки, що мають в своїй структурі цикли.

Правило циклів:

катиони металів утворюють стійкі комплексні сполуки з органічними лігандами тоді, коли в молекулі знаходяться 5-ти або 6-тичленні цикли, включаючи катіон металу. Чим більше таких циклів в молекулі, тим більш стійка сполука.

Відмічене Л.О.Чугаєвим збільшення міцності комплексних сполук, що утворили п'яти- і шестичленні цикли, отримало подальший розвиток в **концепції хелатного ефекту**, яка відображає збільшення стійкості циклічної сполуки (в даному випадку хелату) в порівнянні з аналогічним комплексом з монодентатним лігандом. Поняття “хелатний ефект” введено Шварценбахом, який запропонував кількісно характеризувати ефект величиною збільшення константи стійкості хелатного комплексу в порівнянні з нециклічною сполукою з таким же числом монодентатних лігандів такої ж природи, що і донорні атоми хелату (реагенту). Так, наприклад, хелатний ефект (β_{Chel}) у разі простого етилендіамінового комплексу (en) є різницею:

$$\lg \beta_{\text{Chel}} = \lg \beta_{\text{Men}^{2+}} - \lg \beta_{\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}},$$

що, по суті характеризує реакцію $\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{en} = \text{Men}^{2+} + 2\text{NH}_3$.

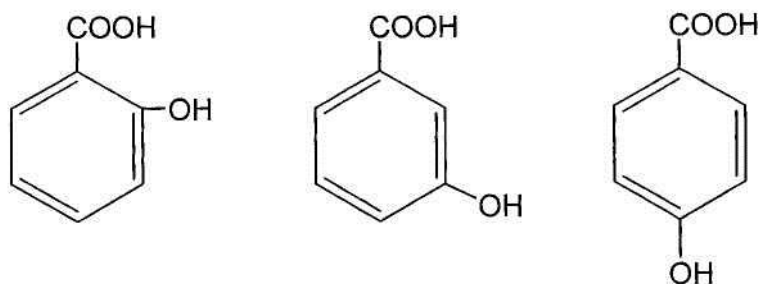
У табл. 8.2 приведені термодинамічні характеристики цієї реакції (зміна ентальпії ΔH и ентропії ΔS).

Таблиця 8.2. Термодинамічні характеристики хелатного ефекту реакції
 $\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{en} = \text{Men}^{2+} + 2\text{NH}_3$

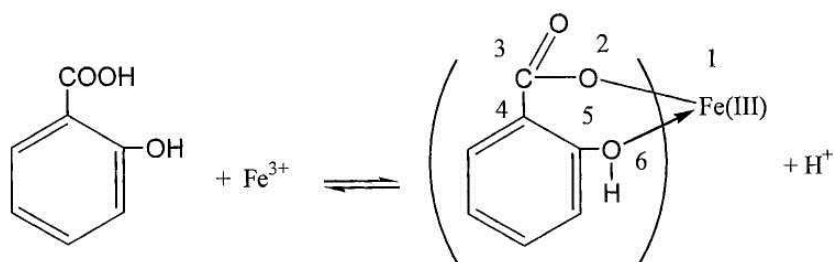
M^{2+}	$\lg \beta_{\text{Chel}}$	$-\Delta H_{\text{Chel}}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{\text{Chel}}, \text{кДж/моль}$
Ni^{2+}	2,49	5,9	27,8
Cu^{2+}	3,07	11,4	20,5

Як видно, при протіканні реакції $\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+} + \text{en} = \text{Men}^{2+} + 2\text{NH}_3$ спостерігається досить велике збільшення ентропії, зв'язане, очевидно, із збільшенням числа частинок в розчині, тобто із зростанням безпорядку. Саме ця обставина була привернута в першу чергу для пояснення природи хелатного ефекту. Згодом було встановлено, що має значення і ентальпія хелатного ефекту і ряд інших чинників, зокрема, розмір і число циклів.

Розглянемо правило циклів на прикладі визначення Fe^{3+} з саліциловою кислотою. Функціональні групи в молекулі саліцилової кислоти можуть бути розташовані в орто-, мета- і параположенні:

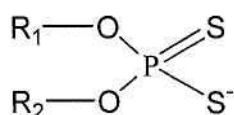
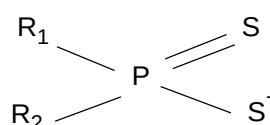
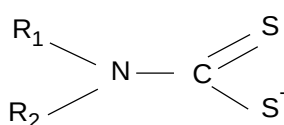


Саліцилова кислота реагує з катіонами Fe^{3+} тільки якщо ці групи розташовані в орто-положенні. При цьому утворюється шестичленний цикл. У разі пара-саліцилової кислоти утворюється восьмичленний цикл і реакція не відбувається.



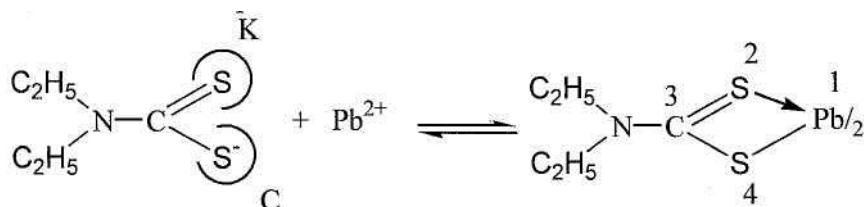
Виключення з правила циклів:

виключенням є дитіокарбамати і дитіофосфати загальної формули



Ці реагенти утворюють дуже стійкі комплекси з d-елементами Ag(I) , Hg(II) , Cd(II) , Zn(II) , Bi(III) , Cu(II) , Co(II) , Pd(II) і ін., що містять чотиричленні цикли.

Наприклад, при утворенні діетилдитіокарбамата свинцю(II)

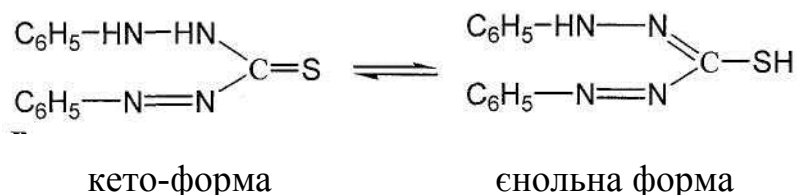


молекула хелату містить чотиричленні цикли:

Зупинимося на розчинності хелатів. Маючи велику гідрофобну частину, практично всі розглянуті нами хелати малорозчинні у воді, але

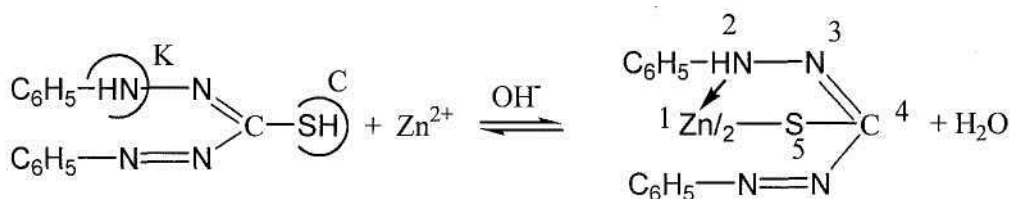
добре розчиняються в органічних розчинниках. Екстракційне вилучення хелатів використовують для відділення і концентрування елементів. Наприклад, екстракція комплексів важких металів з **дитизоном** в органічний розчинник може служити тестом на суму важких металів у воді.

Для молекули дитизону характерна кето-снольна таутомерія:



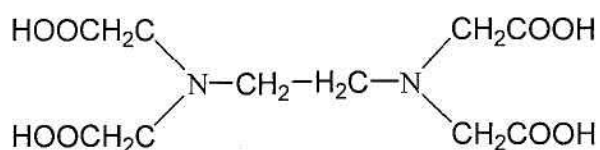
Снольна (точніше, тіольна) форма є слабкою двоосновною кислотою, здатною відщеплювати іони водню, в першу чергу – від групи –SH, і утворювати комплекси з іонами металів. Наявність лугу сприяє зміщенню рівноваги вправо.

Вперше дитизон був запропонований як реагент на катіони цинку(2+), з якими він утворює комплекс малинового кольору – дитизонат цинку $\text{Zn}(\text{HDz})_2$, розчинний в органічних розчинниках і такий, що містить п'ятичленний цикл:



Дитизон використовується також для визначення Cu(II) , Ag(I) , Au(III) , Cd(II) , Hg(II) , In(III) , Tl(I) , Pb(II) , Bi(III) , Co(II) , Ni(II) , Pd(II) , Pt(II) і деяких інших іонів.

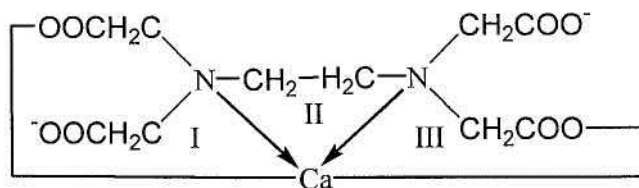
Проте серед органічних аналітичних полідентатних лігандів є і такі, які утворюють розчинні у воді внутрішньокмплесні сполуки. Це амінополікарбонові і амінополіфосфонові кислоти або **комплексони**. Найвідоміший серед них – це етилендіамінтетраоцтова кислота (ЕДТА):



Динатрієва сіль цієї кислоти $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ називається трилон Б або комплексон III (гексадентатний ліганд). У індивідуальному кристалічному стані існує у формі дигідрату $\text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Комплекси, що утворюються іонами металів з комплексонами, називаються **комплексонати**. Комплексонати – координаційні сполуки металів з аніонами комплексонів.

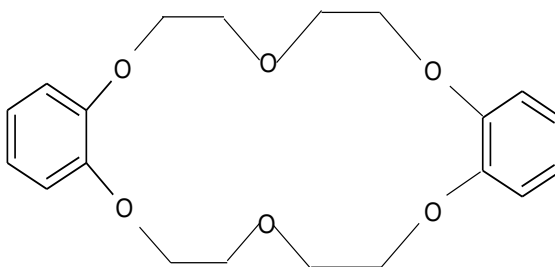
Структурну формулу комплексоната кальцію можна записати таким чином:



У структурі комплексу 3 цикли. Комплексон III утворює стійкі комплексні сполуки з двох-, трьох- і чотирьохзарядними іонами металів при різному значенні рН.

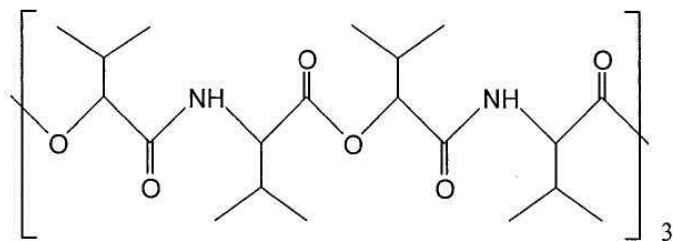
Інший клас органічних реагентів, здатних зв'язувати іони і малі молекули, включаючи їх у внутрішню порожнину і утримуючи за рахунок взаємодії з декількома гетероатомами, називають **макроциклами**.

Це циклічні сполуки з дев'ятьма або більш членами кільця (включаючи всі атоми) і з трьома або більш зв'язуючими (донорними) атомами – O, N, S, P або іншими. Наприклад, дибензо-18-краун-6 (**краун-ефір**):



При утворенні комплексу молекула реагенту, подібно до корони (crown), вінчає катіон металу, що зв'язується в комплекс, або катіон металу входить в середину циклу. Макроциклічні сполуки утворюють стійкі комплекси з тими катіонами, іонний радіус яких найкращим чином відповідає радіусу порожнини кільця (після закінчення комплексоутворення). Хімія макроциклічних сполук почалася з відкриття нового антибіотика **валіноміцину**. Валіноміцин затримує обмін калію в живих організмах, унаслідок чого хвороботворні мікроорганізми в його присутності не розвиваються.

Структурна формула валіноміцину умовно може бути записана так:



Жорсткий ліганд цього **криптан**ду (у його макроциклічній структурі є внутрішньомолекулярна порожнина – крипта) проявляє “під селективності”, він здатний розрізняти катіони, розміри яких або менші, або більші розміру їх порожнини. Валіноміцин “складається”, утворюючи за рахунок внутрішньомолекулярних зв'язків майже октаедричну координаційну сферу, до якої легко підходять іони калію або рубідію. Його координуючі карбонільні кисневі атоми розташовуються при цьому у вже готовому для комплексоутворення положенні; така конформація валіноміцину характерна для комплексу з калієм і в твердій фазі, і в розчині. Аналітики використали валіноміцин в якості **електродної речовини** і створили на його основі іон-селективний електрод на калій.

Краун-ефіри сприяють транспорту катіонів через мембрани в живих організмах, каталізують реакції, збільшують розчинність солей, навіть таких “безнадійних” як сульфат барію, використовуються в якості екстрагентів. У біологічних процесах макроцикли служать захистом від супероксидних радикалів $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$, що представляють небезпеку для живих організмів. Деякі макроцикли безпосередньо взаємодіють з ферментами. Структуру макроциклів мають циклодекстрини (природні речовини олігосахариди). Вони володіють каталітичною активністю. Реагуюча молекула входить в порожнину циклодекстринів за типом “господар – гість”. Для циклодекстринів найбільш характерна здатність зв'язувати незаряджені малополярні молекули: таке комплексоутворення дуже нагадує специфічне зв'язування у фермент-субстратному комплексі, тому циклодекстрини широко використовуються для моделювання біохімічних реакцій.

Краун-ефіри, як і ЕДТА, використовуються в хелатотерапії. Хелатуючий агент повинен достатньо міцно зв'язувати метал і бути дуже селективним, тобто не виводити з організму цинк, кальцій і інші біометали. Зрозуміло, сам макроцикл повинен бути нетоксичним. Наприклад, радіоактивний ізотоп Sr-85 може бути видалений з організму за допомогою краун-ефірів. Макроциклічні сполуки здатні доставити цілеспрямовано в певне місце організму молекулу лікарської речовини за рахунок нетоксичного молекулярного капсулювання. Введення тваринам всередину комплексу сульфомонометаксину в суміші з краун-ефіром у декілька разів збільшує рівень вільного сульфаніламід у крові. Це

пояснюється тим, що полегшується його транспорт через стінки шлунково-кишкового тракту.

Існують і аніоноактивні макроцикли. Їх використовують в специфічному розчиненні каменеутворень в різних органах (карбонатні, оксалатні, фосфатні, цистеїнові і ін. камені).

Макроцикли використовують для знешкодження стічних вод (виділяють метали і токсичні домішки). Вони здатні уловлювати токсичні речовини (метилртуть, бензол, фенол) з газової і парової фаз. Макроциклічні сполуки при обробці кислих високоактивних ядерних відходів екстрагують 99,9% цезію і стронцію.



1. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 76-85.
2. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 179-224.
3. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Высш.шк., 2004. – Кн. 1. – С. 160-174.
4. Пилипенко А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. – Київ: Вища школа, 1972. – 216 с.
5. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. – М.: Мир, 1967.- 407 с.
6. Хольцбехер З. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1979. – 752 с.
7. Умланд Ф. Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975. – 531 с.
8. Альберт А. Избирательная токсичность. Физико-химические основы терапии. В 2х томах. – М.: Медицина, 1989. – Т. 1. – 399 с., Т. 2. – 428 с.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Загальні поняття про органічні аналітичні реактиви, хелатні і внутрішньокмплесні сполуки.
2. Комплексоутворення іонів металів з органічними реагентами як модель біологічно важливих систем.
3. Правила гіпотези аналогій.
4. Функціонально-аналітичні групи органічних аналітичних реагентів.

5. Характерні комплексоутворюючі групи органічних аналітичних реагентів. Приклади органічних реагентів і їх взаємодія з іонами металів.
6. Правило циклів Чугаєва. Концепція хелатного ефекту.
7. Комплекси і комплексонати металів.
8. Макроциклічні сполуки, їх особливості і застосування.

Розділ 9

ОКИСНО-ВІДНОВНА РІВНОВАГА І ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

9.1. Окисно-відновна пара. Редокс-потенціал

Окисно-відновні реакції відбуваються з перенесенням електронів, тобто супроводжуються зміною ступеню окислення елементу. При цьому відновники окислюються, віддають електрони. Окислювачі – відновлюються, приймають електрони. Число електронів, відданих відновником, рівне числу електронів, прийнятих окислювачем. Тобто окисно-відновна реакція



може бути представлена двома напівреакціями:

$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}$ – напівреакція відновлення, в ході якої окислювач (іони заліза) переходить з своєї окисленої форми у відновлену;

$\text{Sn(II)} - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn(IV)}$ – напівреакція окислення, в ході якої відновник (іони олова) переходить з своєї відновленої форми в окислену. При протіканні окисно-відновної реакції обов'язково повинно бути дві редокспари.

Сукупність окисленої і відновленої форм елементу називається редокс-парою.

Редокс-пара позначається у вигляді дробу таким чином: $\text{Sn(IV)}/\text{Sn(II)}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, тобто в чисельнику – окислена форма, в знаменнику – відновлена форма. У загальному вигляді редокс-пара записується *ox/red*. У будь-якій окисно-відновній реакції беруть участь не менше двох редокс-пар. Для характеристики окисно-відновної здатності пари користуються величиною ***окисно-відновного (або редокс) потенціалу***. Редокс-потенціал позначається $E_{\text{ox/red}}$ і вимірюється у вольтах.

Експериментально визначити редокс-потенціал окремо взятої пари не можна. Можна зміряти різницю потенціалів, тобто величину одного потенціалу щодо іншого. Але тоді якийсь один з потенціалів пари необхідно вибрати за стандартний, тобто за точку відліку.

Такою парою умовилися рахувати систему $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$ (водневий електрод). При $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л, тиску водню 1 атм потенціал пари водню $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ прийнято вважати рівним нулю при будь-якій температурі.

Схема водневого електроду представлена на рис. 9.1.

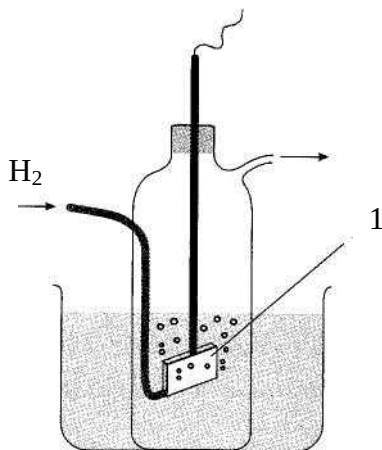


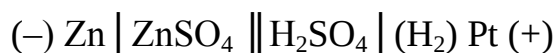
Рис. 9.1. Водневий електрод

Водневий електрод – це стакан, заповнений 1,25 М розчином соляної кислоти або сірчаною кислотою з концентрацією $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ моль/л. Активність іонів водню в розчині $a(\text{H}^+) = 1$ моль/л. У розчин HCl (або H_2SO_4) опущений електрод з платини (позначений цифрою 1), покритий високодисперсною платиною («чорню»). У стакан пропускають газоподібний водень (стрілка) під тиском 1 атм (101,3 кПа). Платинова чорнь добре адсорбує газоподібний водень. На електроді відбувається реакція $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$. Виникає потенціал окисно-відновної пари $2\text{H}^+/\text{H}_2$, який умовно прийнятий за нуль.

Якщо скласти гальванічний елемент (або зібрати електрохімічну комірку) з водневого електроду і електроду, що складає яку-небудь окисно-відновну пару, то електрорушійна сила ЕРС такого елементу служить кількісною оцінкою окисно-відновної здатності пари.

Наприклад, якщо потрібно заміряти потенціал пари Zn^{2+}/Zn , то збирають електрохімічний ланцюг (рис. 9.2).

Редокспотенціал, що вимірюють у стандартних умовах щодо водневого електрода, називається **стандартним або нормальним потенціалом** і позначається E° . Його величина для температури 25°C наведена в довіднику. Схематично зібраний гальванічний елемент відповідно до рішення ІЮПАК записують у такий спосіб:



Формули речовин, що перебувають в одному розчині, записують через кому, а границю між електродом і розчином або між різними розчинами позначають вертикальною рисою $\mid$.

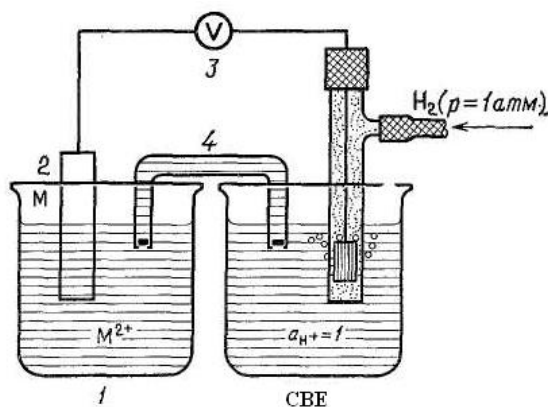
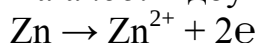


Рис. 9.2. Електрохімічна комірка:

1 – розчин солі Zn^{2+} (M^{2+}); 2 – металевий цинк (М); 3 – пристрій для вимірювання напруги; 4 – сольовий місток або електролітичний ключ (насичений розчин KCl в агар-агарі), що забезпечує електричний контакт між двома судинами і запобігає прямій взаємодії вмісту обох напівелементів; СВЕ – стандартний водневий електрод

Подвійна вертикальна риса || показує, що так званий дифузійний потенціал, що виникає на поверхні розподілу розчинів різного складу, зведений до мінімуму або елімінований за допомогою сольового містка.

На аноді відбувається розчинення цинкової пластинки:



На катоді – відновлення водню:



Якщо в зовнішньому ланцюзі комірки потік електронів спрямований від цинкового електрода до стандартного водневого електрода, то потенціал пари Zn^{2+}/Zn умовно прийнятий за негативну величину (йому приписують негативний знак) і навпаки. Так, стандартний електродний потенціал пари цинку $E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ В.

9.2. Електрохімічні і електролітичні комірки. Електроаналітичні методи

Механізм переносу електрики в комірці на різних ділянках ланцюга неоднаковий. В електродах і в зовнішніх провідниках електрика переноситься електронами, вони рухаються від аноду до катода. У розчині електрика переноситься іонами. Ланцюг замикається за рахунок того, що іонна провідність на поверхні електродів переходить в електронну. Вимірювальний пристрій у зовнішньому ланцюзі може бути пасивним, а може бути й активним, за його допомогою можна контролювати та регулювати напрямок і глибину протікання окисно-відновної реакції.

Комірки бувають двох типів:

Гальванічний елемент – це комірка, що працює довільно і служить джерелом електричної енергії, що виникає за рахунок протікання в ній

хімічних реакцій. Цю ж комірку можна приєднати до зовнішнього джерела напруги. У цьому випадку, приклавши достатню напругу, можна змінити напрямок окисно-відновної реакції і змусити протікати струм у протилежному напрямку. Електрохімічну комірку, що є споживачем енергії, необхідної для протікання в ній хімічних реакцій, називають **електролітичною коміркою**.

Незалежно від режиму роботи комірки, один з електродів повинен оборотно реагувати на зміну концентрації речовини (**індикаторний електрод**), а потенціал другого електрода повинен бути стійким, відтворюваним і не залежати від складу розчину. Другий електрод називається **електродом порівняння**, це точка відліку вимірюваного параметра індикаторного електрода. Вимірювані параметри електрохімічної комірки покладені в основу класифікації електроаналітичних методів (табл. 9.1).

Таблиця 9.1. Електроаналітичні методи

Вимірюваний параметр електрохімічної комірки	Умови виміру	Метод
Потенціал E , В	$I=0$	Потенціометрія
Струм I , А	$I=f(E_{\text{зовн.}})$	Вольтамперометрія
Кількість електрики Q , Кл	$I=\text{const}$ або $E=\text{const}$	Кулонометрія
Питома електрична провідність κ , $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$	$I_{\sim}$, 1000 Гц	Кондуктометрія
Маса m , м	$I=\text{const}$ або $E=\text{const}$	Електрогравіметрія

Повернемося до стандартних або нормальних потенціалів. Вони представлені нижче на мал. 9.3 у вигляді діаграми окисно-відновних потенціалів (у вольтах).

Величини стандартних редокс-потенціалів, наведені в довіднику, не залежать від концентрації реагентів і іонної сили і є термодинамічними константами. На діаграмі (рис. 9.3) вони розташовані в порядку зростання від $-1,66$ В до $+1,84$ В

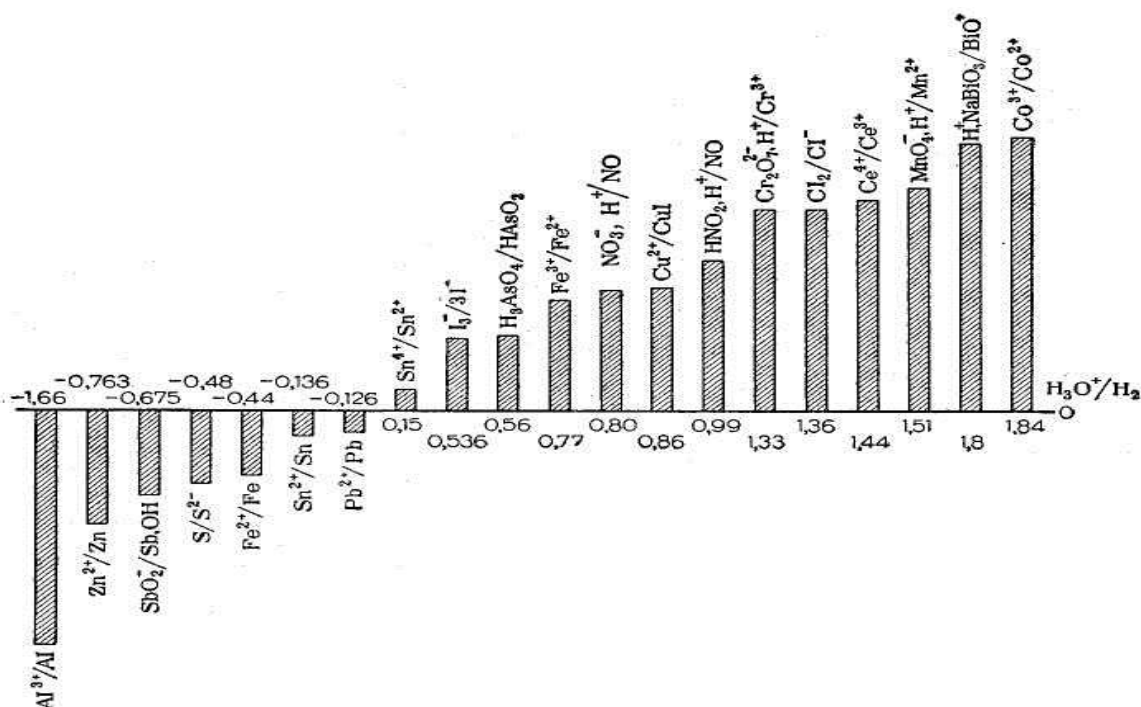
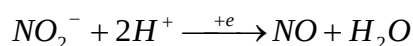
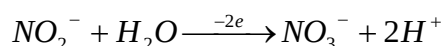


Рис. 9.3. Діаграма стандартних редокс-потенціалів

Загальне правило: чим більша величина стандартного редокс-потенціалу, тим більш сильним окислювачем є окислена форма пари і тим більш слабким відновником є її відновлена форма.

Найбільш сильні окислювачі згруповані праворуч у таблиці (BiO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Окислені форми вісмуту, марганцю і хрому є найсильнішими окислювачами. У той же час відновлені форми цих елементів є дуже слабкими відновниками. Сильні відновники згруповані в лівій частині таблиці.

Кожний окислювач може окислювати речовини, що знаходяться ліворуч від нього в таблиці (тобто з меншими стандартними потенціалами). А кожний відновник може відновлювати речовини, що знаходяться праворуч від нього, тобто з більшими стандартними потенціалами. Наприклад, стандартний потенціал системи $E^\circ_{\text{NO}_3^-, \text{H}^+/\text{HNO}_2} = 0,94\text{V}$. Речовини, у яких E° більше, ніж у нітрит-іонів, їх окислюють, наприклад, KMnO_4 . А ті речовини, у яких потенціал нижче – їх відновлюють, наприклад, йодид-іони.



Величина потенціалу пари в нестандартних умовах залежить від активностей окисленої і відновленої форм a_{ox} і a_{red} . Ця залежність виражається **рівнянням Нернста**:

$$E_{\text{ox/red}} = E^\circ_{\text{ox/red}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}},$$

де $E_{ox/red}$ – потенціал пари в момент рівноваги (В);

$E^{\circ}_{ox/red}$ – стандартний потенціал, тобто потенціал при $a = 1$ моль/л;

R – універсальна газова постійна ($8,3144 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

F – число Фарадея ($96493 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$);

T – абсолютна температура (К);

n – число електронів, що беруть участь у напівреакції.

Постійні величини і коефіцієнт переходу від натуральних логарифмів до десяткових (2,3) можна замінити температурним коефіцієнтом, рівним при $+20^{\circ}\text{C}$ 0,059. Рівняння Нернста тоді можна представити так:

$$E_{ox/red} = E^{\circ}_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

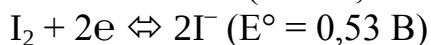
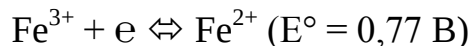
Активності a_{ox} і a_{red} повинні бути зведені в ступінь, рівну стехіометричному коефіцієнту в рівнянні напівреакції. Крім того, під знак логарифма повинні бути включені активності всіх компонентів, що супроводжують окислену або відновлену форми, за винятком води, твердих речовин, вільних металів і газів. Тверді речовини, молекули розчинника або вільні метали при стиканні з розчином перебувають у термодинамічному стандартному стані і їхні активності приймаються рівними 1.

9.3. Напрямок реакцій окислення-відновлення

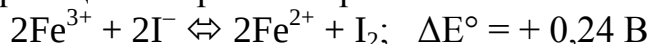
Окисно-відновна реакція між двома речовинами протікає в напрямку утворення більш слабких окислених і відновлених форм. Для визначення напрямку необхідно порівняти E° обох пар, що беруть участь у реакції. Для цього потрібно написати напівреакції у формі напівреакцій відновлення і обчислити значення ΔE . Якщо $\Delta E = E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2 > 0$, реакція протікає зліва направо, якщо $\Delta E < 0$ – справа наліво.

Наприклад, визначимо, у якому напрямку протікає реакція між Fe^{3+} і I^- .

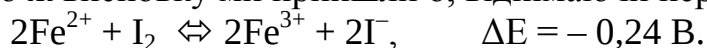
Напівреакції:



Порівняємо кількість електронів в двох реакціях, віднімаємо другу напівреакцію з першої і переносимо члени зі знаком мінус:



Отже, реакція протікає зліва направо, тобто з виділенням йоду I_2 . До такого ж висновку ми прийшли б, віднімаючи першу реакцію від другої:



Реакція протікає справа наліво, тобто з виділенням I_2 .

9.4. Фактори, що впливають на величину редокс-потенціалу

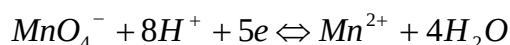
1. *Вплив електростатичних взаємодій.* У цьому випадку рівняння Нернста можна представити так:

$$E_{ox/red} = E^0_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]f_{ox}}{[red]f_{red}} = E^0_{ox/red} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{ox}}{f_{red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox]}{[red]} = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

де E^0 – формальний потенціал, що залежить від іонної сили розчину.

2. *Температура.* З рівняння Нернста видно, що чим вище температура, тим більше величина потенціалу.

3. *Вплив рН.* Якщо в окисно-відновній реакції беруть участь іони водню (наприклад, якщо *Ox* або *Red* являють собою кисневмісні сполуки, кислоти або основи), то вони можуть впливати на напрямок реакції і константу рівноваги. Наприклад, для редокс-пари марганцю рівняння Нернста можна представити в такий спосіб:



$$E_{MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}} + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-} \cdot a_{H^+}^8}{a_{Mn^{2+}}}$$

$$E_{MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}} = E^0_{MnO_4^-, H^+ / Mn^{2+}} + \frac{0,059}{n} \lg a_{H^+}^8 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Сума двох перших членів – формальний потенціал E^0 , що залежить від рН розчину. Змінюючи кислотність розчину, можна змінювати напрямок реакцій.

Наприклад, установимо по величині редокс-потенціалу напрямок реакції $AsO_4^{3-} + 2H^+ + 2I^- \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$

при а) $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$ моль/л;

$[H^+] = 1$ моль/л

б) $[AsO_4^{3-}] = [AsO_3^{3-}] = 1$ моль/л;

$[H^+] = 10^{-7}$ моль/л

$$E^0_{I_2/2I^-} = 0,54V$$

$$E^0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} = 0,56V$$

Редокс-потенціал пари миш'яку залежить від кислотності:

$$\text{при } [H^+] = 1 \text{ моль/л } E_1 = 0,56 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1 \cdot 1^2}{1} = 0,56V;$$

$$\text{при } [\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ моль/л } E_2 = 0,56 + \frac{0,059}{n} \lg(10^{-7})^2 = 0,146 \text{ В}$$

Таким чином, у кислому середовищі реакція йде зліва направо ($\Delta E = 0,56 - 0,54 > 0$), а в нейтральному середовищі – справа наліво ($\Delta E = 0,146 - 0,54 < 0$).

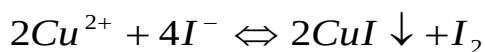
4. *Вплив реакцій утворення малорозчинних сполук окисленою або відновленою формами.* Якщо в розчин увести компонент А, що зв'язує одну з форм (або обидві) у малорозчинну сполуку, то утвориться нова пара, наприклад,

$\text{Ox} + \text{A} \rightleftharpoons \text{OxA} \downarrow$ – побічна реакція;

$\text{OxA} \downarrow + e \rightleftharpoons \text{Red} + \text{A}$ – нова напівреакція;

$\text{Ox/Red}, \text{A}$ – нова пара.

Наприклад, при визначенні міді йодометричним методом протікає реакція:



$$E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0,15 \text{ В}$$

$$E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0,54 \text{ В}$$

$$\Delta E = 0,15 - 0,54 = -0,39 \text{ В}$$

Реакція повинна протікати справа наліво. Однак реакція насправді йде в прямому напрямку, тобто зліва направо. Це відбувається тому, що стандартний потенціал міді пов'язаний з добутком розчинності CuI і активністю йодид-іонів:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{I}^-}}{PP_{\text{CuI}}}$$

Концентрація Cu^+ (відновленої форми) у розчині сильно знижується – випадає осад. Редокс-потенціал нової пари $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = 0,86 \text{ В}$. Тоді $\Delta E = 0,86 - 0,54 > 0$, тобто реакція дійсно йде зліва направо.

5. *Вплив комплексоутворення окисленої і відновленої форм.*

Якщо окислена або відновлена форма (або обидві відразу) зв'язуються в комплексну сполуку з компонентом L, то утвориться нова пара, стандартний потенціал якої зв'язаний з потенціалом пари ox/red через константу побічної реакції (у цьому випадку це константа стійкості комплексу β). Наприклад, додавання аміаку до розчину Cu^{2+} змінить значення редокс-потенціалу пари міді Cu^{2+}/Cu

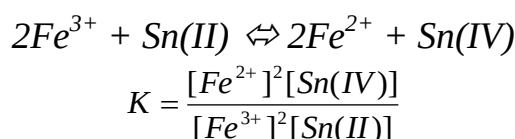


$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg a_{Cu^{2+}} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Cu(NH_3)_4]^{2+}}{\beta_4[NH_3]^4}$$

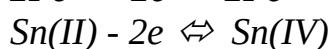
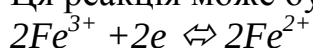
Якщо в комплекс зв'язується окислена форма, то окисна здатність пари зменшується. Аналогічно, якщо зв'язується відновлена форма, окисна здатність пари зростає.

9.5. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій

Рівняння окисно-відновної реакції можна описати константою рівноваги:



Ця реакція може бути представлена у вигляді двох напівреакцій:



Для кожної напівреакції значення потенціалу виражає рівняння Нернста:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{1} \lg \sqrt{\left(\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}\right)^2} =$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2}$$

$$E_{Sn(IV)/Sn(II)} = E^0_{Sn(IV)/Sn(II)} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn(IV)]}{[Sn(II)]}$$

У момент рівноваги спостерігається рівність потенціалів реагуючих редокс-пар:

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} = E^0_{Sn(IV)/Sn(II)} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn(IV)]}{[Sn(II)]}$$

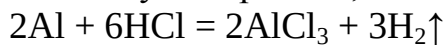
$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - E^0_{Sn(IV)/Sn(II)} = \frac{0,059}{2} \left(\lg \frac{[Sn(IV)]}{[Sn(II)]} - \lg \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} \right) = \frac{0,059}{2} \lg \frac{[Sn(IV)][Fe^{2+}]^2}{[Sn(II)][Fe^{3+}]^2}$$

Тому що $K = \frac{[Fe^{2+}]^2[Sn(IV)]}{[Fe^{3+}]^2[Sn(II)]}$, одержуємо

$$\lg K = \frac{(E^0_{окисника} - E^0_{відновника}) \cdot n}{0,059}$$

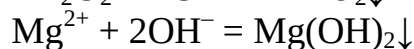
9.6. Окисно-відновні реакції в аналізі

1. Розчинення металів, сплавів, осадів, підготовка різних об'єктів органічного походження для аналізу. Наприклад,



2. Розділення речовин.

Присутні одночасно в розчині катіони Mn^{2+} і Mg^{2+} за допомогою іонів OH^- розділити складно через однакову розчинність утворених осадів $\text{Mn}(\text{OH})_2$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ у хлориді амонію і HCl , але при дії суміші NaOH і H_2O_2 одержують осад MnO_2 і $\text{Mg}(\text{OH})_2$:

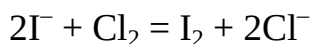


Гідроксид магнію розчинний у присутності хлориду амонію, а діоксид марганцю – ні.

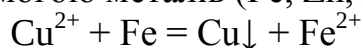
3. Виявлення катіонів і аніонів, здатних вступати в реакції окиснення-відновлення, проявляючи при цьому певні аналітичні сигнали.

Наприклад, нітрат-іони виявляють із дифеніламіном, що відновлює нітрати, окислюючись при цьому до дифенілбензидину і потім до хіноїдної сполуки, що має синій колір.

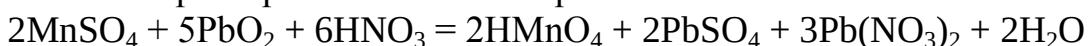
Окислювачі окислюють йодиди до вільного йоду, наприклад, хлорна вода:



Для виявлення іонів міді використовують реакцію відновлення Cu^{2+} до елементарної міді за допомогою металів (Fe , Zn , Al):

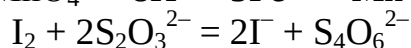
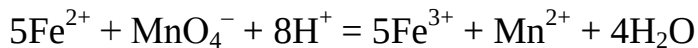


При дії окислювачів катіон Mn^{2+} окислюється до аніона MnO_4^- , що має в розчинах характерне малинове забарвлення:



4. Кількісне визначення речовин різними методами, наприклад,

а) *титриметрія* – окисно-відновне титрування, в основі якого лежить взаємодія речовин, що визначають, з окислювачами і відновниками:

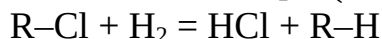
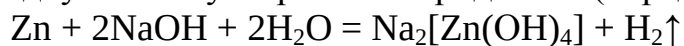


б) *фотометрія* – використовується забарвлена окислена або відновлена форма одного з компонентів редокс-пари після попередньої окисно-відновної реакції, наприклад, визначення марганцю після одержання окисленої форми перманганат-іона малинового кольору або хрому після окиснення до дихромат-іона жовтогарячого кольору.

в) *електрохімічні методи* з використанням редокс-реакцій, що протікають на індикаторних електродах або в міжелектродному просторі.

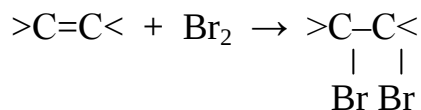
Крім того, окислювально-відновні реакції використовують при готуванні і стабілізації розчинів, що легко окислюються або відновлюються. Особливе місце вони займають в аналізі органічних сполук:

а) *якісний елементний аналіз*. Наприклад, хлор в органічних сполуках виявляють, відновлюючи неіоногенний хлор до Cl^- , для чого водний розчин речовини обробляють гідроксидом натрію і цинковим пилом. При цьому відбувається утворення хлорид-іонів (R-радикал):



Далі виявляють хлорид-іони реакцією з нітратом срібла.

б) *якісний функціональний аналіз*. Виявлення більшості органічних сполук здійснюють по наявності функціональних груп, які містяться в них. Так, наприклад, ненасичені сполуки звичайно виявляють реакцією бромовання по місцю подвійних зв'язків. Розчин при цьому знебарвлюється:



в) *кількісне визначення органічних сполук методами гравіметрії, титриметрії та іншими методами*.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 369-387.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 85-104.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 146-171.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн. 1. – С. 174-188.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 207-225.
6. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 372-391.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Особливості протікання окисно-відновних реакцій.

2. Окисно-відновний потенціал як характеристика окисно-відновної пари. Стандартний (нормальний) потенціал.
3. Електрохімічна та електролітична комірки. Індикаторний електрод та електрод порівняння.
4. Класифікація електроаналітичних методів за природою вимірюваного параметру комірки.
5. Визначення напрямку реакцій окислення-відновлення.
6. Як можна змінити напрямок окисно-відновної реакції? Фактори, які впливають на величину редокспотенціала.
7. Константа рівноваги окисно-відновної реакції.
8. Основні напрямки використання окисно-відновних реакцій в аналізі. Приклади.

Розділ 10

АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ НЕВІДОМОГО СКЛАДУ

10.1. Стандартні і нестандартні методи. Постановка завдання і вибір методу аналізу невідомих речовин

Якщо говорити про аналіз невідомої речовини, то всі методи можна умовно розділити на стандартні й нестандартні. **Стандартні методи аналізу** описують методики аналізу сталей, сплавів, об'єктів навколишнього середовища, сировини, хімічних реактивів і т.д. і викладені у відповідних нормативних документах (ДЕСТах – державних стандартах, ТУ – технічних умовах, ДСТУ – державних стандартах України, КНД – керівних нормативних документах, ІСО – міжнародних стандартах і ін.). В них докладно вказано, які саме елементи, у якому діапазоні концентрацій і в якому саме об'єкті можуть бути визначені стандартним хімічним методом аналізу, описаному в цьому документі. Зазначено необхідний для цього хімічний посуд, прилади, хімічні реактиви і їх кваліфікація. Докладно прописана методика виконання виміру аналітичного сигналу й вказана точність аналізу. Стандартний метод аналізу може виконати навіть кваліфікований лаборант.

Але є об'єкти, які не підпадають під стандартні методи, що зазначені у ДЕСТах. Це можуть бути складні надзвичайні об'єкти за хімічним складом або об'єкти, що містять дуже маленькі кількості аналізованих елементів. Такий нетрадиційний аналіз може виконати тільки експерт-аналітик з великим досвідом роботи і запасом знань. Для цього він буде залучати **нестандартні методи** аналізу.

Розглянемо етапи, які проходить експерт-аналітик, вирішуючи складне завдання аналізу невідомої речовини.

На першому етапі при *постановці завдання* аналітик визначає тип і вид аналізу:

- елементний;
- молекулярний;
- багаторазовий;
- епізодичний.

При постановці завдання необхідно врахувати також:

- токсичність і радіоактивність речовини, її “історію”, де, коли і при яких обставинах відібрана проба;
- впливи компонентів і матриці, які заважають;
- рівень концентрацій, що визначають;
- наявність необхідних приладів.

Важливим завданням є вибір методу і методики. **Метод** – це визначення принципів, покладених в основу аналізу, безвідносно до конкретного об'єкта і речовини. **Методика** – докладний опис всіх умов і операцій проведення аналізу.

Основні фактори, які потрібно враховувати, вибираючи метод і методику:

1. Вміст компонента.

Наприклад, вміст натрію в силікатних породах становить міліграми і більше, для визначення таких кількостей використовується гравіметричний метод. Натрій у рослинах і біорідинах (кількість – мікрограми) визначають методом полуменевої фотометрії, а у воді особливої чистоти (нанограми і піктограми натрію) – методом лазерної спектроскопії.

2. Вибірковість (або селективність) методу.

Високоселективні методи:

- іонометрія;
- атомна абсорбція;
- ферментативні методи;
- деякі хімічні методи (реакція йоду з крохмалем, іонів амонію з лугом). Вибірковість не суперечить ще одному факторові – універсальності.

3. Універсальність – це можливість виявляти або визначати багато компонентів, причому особливо цінно, коли є можливість це зробити одночасно з однієї проби. Багато універсальних методів відрізняються високою вибірковістю. Іонна хроматографія, атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, деякі види вольтамперометрії дозволяють без розділення визначити з однієї проби 25-30 елементів.

4. Точність – це розкид даних аналізу.

Вимоги до точності визначаються завданням аналізу. Необов'язково завжди прагнути до високої точності. Так, для поточного контролю металів допускається похибка $\pm 10 - 15\%$, у фармацевтичній і харчовій

промисловості $\pm 0,1 - 1\%$, у виробництві напівпровідників $\pm 0,01 - 0,1\%$. Із сучасних методів найбільш точний кулонометричний метод, що дозволяє проводити визначення компонентів з похибкою $0,001 - 0,01\%$. Далі ідуть гравіметрія і титриметрія. Саме ці методи використовують для визначення основної речовини в пробі.

5. Експресність.

Наприклад, при конверторній плавці сталі, що триває 10-30 хвилин, неодноразово визначають вміст елементів у сталі, тобто аналіз повинен займати хвилини. При проведенні хірургічних операцій іноді виникає потреба впродовж декількох хвилин визначити в крові або тканинах хворого вміст сечовини, глюкози, лікарського препарату. Експресними є методи атомно-емісійний (з використанням спеціальних приладів-автоматів – квантометрів), аналіз триває кілька секунд; іонометричний з ферментними електродами (0,5 – 1 хвилина).

6. Вартість аналізу.

Сюди входить вартість апаратури, реактивів і іноді самої проби.

Дешеві методи – титриметрія, гравіметрія, потенціометрія.

Дорогі методи: нейтроно-активаційний, мас-спектрометрія, ЯМР- і ЕПР-спектроскопія, спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою.

7. Інші вимоги.

Недеструктивний аналіз (без руйнування) потрібен при аналізі творів мистецтва, археологічних зразків, предметів судової експертизи. При цьому використовують рентгенофлуоресцентний, ядерно-фізичні методи аналізу. Локальний аналіз застосовують при аналізі плям, штрихів у рукописах, в об'єктах судової медицини.

Другий етап – це перегляд літератури. Основна література з аналітичної хімії:

1. Монографії із серії **“Аналітична хімія елементів”**. Видано 54 книги, що охоплюють аналітичну хімію Th, Ta, U, Ru, Mo, K, B, Zr і Hf, Co, Be, РЗЕ й Y, Ni, Tc, Pm, At і Fr, Nb і Ta, Pa, Ga, F, Se і Te, Al, Np, трансплутонійових елементів, платинових металів, Ra, Si, Ge, Mg, Re, Mn, Cd, Hg, Ca, P, Li, Sn, Ag, Zn, Au, Rb і Cs, W, As, S, Pu, N, Sr, Sb, Ba, Cr, Br, V, Pb, Na, Cu.

2. Монографії із серії **“Проблеми аналітичної хімії”**. Так, IV том присвячений методам аналізу природних і стічних вод, VIII – методам аналізу харчових продуктів, IX – математичним методам і ЕОМ в аналітичній хімії.

3. Монографії із серії **“Аналітичні реагенти”**. Опубліковано книги, присвячені застосуванню в аналітичній хімії дитіокарбаматів, оксимів, гідроксигіноліну, триоксифлуоронів і ін.

4. **Довідник хіміка**. Аналітичній хімії присвячений IV том.

5. Ресурси **Інтернету** відбиті в оглядовій статті:

Широкова В.И., Колотова В.П. Информационные ресурсы Интернета в области аналитической химии //Журн. аналит. химии, 2001. – Т.56, №7. – С.678 – 689.

6. Періодичні видання.

6.1. Реферативний журнал «Хімія». Матеріали, що реферуються, згруповані під різними буквами. Так, розділ «Аналітична хімія. Устаткування лабораторій» озаглавлений буквами Г, Д.

6.2. Журнали

- Український хімічний журнал
- Журнал аналитической химии
- Вопросы химии и химической технологии
- Хімія і технологія води
- Заводская лаборатория. Диагностика материалов
- Методы и объекты химического анализа
- Talanta
- Journal of Analytical Chemistry та інші.

6.3. Патентний показчик.

6.4. Експрес-інформація.

10.2. Відбір і консервування проб

Після вибору методу і методики настає третій важливий етап аналізу невідомої речовини – *відбір проб*. Для якісної ідентифікації і кількісного визначення звичайно беруть тільки деяку частину досліджуваного об'єкта, яку називають *пробою*.

Основна вимога до проби – вона повинна бути представнича, тобто вміст у ній обумовлених компонентів повинен відповідати їхньому середньому вмісту у всьому об'єкті, що аналізують. Як правило, способи і прийоми відбору проби регламентуються стандартом по кожному об'єкту.

Види проб:

1. Генеральна (первинна).

Відбирається на першому етапі дослідження безпосередньо від аналізованого об'єкта. Пробу відбирає фахівець: якщо це проба чавуну, то її відбирає горновий, сталі – сталевар, ґрунту – агроном і т.д. Кращий варіант – це коли пробу відбирає фахівець разом з хіміком-аналітиком, виходячи хоча б з того міркування, що аналітик буде потім цю пробу аналізувати. Крім того, аналітик може підказати, наприклад, з якої глибини варто відбирати пробу досліджуваної води і т.д. Розмір генеральної проби повинен бути таким, щоб вона була представничою. Для рідких і газоподібних проб однорідність і представничість забезпечити значно легше, ніж для твердих проб. Наприклад, об'єм генеральної проби рідини становить (л): вода 2-5; моторний бензин – 2; сірчана і соляна кислоти – 1; азотна кислота – 0,1. Маса представничої проби твердих речовин для

деяких об'єктів може становити десятки і сотні кілограмів. Для розрахунку маси генеральної проби використовують формулу

$$Q = k \cdot d^2,$$

де Q – маса представничої проби, кг; d – найбільший діаметр неоднорідних часток, мм; k – емпіричний коефіцієнт пропорційності, що характеризує неоднорідність розподілу визначуваного компонента в матеріалі, змінюється в межах 0,02 – 1.

Якщо відбирають пробу тваринної або рослинної сировини, то використовують різні місця біологічного матеріалу. Беруть всі частини рослин, прагнучи, щоб вони були представлені в пробі рівномірно. Дослідним шляхом встановлено, що середня проба є представничою, якщо відбираються наступні кількості рослинного матеріалу (г): кора і коріння цільні 600 – 650; листя, трави цільні – 400-600; квітки – 300.

При відборі генеральної проби вихідний матеріал дроблять, перемішують. Метали і сплави дроблять, розпилюють або висвердлюють за правилами стандарту або технічних умов.

2. Лабораторна.

Відбирається від первинної шляхом її повторного дроблення, перемішування і розподілу. Для лабораторної проби також важливо зберегти представничість. Об'єм лабораторної проби повинен бути достатній для виконання всього аналізу.

3. Аналітична.

Відбирається для безпосереднього визначення конкретного компонента. Її розміри залежать від аналітичного сигналу методу.

4. Арбітражна проба.

Відбирають на першому етапі поряд з генеральною і зберігають певний час.

Для зменшення розміру проби при переході від генеральної до аналітичної використовують **метод квартування** (рис. 10.1). Матеріал насипають у вигляді конуса (а), потім конус перетворюють в усічену піраміду (б), що ділять на чотири частини (в). Заштриховані частини відкидають, а інші дві частини (1 і 2) з'єднують і використовують для наступного квартування. Так продовжують доти, поки кількість відібраного матеріалу не буде відповідати необхідній величині проби.

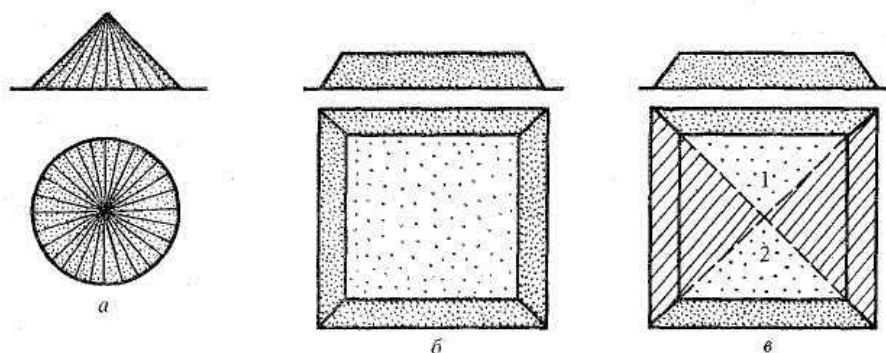


Рис. 10.1. Метод квартування

При зберіганні рідкої проби у звичайному скляному посуді в пробу можуть перейти Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , S^{2-} , Cl^- , Zn^{2+} , SiO_3^{2-} . Тому для зберігання проб стічної води користуються посудом з боросилікатного скла (пірекс – 11,4% B_2O_3) або з полімерних матеріалів. Полімерні матеріали майже не містять мікродомішок, за винятком Al_2O_3 і TiO_2 , що входять до складу каталізаторів синтезу полімерів. У деяких марках поліетилену міститься цинк і натрій, тому що стеарати цинку і натрію застосовують як розділяючі суміші.

При тривалому зберіганні дуже розведених розчинів природних вод протікають фізичні процеси адсорбції на поверхні посудин, реакції осадження, іонного обміну, дифузії і ін. Внаслідок цього концентрація компонентів, що визначають в аналізованому розчині, може змінюватися. Для запобігання цього використовують консервування проб. Сорбцію мікродомішок стінками посудин (одна з найважливіших причин втрат) можна виключити підкисленням розчину, охолодженням проби до 4°C або додаванням комплексоутворюючих реагентів, приклади яких представлені в табл. 10.1.

Таблиця 10.1. Зберігання і консервування проб

Визначуваний компонент	Спосіб зберігання проби	Консервант
Ag^+	скло, поліпропілен	0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 М ЕДТА
Fe^{3+}	поліетилен	0,01 М ЕДТА або 0,001 М цитрат натрію
Pb^{2+}	фільтрувальний папір	цитрати
Sb	скло, поліетилен	тартрати
U(VI)	платина	0,005 М лимонна кислота

Бутлі з водою повинні бути закриті пришліфованими або поліетиленовими пробками. Гумові пробки містять цинк, свинець, стибій і інші елементи. Час зберігання проб залежить від складу проби, визначуваних компонентів і умов зберігання. Частина компонентів може з осаду переходити в розчин (солі марганцю, заліза, кальцію).

10.3. Волога в пробах

Розрізняють наступні види (форми) вологи:

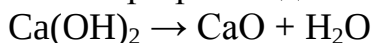
1. *Стехіометрична вода.*

Це вода, що є невід'ємною частиною молекулярної або кристалічної структури твердої речовини. Вона міститься в стехіометричних кількостях. Різновидом її є:

1.1. *Кристалізаційна вода*



1.2. *Конституційна вода.* Вона не присутня в речовині як така, але виділяється при розкладанні речовини, зазвичай при нагріванні:



2. *Нестехіометрична вода.*

Вона утримується твердою речовиною силами притягання і не міститься в стехіометричних співвідношеннях.

2.1. *Адсорбована вода.* Утримується на поверхні твердої речовини, що перебуває у вологій атмосфері. Кількість адсорбованої води залежить від вологості, температури і питомої поверхні твердої речовини. У більшому або меншому ступені адсорбована вода міститься у всіх речовинах.

2.2. *Сорбована вода.* Зустрічається в багатьох аморфних речовинах, таких як крохмаль, білок, вугілля, силікагель. На відміну від адсорбованої води кількість сорбованої води часто велика (20% і більше). Речовини, що містять навіть таку велику кількість води, можуть здаватися зовсім сухими порошками. Сорбована вода втримується щілинами або капілярами в аморфних речовинах. Кількість сорбованої води залежить від температури і вологості навколишнього середовища.

2.3. *Оклюдована вода.* Ця вода включена в мікроскопічних порожнинах, нерівномірно розподілених у твердому кристалі. Природне скло може містити до декількох відсотків вологи в такій формі.

Масову частку води в досліджуваному невідомому зразку варто враховувати при визначенні інших компонентів. Вміст вологи в зразку змінює результати аналізу. Тому результати аналізу прийнято розраховувати:

а) у перерахуванні на повітряно-суху речовину (аналізований матеріал витримують на повітрі до постійної маси);

б) у перерахуванні на суху речовину (аналізований матеріал просушують до постійної маси при 105°C).

Методи визначення води

1. *Метод відгону.* Пробу висушують в сушильній шафі при 105°C. При цьому видаляється адсорбована і стехіометрична вода. Сорбована і оклюдована вода видаляються не повністю. Крім того, можливе випарування інших компонентів, розкладання складових частин і т.д.

2. Дистиляція.

Цей метод використовують для визначення води в матеріалах, що легко окислюються киснем повітря (жири, масла, воски, рослинні матеріали і харчові продукти). Аналізовані зразки розчиняють або суспендують у толуолі або ксилолі (температура кипіння розчинника вище, ніж у води) і поміщають у дистиляційну колбу зі зворотним холодильником і спеціальним уловлювачем, що містить калібрований відросток для виміру об'єму води. Уловлювач сконструйований так, що сконденсована вода збирається на дні, а органічна рідина стікає назад у дистиляційну колбу.

3. Хроматографічні методи.

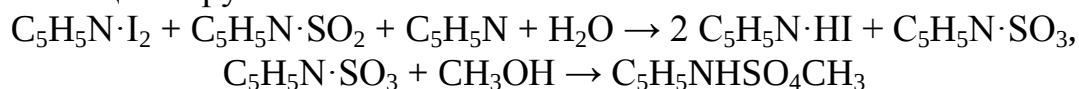
Використовують газорідинні хроматографи. Діапазон визначуваних концентрацій 0,0001 – 1%, точність 3 – 6%.

4. Метод ІЧ-спектроскопії.

Вода поглинає ІЧ-випромінювання в ближній ІЧ-області – 1,94 мкм. При визначенні вологи, наприклад, у харчових продуктах наважку зразка диспергують у диметилсульфоксиді, який через 2-4 години практично повністю екстрагує воду. Екстракт наливають у кварцову кювету і вимірюють його оптичну густину.

5. Титриметричний метод.

Титрант – реагент Карла Фішера: I₂, SO₂, піридин C₅H₅N, метанол CH₃OH. Реакції титрування:



У присутності великих кількостей піридину всі реагенти і продукти існують у вигляді комплексів. На кожний моль H₂O доводиться 1 моль I₂, 1 моль SO₂ і 3 моля піридину. Точка еквівалентності визначається за появою надлишку піридинового комплексу йоду. І сам реагент, і бюретку ізолюють від навколишнього повітря. Реагент не застосовують для визначення сорбованої і міцно зв'язаної гідратної води.

10.4. Підготовка зразків до аналізу

У ряді методів така підготовка практично не потрібна. Так, в атомно-емісійному методі проба металу або сплаву відливається, охолоджується,

обрізується і досліджується її поверхня. Але частіше пробу необхідно розкласти. В ідеальному випадку обраний реагент повинен повністю розчиняти зразок. Розчинник не повинен заважати на заключних стадіях аналізу. Важлива також чистота розчинника при визначенні мікродомішок. При кислотному розкритті можуть спостерігатися втрати CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , H_2Se , H_2Te та ін.; при використанні плавиковою кислотою – втрати SiF_4 , BF_4 та ін.; при використанні відновників – AsH_3 , PH_3 , SbH_3 . З гарячих солянокислих розчинів можливі втрати AsCl_3 , SbCl_3 , SnCl_4 , GeCl_4 , HgCl_2 . При кип'ятінні водних розчинів губляться борна і азотна кислоти, галогенводневі кислоти.

Соляна кислота добре розчиняє оксиди, а також метали, що окислюються легше водню. Гаряча концентрована азотна кислота розчиняє всі метали, за винятком хрому і алюмінію (пасивація). Варто пам'ятати, що при розчиненні в азотній кислоті в осад можуть випасти кремнійова, олов'яна, сурм'яна, вольфрамова кислоти. Гаряча сірчана кислота розкладає і окислює органічні речовини, тому використовується для видалення органічних сполук. Сильним окислювачем є хлорна кислота, наприклад, вона розкладає нержавіючі сталі, що не розкладаються іншими мінеральними кислотами. Хлорна кислота є вибухонебезпечною особливо при контакті з органічними речовинами або неорганічними речовинами, що легко окислюються. Плавикова кислота використовується для розкладання силікатних порід і мінералів. Після закінчення розкладання її надлишок видаляють кип'ятінням із сірчаною або хлорною кислотами.

Якщо пробу не вдається розкласти кислотами, то її сплавляють із підходящим плавнем. Плавні розкладають більшість речовин, тому що при їх використанні необхідні високі температури ($300 - 1000^\circ\text{C}$), і реагент у контакті з речовиною перебуває в значному надлишку. Однак при сплавленні відбувається значне забруднення аналізованого матеріалу. Розчини після вимивання плаву містять багато солей. Використовують плавні Na_2CO_3 , NaOH , KOH , Na_2O_2 , Na_3BO_3 , $\text{KF} \cdot \text{HF}$, B_2O_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, $\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$.

10.5. Алгоритм аналізу невідомої речовини

1. Знання історії і походження невідомої речовини, її токсичності, радіоактивності.
2. Дослідження під мікроскопом.
3. Подрібнення.
4. Відмагнічування.
5. Випробування вогнем:
 - забарвлення полум'я;
 - наявність летких речовин;
 - наявність органічних речовин.

6. Попередні випробування – колір, запах, кислотність, лужність.
7. Переведення в розчин.
8. Дія групових реагентів.
9. Виявлення катіонів.
10. Виявлення аніонів.
11. Перевірка правильності результатів.

10.6. Експертні системи

Аналіз невідомої речовини – складне аналітичне завдання, розв'язати яке може досвідчений хімік-експерт. Зараз створені комп'ютерні системи, які намагаються взяти на себе роль такого експерта.

Під експертною системою розуміється система, що поєднує можливості комп'ютера зі знаннями і досвідом експерта в такій формі, що система може запропонувати розумну пораду або здійснити розумне вирішення поставленого завдання. Додаткова характеристика експертної системи (багато хіміків вважають її основною) – система здатна пояснити на вимогу хід своїх міркувань у зрозумілій для запитувача формі. Тобто системи мають можливість пояснити свої дії і думки так, як це могла б зробити людина-експерт. І, нарешті, подібно людині, ці системи здатні навіть навчити когось як проводити експертизу.

Від розроблювача такої експертної системи вимагається, щоб він навчився думати в тім же ключі, що і сучасні лідери в цій області. Спеціальна властивість експертних систем – адаптивність, тобто протягом деякого часу програма змінюється (звичайно в кращу сторону). Вихідна інформація може змінюватися користувачем. Звичайні комп'ютерні програми – це послідовно виконувані оператори. Експертні системи – це набір правил, які не виконуються послідовно, а “спрацьовують” тільки так і тоді, коли виконуються відповідні умови. Експертні системи часто поводяться так, ніби кожний рядок програми починався з оператора if.

Наприклад, експертна програма “Чи буде завтра дощ?” має у своїй основі масив E(10,2) або експертну матрицю:

Спостереження	1 – завтра дощ	2 – завтра немає дощу
1	a	b
2	c	d
3	..	.
.	.	.
.	.	.
10	s	t

У першій колонці згруповано ряд питань:

1 - питання “Сьогодні дощ?”

2 - питання “Сьогодні холодно?”

a, b, ...s, t – можливі варіанти правильних відповідей. Потрібно вибрати варіанти відповіді 1 або 2. Варіант 1 справедлив, якщо на питання №1 відповідь “а” буде “так”. Справа в тому, що із численних спостережень експертами холодних днів в 60% випадків наступного дня знову буде дощ. Тоді, $a = 60\%$ або $a = 0,6$. У системи є постійна і змінна інформація. Наприклад, людина-експерт, пророкуючи погоду, попередньо вигляне у вікно. Так само точно й машині потрібно повідомити про поточні умови.

Одна із самих старих експертних систем в області хімії це система DENDRAL (1965 р.). Вона з'явилася в Стенфордському університеті. У значній мірі вона заснована на даних аналітичної хімії. Користувач дає системі деяку інформацію про речовину, виходячи із власного досвіду. Далі вводяться дані ІЧ-спектроскопії, ЯМР-спектроскопії, мас-спектрометрії. Система видає відповідну структуру. У цій системі як би дві самостійні системи:

1) набір правил для створення можливих хімічних структур. На виході цієї програми – серія структур невідомої речовини.

2) перевірка відповідності кожної зі структур результатам спектрального аналізу.

Кажуть, що ця система може посперечатися з експертами-людьми. Аналогічні системи створені для пошуку корисних копалин (PROSPECTOR), системи медичної діагностики (MYCIN) і ін.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 34-37, 50-53; Кн. 2. – С. 631-644.

2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 1. – С. 271-292; Ч. 2. – С. 11-13.

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1. – С. 22-27, 501-515.

4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 2004. – Кн. 1. – С. 60-80; Кн. 2. – С. 455-482.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 18-24.

6. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – С. 550-576.

7. Нейлор К. Как построить свою экспертную систему. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 288 с.
8. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 432 с.
8. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. – Санкт-Петербург: Анатолия, 2002. – 755 с.
9. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Поясніть відмінність стандартних та нестандартних методів аналізу. При аналізі яких об'єктів використовуються ці методи?
2. Етапи роботи експерта-аналітика.
3. Основні фактори, які необхідно враховувати при виборі методу та методики аналізу речовин.
4. Чим визначаються вимоги до точності аналізу?
5. Перелічить основні джерела літератури з аналітичної хімії.
6. Що таке «проба» для аналізу і які основні вимоги до неї?
7. Види проб і правила відбору проби.
8. В чому полягає метод квартування?
9. Особливості зберігання проб.
10. Які існують види вологи в пробах?
11. Як необхідно розраховувати результати аналізу при наявності вологи в пробі?
12. Які методи використовують для визначення води?
13. При використанні яких методів аналізу підготовка проби практично не потрібна?
14. Вимоги до реагенту, вибраного для розчинення проби.
15. Дайте характеристику найбільш часто вживаних реагентів в якості розчинників.
16. Назвіть основні етапи аналізу невідомої речовини. Алгоритм аналізу.
17. Що таке експертна система? Характерні властивості експертних систем.

МОДУЛЬ «КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ»

Розділ 11 МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

11.1. Класифікація похибок

Метрологія (від грец. *metron* – міра, *logos* – навчання) – наука про виміри і методи досягнення їх єдності і необхідної точності. На стику прикладної математики і експериментальної хімії виникла нова галузь науки – хеометрика. Хеометрика вивчає методи визначення похибок, планування експерименту, розпізнавання образів.

Похибкою виміру називають відхилення результату виміру від істинного значення вимірюваної величини. Істинний вміст компонента в пробі невідомий внаслідок похибки аналізу. В практиці замість істинного використовують так званий дійсний (достовірно встановлений) вміст, рівний середньому арифметичному декількох паралельних визначень.

Похибки класифікують:

1. За способом виразу:

– абсолютні

$$\Delta x_i = x_i - \mu,$$

де μ – дійсний вміст аналізованого компонента в пробі.

– відносні

$$\frac{x_i - \mu}{\mu} \cdot 100\% = \frac{\Delta x_i}{\mu} \cdot 100\%$$

2. За характером прояву:

2.1. **Систематичні похибки.** Вони залишаються постійними при повторних вимірах або закономірно змінюються. Знак похибки не змінюється.

2.2. **Випадкові похибки.** При повторних вимірах вони змінюються випадковим чином.

2.3. **Грубі промахи.** Отримана похибка істотно перевершує очікувану за даних умов. Грубі промахи виникають внаслідок грубих помилок аналітика – втрата осаду при зважуванні, розливання розчину з осадом при фільтруванні і т.д.

3. За способом обробки результатів паралельних визначень:

– середні арифметичні;

– середні квадратичні.

Систематичні похибки

Їх джерела досить численні. По характеру прояву виділяють постійні систематичні похибки, вони зберігають своє значення тривалий час і

зустрічаються найбільш часто. Прогресивні систематичні похибки безупинно зростають або зменшуються.

Джерела систематичних похибок:

1. *Інструментальні похибки*, пов'язані з використанням в аналізі різних приладів. Застосовувані в практиці прилади характеризуються певним класом точності, і часто вдається знизити інструментальну похибку визначення при використанні приладів з більш високим класом точності. Джерелом інструментальної похибки можуть бути:

- неперевірені важки;
- некалібрований мірний посуд;
- зміщення призми спектрофотометра;
- темновий струм фотоелементів і т.д.

Ці похибки можна істотно зменшити введенням поправок, які знаходять при калібруванні або порівнянні отриманих результатів з показаннями іншого приладу, який має більш високий клас точності і меншу інструментальну похибку. Перевірка вимірювальних та інших приладів здійснюється метрологічною службою на законодавчій основі.

2. *Методичні похибки* (похибки методу):

- розчинність осаду при промиванні;
- нестійкість розчинів, що фотометрують, у часі;
- реакція протікає не повністю і ін.

3. *Брудні реактиви*.

4. *Оперативні або суб'єктивні похибки*, які пов'язані з операціями, виконуваними в ході аналізу, і залежать, головним чином, від кваліфікації аналітика. Якщо аналітик погано розрізняє кольори, то при титруванні з кольоровими індикаторами він завжди буде перетитрувати розчини.

5. *Похибка упередження*. При повторних визначеннях аналітик із двох рівно імовірних показань приладу вибере те значення, що знаходиться ближче до попереднього результату.

Систематичні похибки повинні бути виявлені і враховані в першу чергу, оскільки оцінка випадкової похибки має сенс під час відсутності систематичної похибки або якщо вона перевищує систематичну.

Прийоми виявлення систематичної похибки (способи перевірки правильності)

1. Виконання аналізу *незалежним методом*. Якщо будуть отримані однакові результати двома або декількома незалежними методами, можна вважати, що систематична похибка відсутня і результати аналізу правильні.

2. *Проведення холостого дослідження*. Значення аналітичного сигналу, отриманого в результаті холостого дослідження, часто характеризує систематичну похибку, і для одержання правильного результату його звичайно віднімають від аналітичного сигналу проби.

3. Метод «введено-знайдено».

4. Аналіз стандартного зразка з атестованими вмістами визначуваних компонентів. Отримані результати аналізу зіставляються з паспортними даними стандартного зразка.

Стандартні зразки – це різні матеріали, вміст визначуваних компонентів у яких відомий з високим ступенем точності. Виділяють державні стандартні зразки (ДСЗ) і стандартні зразки підприємств (СЗП).

Вимоги до стандартних зразків:

1. Вміст елементів, що еталонують, не повинен відрізнятися від дійсного вмісту.

2. При зберіганні протягом тривалого часу склад стандартних зразків не повинен змінюватися.

3. Стандартний зразок повинен мати високу однорідність хімічного складу по всій масі. Однорідність доводять спеціальними дослідженнями.

Атестацію ДСЗ проводять у декількох високоавторитетних лабораторіях з використанням різних методів. Аналіз виконують аналітики вищої кваліфікації.

Випадкові похибки

У появі похибок даного типу відсутні які-небудь закономірності. Існування випадкових похибок проявляється, наприклад, у тім, що результати паралельних визначень завжди трохи відрізняються один від одного. Ці похибки обробляють на основі теорії вірогідності і математичної статистики.

11.2. Правильність, відтворюваність і точність аналізу

Систематична похибка визначає найважливіше поняття – правильність, а випадкова похибка – відтворюваність.

Правильність вимірів – це якість вимірів, що відображає близькість до нуля систематичної похибки.

Збіжність вимірів – це якість вимірів, що відображає близькість один до одного результатів вимірів, виконуваних в однакових умовах.

Відтворюваність вимірів – це якість вимірів, що відображає близькість один до одного результатів вимірів, виконуваних у різних умовах (у різний час, різними методами, різними аналітиками і т.д.).

Проілюструємо правильність і відтворюваність на прикладі стрільянина трьох стрільців у тирі. На рис. 11.1 представлені мішені цих стрільців.

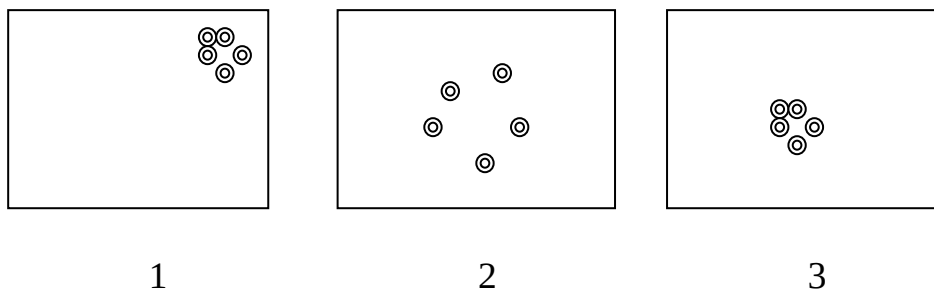


Рис. 11.1. Ілюстрація понять «правильність» і «відтворюваність»

Перший стрілець стріляв відтворено, але неправильно. Другий – невідтворено (купчастість стрілянини погана), але правильно. І тільки в третього стрільця постріли лягли і правильно, і відтворено. Говорять, що третій стрілець стріляв точно.

Точність вимірів – це якість вимірів, що відбиває близькість їх результатів до істинного (дійсного) значення вимірюваної величини або близькість до нуля систематичної і випадкової похибок.

З математичної статистики відомо, що найбільш імовірним значенням вимірюваної величини є математичне очікування. Для серії n вимірів математичне очікування $M(x)$ визначається:

$$M(x) = \sum_{i=1}^n P_i \cdot x_i,$$

де x_i – результат i -того виміру; P_i – його ймовірність.

У випадку рівноточних вимірів

$$P_1 = P_2 = \dots P_n = \frac{1}{n}$$

Тоді математичне очікування

$$M(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \bar{x}$$

Таким чином, у випадку рівноточних вимірів математичне очікування збігається з поняттям середнього арифметичного. Це правило відноситься до гіпотетичної **генеральної сукупності**, тобто сукупності всіх спостережень, мисливих за даних умов. В аналітичній хімії використовують **вибіркову сукупність** або **випадкову вибірку**. Методами статистичного аналізу можна за результатами випадкової вибірки оцінити параметри генеральної сукупності і знайти найбільш імовірне значення вмісту компонентів у пробі.

11.3. Оцінка правильності й відтворюваності. Нормальний розподіл. t-Розподіл

У результаті проведеного хімічного аналізу отримані дані $x_1, x_2, \dots, x_n$ – результати паралельних визначень компонента в пробі якимось методом. У ряді паралельних визначень нерідко виявляється результат аналізу, що

різко відрізняється від інших результатів і від середнього арифметичного. Довільне відкидання вимірювання, що є «занадто» високим або «занадто» низьким, може істотно спотворити результат аналізу, так само як і включення помилкових даних у розрахунок середнього арифметичного. Для рішення питання – залишити результат або відкинути – існує кілька алгоритмів.

3.1. Виявлення промахів за Q-критерієм.

Розташовують паралельні результати в напрямку зростання:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

Обчислюють розмах варіювання (різниця між максимальним і мінімальним результатами):

$$R = x_n - x_1$$

Знаходять значення критерію Q:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

де x_1 – значення, що підозріло виділяється (сумнівне); x_2 – сусіднє з ним значення.

Розрахована величина Q порівнюється з $Q_{\text{табл}}$ – табличним значенням критерію при даній ймовірності і числі ступенів свободи. Якщо $Q > Q_{\text{табл}}$, підозрюваний результат є грубо помилковим і його варто виключити при розрахунку середнього арифметичного. Якщо $Q < Q_{\text{табл}}$, результат залишають.

3.2. Кількісна оцінка відтворюваності.

Середнє арифметичне значення:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Розсіювання випадкової величини щодо середнього значення характеризується **дисперсією** S^2 :

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^n d_i^2,$$

де d – відхилення; $f = n - 1$ – число ступенів свободи. Це число незалежних вимірів за винятком числа зв'язків, накладених на цю систему при обробці даних. У нашому випадку один зв'язок, накладений при розрахунку середнього значення. Якби, наприклад, генеральне середнє було заздалегідь відомо, то число ступенів свободи при визначенні дисперсії просто дорівнювало б числу вимірів, оскільки накладення зв'язку

$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ не було б.

Якщо число результатів дуже велике, величина S^2 прагне до деякого постійного значення σ^2 – дисперсії виміру. А величина S^2 є *вибірковою* дисперсією виміру. Однак дисперсія в явному виді не може використовуватися для кількісної характеристики розсіювання результатів, оскільки її розмірність не збігається з розмірністю результатів аналізу.

Для характеристики розсіювання використовують **стандартне відхилення**:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Цю величину називають також середнім квадратичним відхиленням.

Таким чином, при обробці результатів аналізу зазвичай знаходять вибіркове середнє $\bar{x}$, а не генеральне μ , вибіркovu дисперсію S^2 і вибіркове стандартне відхилення S , а не σ^2 і σ , що характеризують генеральну сукупність. Проте, результати випадкової вибірки дозволяють оцінити параметри генеральної сукупності.

Відносне стандартне відхилення:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$$

Це безрозмірна величина, об'єктивний показник відтворюваності.

Всі три величини – дисперсія, стандартне відхилення і відносне стандартне відхилення – характеризують відтворюваність результатів хімічного аналізу, тобто визначаються випадковою похибкою.

Одним з основних завдань аналітика при оцінці випадкових похибок хімічного аналізу є знаходження функції розподілу, що описує експериментальні дані. Численними дослідженнями показано, що дані більшості аналітичних визначень при наявності генеральної сукупності результатів хімічного аналізу підкоряються **закону нормального розподілу** (розподіл Гауса). Графічне зображення нормального розподілу випадкової величини x показано на рис. 11.2:

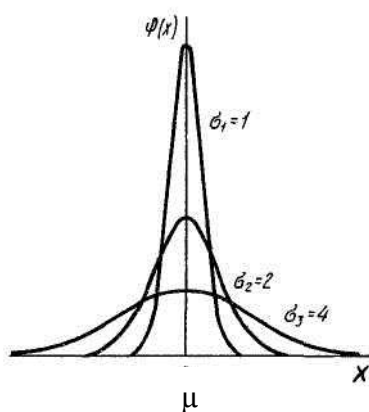


Рис. 11.2. Криві нормального розподілу з параметрами $\sigma_1 = 1$; $\sigma_2 = 2$; $\sigma_3 = 4$, де $\varphi(x)$ – щільність імовірності; x – значення випадкової величини; μ – генеральне середнє

Видно, що крива має дзвіноподібний вид, вона симетрична щодо вертикальної лінії, що проходить через μ . Характер кривої залежить від величини дисперсії: чим більше дисперсія σ^2 , тим більш пологою стає крива.

Відповідно до закону нормального розподілу імовірність появи малих похибок значно більше, ніж імовірність появи більших похибок. Однак при невеликому числі спостережень (паралельних проб) більші похибки зазвичай не з'являються, що приводить до заниження похибки при обробці результатів відповідно до нормального розподілу.

Більш коректна величина похибки виходить при використанні статистики малих вибірок (*t*-розподіл або розподіл Стюдента). Цей розподіл передбачає більшу імовірність появи більших похибок і меншу імовірність малих похибок, чим у нормальному розподілі. Як і нормальний розподіл, *t*-розподіл симетричний і має максимум при тім же значенні абсциси, при якому він був при нормальному розподілі. Але висота і ширина цього розподілу залежать від числа ступенів свободи, тобто від числа вимірів. Як показує рис. 11.3, чим менше число ступенів свободи, тим менше крутість кривої і тем повільніше вона зближається з віссю абсцис при тому самому стандартному відхиленні. При $f \rightarrow \infty$ *t*-розподіл переходить у нормальний розподіл.

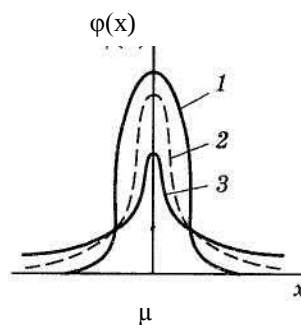


Рис. 11.3. Крива *t*-розподілу:
1) $f = \infty$; 2) $f = 7$; 3) $f = 3$

3.3. Кількісна оцінка правильності

Для оцінки правильності могла б служити різниця між дійсною величиною і знайденим нами середнім арифметичним. Однак зазвичай дійсне значення визначуваної величини невідомо. Для оцінки правильності використовують довірчий інтервал.

Довірчий інтервал – це інтервал значень, у якому перебуває дійсний (вірогідно встановлений) вміст із певним ступенем надійності P .

Статистична надійність P , або **довірча імовірність**, – це число, що показує, скільки результатів із 100 паралельних вимірів попадає в інтервал.

При заданій довірчій імовірності P довірчий інтервал становить $\bar{x} \pm t_{P,f} \frac{S}{\sqrt{n}}$, де $t_{P,f}$ – коефіцієнт Стюдента, що враховує різницю в

нормальному та t -розподілі, і при даному P залежний від числа ступенів свободи.

Якщо дійсний вміст визначуваного компонента, відомий, наприклад, зі свідоцтва до стандартного зразка, попадає в довірчий інтервал, методика не має систематичної похибки, вона правильна.

В 1993 р. Міжнародна організація по стандартизації (ISO) видала «Керівництво по виразу невизначеності вимірів». В Україні з'явилися нормативні документи, згідно яким невизначеність є вже не рекомендованою, а обов'язковою характеристикою результатів будь-яких вимірів. Відповідно до розглянутої концепції, ми не знаємо і ніколи не дізнаємося ні істинного значення вимірюваної величини, ні похибок результату її виміру. Введення поняття «*невизначеність*» замість звичної «похибки» в основному спрямовано на те, щоб усунути поділ похибок на випадкові і систематичні; невизначеність містить у собі як ті, так і інші.

11.4. Порівняння двох середніх

В аналітичній практиці нерідко виникає необхідність порівняння двох або більшого числа середніх значень. Так буває, наприклад, коли ту саму пробу аналізують різними методами. У таких випадках важливо встановити, чи є різниця результатів статистично значущою. При розгляді цього питання спочатку з'ясовують, наскільки значима різниця в дисперсіях порівнюваних значень за допомогою F -критерію:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2},$$

де S_1^2 – більша за значенням дисперсія; S_2^2 – менша, тому F -критерій завжди більше одиниці.

Якщо $F_{\text{розрах}} > F_{\text{табл}}$ – між дисперсіями існує значима різниця. Якщо $F_{\text{розрах}} < F_{\text{табл}}$ – обидві величини відносять до однієї і тій же вибірки. У цьому випадку знаходять середньозважену дисперсію

$$\bar{S}^2 = \frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

і розраховують критерій t :

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\bar{S}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Якщо розраховане значення t для заданого рівня значимості і числа ступенів свободи $f = n_1 + n_2 - 2$ буде перевищувати табличне значення t , то розходження між середніми $\bar{x}_1$ і $\bar{x}_2$ є значущим.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 53-74.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 2. – С. 10-11, 30-36.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 2. – С. 7-34.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн. 1. – С. 37-58.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 24-49.
6. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – Київ: Вища школа, 1979. – С. 18-26.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Що таке похибка вимірювання?
2. Класифікація похибок.
3. Назвіть джерела систематичних похибок.
4. Методи виявлення систематичних похибок.
5. Що таке стандартні зразки і яким вимогам вони повинні відповідати?
6. Як проявляються випадкові похибки та як їх враховують?
7. Які поняття визначають систематичні та випадкові похибки?
8. Дайте визначення поняттям: правильність, збіжність, відтворюваність та точність вимірювань.
9. Визначення промахів за Q-критерієм.
10. Кількісна оцінка відтворюваності.
11. Кількісна оцінка правильності.
12. Порівняння двох середніх значень.

Розділ 12

ГРАВІМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

12.1. Сутність методу. Осаджувана і гравіметрична форми

Гравіметричний аналіз заснований на визначенні маси речовини. У ході гравіметричного аналізу визначається речовина або відганяється у

вигляді якої-небудь леткої сполуки (*метод відгону*), або осаджується з розчину у вигляді малорозчинної сполуки (*метод осадження*).

Аналітичний сигнал – маса. Гравіметрія – безеталонний метод. Похибка визначення складає 0,1 – 0,2 %.

Розглянемо методи осадження більш докладно. Слідом за розчиненням проби або одержанням аналізованого розчину виконуються наступні операції (мається на увазі, що осаджується лише один визначуваний компонент):

1. Осадження сполуки, що містить визначувану речовину (при цьому одержують осаджувану форму). Сполука, у вигляді якої осаджується компонент осаджується з розчину, називається *осаджуваною формою*.

2. Фільтрування отриманої суміші для відділення від надосадової рідини.

3. Промивання осаду для видалення адсорбованих домішок з його поверхні.

4. Висушування або прожарювання при високій температурі для перетворення осаду в більш відповідну для зважування форму. Сполука, у вигляді якої проводять зважування, називається *гравіметричною формою*.

5. Зважування отриманого осаду.

При розрахунках результатів аналізу використовують *гравіметричний фактор або множник*, що позначається буквою F і розраховується в такий спосіб:

$$F = \frac{a \cdot M_1}{b \cdot M_2},$$

де M_1 – молекулярна маса визначуваної речовини; M_2 – молекулярна маса гравіметричної форми; a і b – числа, необхідні для зрівнювання числа молів речовини в чисельнику і знаменнику.

Наприклад:

Визначувана речовина	Гравіметрична форма	F
Cl	AgCl	$M_{\text{Cl}}/M_{\text{AgCl}} = 0,2774$
Fe	Fe_2O_3	$2M_{\text{Fe}}/M_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,6994$
Ni	$\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4$	$M_{\text{Ni}}/M_{\text{Ni (HDm)2}} = 0,2032$

Гравіметричні фактори (множники) наведені в довідниках з аналітичної хімії.

До осадів у гравіметрії пред'являють ряд досить жорстких вимог.

Вимоги до осаджуваної форми:

1. Мала розчинність, тому що визначуваний елемент повинен виділятися в осад кількісно ($\text{ДР} < 10^{-8}$).

2. Осад повинен виділятися у формі, зручній для його відділення від розчину і промивання. Бажано отримати крупнокристалічний осад.

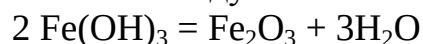
3. Осад повинен бути чистим.

4. Форма, що осаджується, повинна легко і повністю перетворюватися в гравіметричну форму.

Вимоги до гравіметричної форми:

1. Точна відповідність її складу хімічній формулі.

Однак багато осадів не задовольняють цим вимогам. Наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ містить змінну кількість води і осад треба прожарити до одержання сполуки цілком певного складу:



2. Хімічна стійкість гравіметричної форми.

Якщо гравіметрична форма буде поглинати CO_2 або пари води, окислюватися і т.д., то неможливо буде вести розрахунок, і важко буде працювати.

3. Бажано, щоб вміст визначуваного елемента в гравіметричній формі був як можна меншим. Тобто щоб молекулярна маса сполуки, яка зважується, була якнайбільше. Тоді помилки при зважуванні або втрати від розчинності осаду будуть менше.

Ці обидві форми можуть відрізнятися одна від одної. Наприклад, для Fe^{3+} – осаджувана форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$, гравіметрична форма – Fe_2O_3 . Для Ca^{2+} – осаджувана форма $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, гравіметрична форма CaO або CaCO_3 . Переведення осаджуваної форми в гравіметричну можна представити рівнянням:



Для катіонів Ba^{2+} осаджувана форма і гравіметрична форма співпадають – BaSO_4 .

Осаджувач по можливості повинен бути легкою речовиною. Осаджувач частково залишається на осаді. Якщо осаджувач легка речовина, то його не видалена частина при прожарюванні випаровується. Саме тому іони Fe^{3+} осаджують дією NH_4OH , а не NaOH або KOH , іони Ba^{2+} – дією H_2SO_4 , а не Na_2SO_4 , іони Ag^+ – дією HCl , а не NaCl . При осадженні варто брати 1,5-кратний надлишок осаджувача.

Осаджувачі можуть бути неорганічні і органічні. Органічні осаджувачі мають перевагу:

1. Розчинність хелатів дуже мала.

2. Одержувані осади чисті, майже всі мають кристалічну структуру.

3. Молекулярна маса сполук, що осаджуються, велика.

12.2. Аморфні і кристалічні осади

За формою осади можна розділити на кристалічні і аморфні (існують також скритнокристалічні осади, структура яких чітко видна при

дослідженнях рентгенографічними методами, але зовні вони нагадують аморфні осаді, наприклад, AgCl). Утворення чистих крупнокристалічних осадів є необхідною умовою одержання точних результатів у гравіметричному аналізі. Крупнокристалічні осаді виходять більш чистими, ніж дрібнокристалічні або аморфні, тому що мають менш розвинену поверхню і тому адсорбують менше домішок і, крім того, крупнокристалічні осаді легко фільтруються. Дрібнокристалічні осаді можуть забивати пори фільтра, і тоді швидкість фільтрування падає практично до нуля. Таким чином, для одержання чистих осадів, які легко фільтруються, необхідно передбачити умови осадження, при яких утворюються саме крупні кристали.

Форма осаду визначається природою сполуки і умовами його осадження.

Сполуки з полярним зв'язком, що мають порівняно високу розчинність, проявляють схильність до утворення кристалічних осадів, наприклад, BaSO_4 , $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сполуки з ковалентним або малополярним зв'язком, з обмеженою розчинністю, а також схильні до гідратації, утворюють аморфні осаді ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

При гравіметричних визначеннях прагнуть одержати крупнокристалічні осаді. Для того, щоб управляти формою осаду, необхідно простежити **стадії його утворення**.

У спрощеному виді схему утворення осаду можна представити в такий спосіб (рис. 12.1):

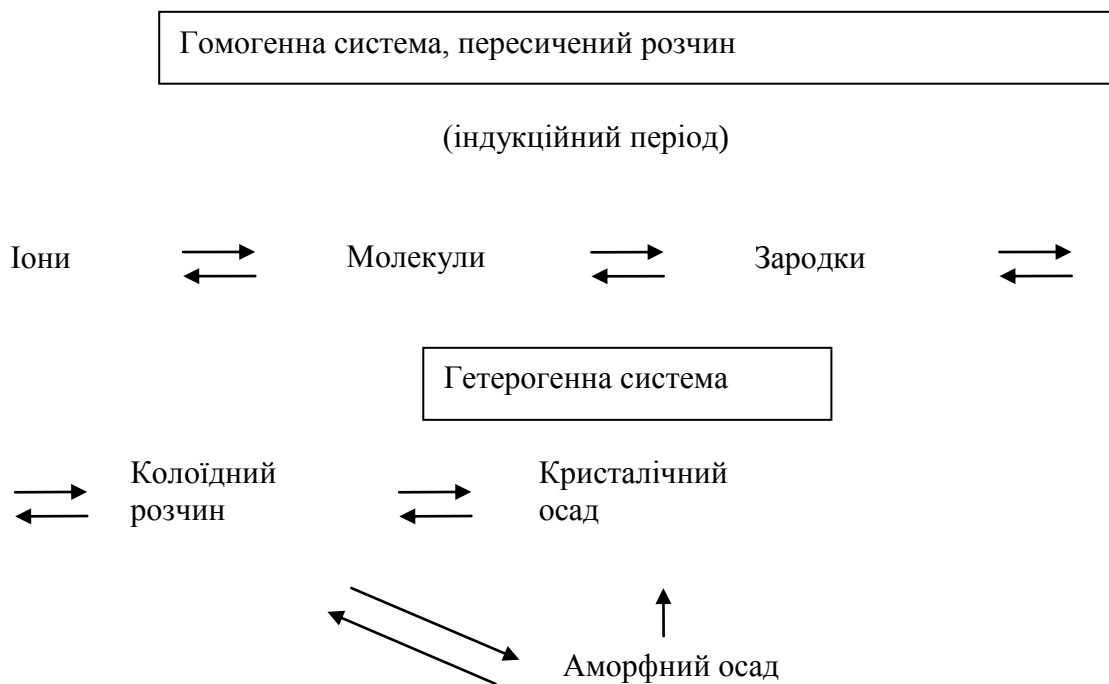


Рис. 12.1. Схема утворення осаду

При осадженні можна виділити два процеси: утворення центрів кристалізації (зародків) і ріст частинок. При додаванні реагента-осаджувача до розчину речовини, що осаджується, утворення твердої фази не спостерігається більш-менш тривалий період. Навіть якщо досягнуто ДР, система залишається гомогенною. Цей розчин, концентрація якого вище розчинності, є пересиченим. Це нестабільний перехідний стан. Потім у цьому розчині з'являються **зародки** – дрібні тверді частинки.

Зародки можуть з'являтися в результаті скупчення біля одного центра групи іонів або іонних пар під дією хімічних сил. Іони можуть також збиратися навколо постійної твердої частинки – затравки, наприклад, пилинки. При цьому іони дифундують до поверхні затравки і адсорбуються на ній. Розміри зародків 10^{-7} – 10^{-4} см. Виходячи з термодинамічного підходу, зародки можуть містити близько 100 іонів, якщо виходити з індукційного періоду – від 2 до 9 іонів. Подальші процеси, що приводять до росту зародка – це дифузія речовини до поверхні і кристалізація. Розчин зародків є колоїдним розчином. Тобто процес утворення осадів обов'язково включає стадію колоїдоутворення. Подальше утворення осаду пов'язане з коагуляцією колоїдного розчину. Ріст зародків і утворення осаду може відбуватися двома шляхами.

Перший шлях:

при додаванні в розчин нової порції осаджувача не з'являються нові зародки – центри кристалізації. Виділення речовини відбувається переважно на поверхні зародкових кристалів, що раніше утворилися. Вони поступово ростуть. Утворюється осад, що складається з порівняно невеликого числа відносно крупних кристалів – випадає кристалічний осад. Так звичайно йде процес, коли розчинність сполуки досить велика.

Другий шлях:

Додавання кожної порції осаджувача викликає швидке виникнення в рідині величезного числа дрібних зародкових кристалів. Зародки ростуть не внаслідок відкладення на їхній поверхні відповідної речовини, а в результаті їхнього злипання в більші агрегати, що осідають під впливом сили тяжіння на дно посудини. Тобто, відбувається коагуляція колоїдного розчину, що спочатку утворився. При цьому випадає аморфний осад. Видно, що аморфні осади виникають теж із кристалів, хоча й дрібних. І дійсно, наявність кристалічної решітки в аморфних осадах у більшості випадків доведено дослідженнями під мікроскопом у рентгенівських променях.

По якому шляху піде розвиток зародкових кристалів – першому чи другому?

Це залежить від величини **відносного пересичення (ВП)**, що пояснює вплив температури, розчинності осаджуваної сполуки у даному середовищі, концентрації реагуючих речовин і швидкості перемішування при осаджуванні на форму осаду, що утворюється:

$$ВП = \frac{C - S}{S},$$

де C – концентрація сполуки, що осаджується; S – розчинність осаду.

Якщо речовина малорозчинна (розчинність S мала) і виділяється з порівняно концентрованих розчинів (концентрація C велика), то відносне пересичення є велика величина. А це значить, що в розчині утворюється величезна кількість первинних кристалів, відбувається їхня агрегація, укрупнення і випадає аморфний осад.

Якщо відносне пересичення ВП мале (тобто S – велика і C – мала), то в процесі формування осаду утворюється порівняно мало первинних кристалів, спостерігається незначне пересичення розчину і виділяється кристалічний осад.

Ці висновки дозволяють сформулювати умови осадження осадів різної форми.

Умови осадження кристалічних осадів:

1. Осадження ведуть із розведених розчинів розведеним розчином осаджувача (випадає крупнокристалічний осад).

2. Осаджувач додають повільно, краплями, щоб не виникало пересичення розчину.

3. Перемішують розчин скляною паличкою, щоб уникнути сильних місцевих пересичень.

4. Осадження ведуть із гарячих розчинів гарячим розчином осаджувача. При нагріванні збільшується розчинність дрібних кристалів і за їх рахунок утворюються великі кристали.

5. У деяких випадках додають речовини, що підвищують розчинність осаду. Наприклад, осад $BaSO_4$ осаджують при $pH = 3 - 4$ (додають HCl).

6. Кристалічні осад залишають для *старіння*.

У кожному конкретному випадку методика осадження може бути різною при збереженні основних умов. Наприклад, осад $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ осаджують на холоді із-за його порівняно високої розчинності. При осадженні $BaSO_4$ розчин підкислюють. При визначенні кальцію осад $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ отримують додаванням аміаку до кислого розчину, що містить оксалат ($pH \sim 4$). При повільному додаванні аміаку рівновага



повільно зміщується вправо і утворюється крупнокристалічний осад.

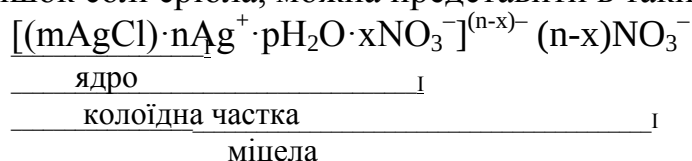
Умови осадження аморфних осадів:

1. Осадження ведуть із гарячого розчину при перемішуванні в присутності електроліту-коагулянту для коагуляції осаду.

Справа в тому, що на колоїдних частинках – міцелах – адсорбуються іони з розчину з утворенням електрично заряджених частинок. Заряджені частинки відштовхуються. Це досить складна система. Безпосередньо

зв'язані з поверхнею іони утворюють первинний адсорбційний шар. Його утворюють іони, що визначають потенціал. До первинного адсорбційного шару притягаються іони з протилежним зарядом. Утворюється подвійний електричний шар. Сюди ж входить шар орієнтованих молекул розчинника. Ці шари і визначають сили притягання або відштовхування між частинками. Щоб нейтралізувати заряд поверхні, в розчин вводять електроліт-коагулянт. Скажемо, AgCl у присутності невеликої кількості Cl⁻-іонів коагулюють солями Pb²⁺ або Mg²⁺, тому що міцела AgCl заряджена негативно.

Схематично міцелу хлориду срібла, отриману в розчині, що містить надлишок солі срібла, можна представити в такий спосіб:



Коагуляції сприяє також нагрівання, тому що при цьому зменшується адсорбція іонів і знижується потенціал поверхні колоїдних частинок.

2. Осадження ведуть із концентрованих розчинів. Осади, що при цьому утворюються, добре зсідаються, їх легше відфільтрувати і промити. А щоб зменшити адсорбцію домішок на осаді, відразу по закінченні осадження доливають великий об'єм (до 100 мл) води і суміш перемішують. При цьому відбувається порушення адсорбційної рівноваги, і частина адсорбованих іонів переходить у розчин.

3. Осад не рекомендується залишати під маточним розчином тривалий час, тобто осад відразу фільтрують.

Старіння осаду

Після утворення кристалічний осад разом з маточним розчином витримують більш-менш тривалий час, протягом якого в системі розчин – осад протікають складні фізико-хімічні процеси, які називаються **старінням осаду**. Під час старіння відбувається:

1. **Перекристалізація** частинок, що утворилися спочатку, розчинення дрібних і ріст великих частинок (рис. 12.2).

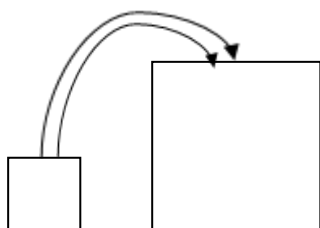


Рис. 12.2. Перекристалізація осаду

Оствальдовське дозрівання – це перенесення речовини від дрібних частинок до крупних, обумовлене тим, що поверхневий натяг у дрібних частинок більше, ніж у крупних. Тому дрібні частинки розчиняються, а крупні ростуть за їхній рахунок. При перекристалізації структура кристалу вдосконалюється, виправляються дефекти, осад очищується від сторонніх іонів.

2. Перехід метастабільних модифікацій у стабільні.

Наприклад, Ca^{2+} при кімнатній температурі осаджується у вигляді суміші $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При нагріванні ці сполуки перетворюються на стійку форму $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3. Хімічне старіння.

Рентгенографічне дослідження аморфного осаду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при кімнатній температурі свідчить про наявність структури бьоміту – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При старінні бьоміт перетворюється в баерит $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а потім в гібсит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Нарешті, при високих температурах утворюється негігроскопічний алунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Старіння осаду є додатковою умовою одержання крупнокристалічних осадів.

Одержати абсолютно чистий осад неможливо в результаті процесів співосадження. Його причини ми докладно розглядали раніше. Наприклад, на осаді $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ відбувається співосадження MgC_2O_4 ; BaSO_4 містить BaCl_2 і Na_2SO_4 . Для зменшення співосадження використовують наступні прийоми:

– *підвищення температури;*

– *промивання осаду промивними рідинами.* Склад промивних рідин значно розрізняється. Осад BaSO_4 малорозчинний, його зазвичай промивають водою; $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – порівняно добре розчиняється, його промивають розбавленим розчином осаджувача $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; аморфні осади $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ промивають розчином легкого електроліту, наприклад, NH_4NO_3 + NH_4OH . Осади перед перенесенням на фільтр промивають **декантацією**. До осаду приливають промивну рідину, перемішують склянню паличкою, дають осад осісти на дно і зливають рідину по паличці, намагаючись не скаламучувати осад.

– *переосадження у випадку оклюдованих домішок.*

При осадженні органічними осаджувачами осади виходять, як правило, більш чисті.

Фільтрування

При фільтруванні використовують беззольні фільтри, маса золи цих фільтрів становить 0,00003-0,00007 г. Швидкість фільтрування через фільтри залежить від розміру їхніх пор. Маркування фільтрів і відповідна швидкість фільтрування наведені в табл. 12.1.

Таблиця 12.1. Беззольні фільтри

Маркування фільтра	Швидкість фільтрування, мл/хв
Синя стрічка – для дрібнокристалічних осадів	10
Біла стрічка – для осадів середньої зернистості	20
Червона стрічка – для крупнозернистих і аморфних осадів	40
Жовта стрічка (знежирені фільтри)	20

12.3. Застосування гравіметричних методів

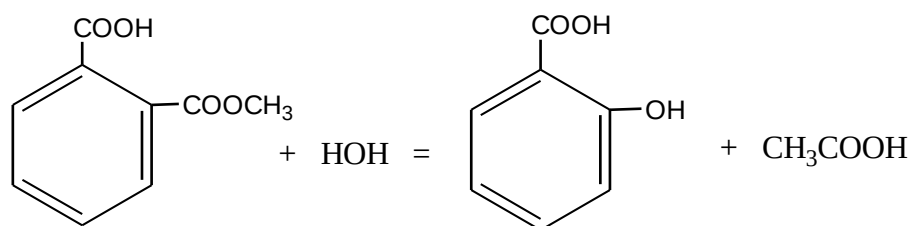
Застосування гравіметричних методів в аналітичній хімії ілюструє табл. 12.2.

Таблиця 12.2. Застосування гравіметричних методів аналізу

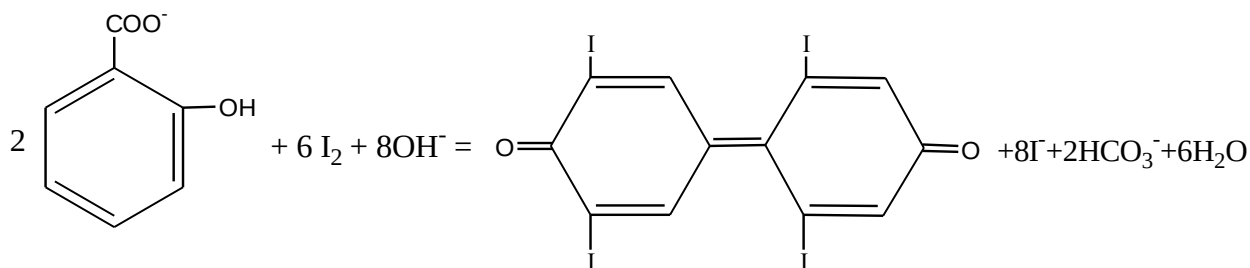
Осаджувач	Визначувана речовина	Осаджувана форма	Гравіметрична форма
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Al(III), Fe(III), Sc(III), Sn(IV)	$\text{Me}_n\text{O}_m \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Me_nO_m
H_2SO_4	Ba(II), Pb(II), Sr(II)	MeSO_4	MeSO_4
HCl	Ag(I)	AgCl	AgCl
HNO_3	Sn(IV)	$\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	SnO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca(II), Th(IV)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CaO, CaCO_3 ThO_2
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Mg(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II)	$\text{MeNH}_4\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$\text{Me}_2\text{P}_2\text{O}_7$
H_2Dm	Ni(II), Pd(II)	$\text{Ni}(\text{HDm})_2$ $\text{Pd}(\text{HDm})_2$	$\text{Me}(\text{HDm})_2$ або MeO

Ряд фармацевтичних препаратів Na_2SO_4 , сульфат хініну, хлоргідрат хініну, гідробромід тіаміну та інші визначають гравіметричними методами.

Наприклад, при аналізі ацетилсаліцилової кислоти (аспірину) спочатку проводять реакцію взаємодії з водою (гідроліз):



Саліцилову кислоту, що утворюється, йодують у розчині Na_2CO_3 :



Отриманий осад тетраїодфеніленхінону висушують і зважують. Нікотин у ядохімікатах визначають осадженням із кремневольфрамовою кислотою.

12.4. Електрогравіметрія, термогравіметрія

Електрогравіметричний аналіз заснований на електролітичному виділенні металів і зважуванні отриманого на електроді осаду металу.

Метод заснований на **законі Фарадея**:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500 \cdot n} \cdot \eta,$$

де m – маса речовини, що виділилася при електролізі, г; I – сила струму, А; t – час електролізу, сек; $Q = I \cdot t$ – кількість електрики, витраченої на електрохімічну реакцію, Кл; 96500 Кл/моль – число Фарадея, рівне кількості електрики, яка потрібна для виділення моля речовини; M – молярна маса речовини; n – число електронів, η – вихід за струмом.

Більш докладно електрогравіметричний метод розглянутий у розділі 15 «Електрохімічні методи аналізу».

Термогравіметричні методи засновані на вимірі маси аналізованої речовини при її безперервному нагріванні в заданому температурному інтервалі (найчастіше від кімнатної температури до заданої). Вимір звичайно проводять на спеціальних приладах – дериватографах, обладнаних спеціальними термотерезами безперервного зважування, електропіччю для нагрівання зразка, термопарами для виміру температури, еталоном для порівняння і самописом, що безупинно записує зміну маси речовини, яка нагрівається.

Крива втрати маси залежно від температури або часу нагрівання називається термогравіграмою. Наприклад, на рис. 12.3 представлена термогравіграма оксалату кальцію.

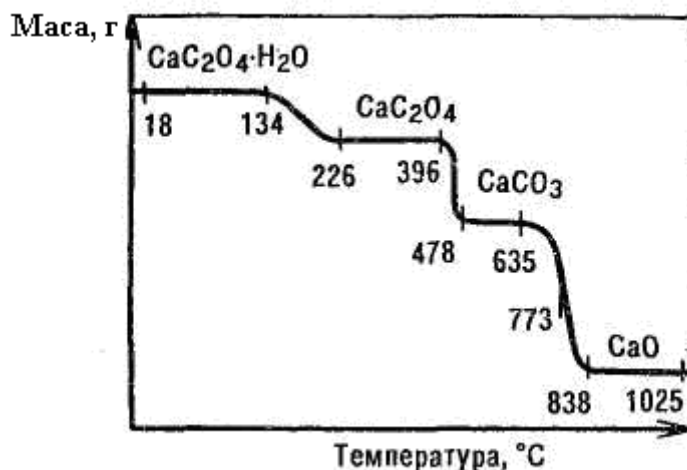


Рис. 12.3. Термогравіграма оксалату кальцію

З рис. 12.3 видно, що температура прожарювання оксалату кальцію з метою переведення його в гравіметричну форму CaO відповідає горизонтальній ділянці кривій 838 – 1025°C.



1. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналітична хімія. В 2-х книгах. – М.: Хімія, 1990. – Кн. 1. – С. 201-233.
2. Пономарев В.Д. Аналітична хімія. В 2-х частинах. – М.: Вища школа, 1982. – Ч. 2. – С. 28-29.
3. Харитонов Ю.Я. Аналітична хімія. Аналітика. В 2-х книгах. – М.: Вища школа, 2001. – Кн. 2. – С. 38-60.
4. Основи аналітичної хімії. В 2-х книгах/ Під ред. Ю.А.Золотова. – М.: Виш.шк., 2004. – Кн. 2. – С. 8-31.
5. Васильєв В.П. Аналітична хімія. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 281-311.
6. Алексєєв В.Н. Количественний аналіз. – М.: Хімія, 1972. – С. 65-193.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. У чому полягає суть гравіметричного методу аналізу? Похибки методу.
2. Схема гравіметричного визначення речовин методом осадження.
3. Осаджувальна і гравіметрична форми осадів та вимоги до них.
4. Осаджувачі в гравіметричному аналізі.
5. Аморфні та кристалічні осадки. Схема утворення осадків.
6. Умови утворення аморфних осадків.

7. Умови утворення кристалічних осадів.
8. Забруднення осадів та способи його запобігання.
9. Приклади використання гравіметричних методів в аналізі неорганічних та органічних речовин.
10. Електрогравіметричний аналіз. Принцип методу.
11. У чому суть термогравіметричного аналізу?
12. Опишіть техніку виконання окремих операцій відповідно до схеми гравіметричного визначення речовин.

Розділ 13

ТИТРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ. КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

13.1. Класифікація титриметричних методів

Титриметричний аналіз заснований на точному вимірі об'ємів розчинів 2-х речовин, що вступають між собою в реакцію. В основі методу лежить **закон еквівалентів** – речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$$

Назва «титриметрія» походить від слова титр (від фр. titre – титул, якість, заголовок або від лат. titulus – напис). В аналітичній хімії титр – один із способів виразу концентрації розчину. **Титр** – це число грамів розчиненої речовини в мілілітрі розчину. Позначається титр літерою Т, наприклад, Т(НCl), Т(Na₂S₂O₃), Т(Na₂CO₃).

Використовують також титр однієї речовини за іншою (**титр за визначуваною речовиною**). Титр за визначуваною речовиною – це маса визначуваної речовини, з якою реагує 1 мл даного розчину. Наприклад, Т(НCl/СаСО₃) = 0,008000 г/мл. Це означає, що 1 мл розчину НCl з таким титром реагує з 0,008000 г СаСО₃.

Від слова титр виникли й інші терміни в цьому методі аналізу.

Титрований або стандартний розчин – розчин, концентрація якого встановлена з високою точністю.

Розчин, яким титрують (тобто додають його до аналізованого розчину для визначення еквівалентної кількості), називають **титрантом**.

Момент титрування, коли кількість доданого титранта хімічно еквівалентна кількості речовини, яку титрують, називають **точкою еквівалентності**.

Вимоги до реакцій, які застосовують у титриметричному аналізі:

1. Реакція повинна протікати кількісно, тобто її константа рівноваги повинна бути досить велика.

2. Реакція повинна протікати з великою швидкістю.
3. Реакція не повинна ускладнюватися протіканням побічних реакцій.
4. Повинен існувати спосіб визначення закінчення реакції, тобто точки еквівалентності.

Відповідно до цих вимог, а також за характером хімічних реакцій, що лежать в основі визначення, титриметричні методи ділять на:

1. Методи кислотно-основного титрування (методи нейтралізації).

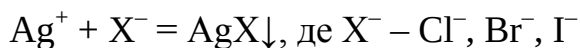
Сюди відносяться визначення, основані на взаємодії кислот і основ, тобто на реакції нейтралізації:



Якщо титрант – кислота, то метод називається ацидиметрія, а якщо основа – алкаліметрія.

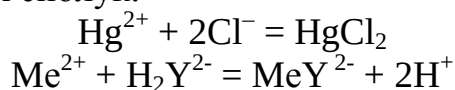
2. Методи осадження.

Наприклад, метод аргентометрії застосовується для визначення галогенід-іонів і срібла:



2. Методи комплексоутворення.

Методи меркуриметрії і комплексонометрії засновані на реакціях утворення координаційних сполук:



3. Методи окислювання-відновлення (редоксиметрія).

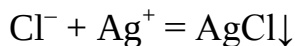
Якщо титрантом є KMnO_4 – перманганатометрія, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – дихроматометрія, бромат калію KBrO_3 – броматометрія, солі Ce^{4+} – цериметрія і т.д.

Прийоми титриметричного аналізу

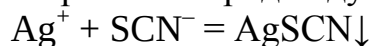
1. Пряме титрування – визначається речовина безпосередньо реагує з титрантом.

2. Зворотне титрування.

До аналізованого розчину спочатку додають відомий надлишок титрованого розчину. Наприклад, при осаджувальному аргентометричному титруванні до аналізованого розчину спочатку додають надлишок розчину AgNO_3 :

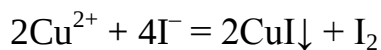


Залишок AgNO_3 титрують розчином роданіду амонію

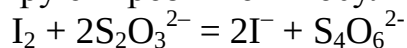


3. Титрування замісника (або титрування по заміщенню).

До визначуваної речовини додають спеціальний реагент, що вступає з нею у реакцію. Один із продуктів взаємодії титрують робочим розчином титранта. Наприклад, при йодометричному визначенні міді титрують йод, який утворюється в реакції:



Йод, що виділився, титрують розчином тіосульфату натрію:



13.2. Розрахунки в титриметрії

Розрахунок результатів титриметричного аналізу заснований на принципі еквівалентності. Речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях. **Еквівалент** – це реальна або умовна частинка, що може приєднувати, звільняти або бути яким-небудь іншим чином еквівалентна одному іону водню в кислотно-основних реакція або одному електрону в окисно-відновних реакціях.

Число, що показує, яка частка молекули або іона еквівалентна в даній реакції одному іону H^+ або одному електрону, називається **фактором еквівалентності**. Фактор еквівалентності позначається буквою f , наприклад, $f(\text{HCl})$, $f(\text{Na}_2\text{CO}_3)$

Визначити фактор еквівалентності можна з відповідних реакцій:



Фактор еквівалентності і еквівалент даної речовини не є постійними величинами, а залежать від стехіометрії реакції, у якій речовина бере участь.

На практиці користуватися молекулами, іонами, еквівалентами не зручно, тому що вони дуже малі (10^{-24} г). Одиниця кількості речовини в системі СІ – моль. Моль містить $6,02 \cdot 10^{23}$ умовних частинок еквівалентів. Ця величина називається моєм еквівалентів.

Молярною масою еквівалента називають масу одного моля еквівалента, рівну добутку фактора еквівалентності на молярну масу речовини. Молярна маса еквівалента позначається $M(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$, $M(1/2\text{CaCO}_3)$, $M(1/5\text{KMnO}_4)$ (або взагалі $M(f)$) і має розмірність моль/л.

Молярна концентрація еквівалента – це кількість молей еквівалентів в 1 л розчину.

Запис $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$ означає молярну концентрацію еквівалента, а $C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – молярну концентрацію. Розмірність – та сама (моль/л).

Поряд з позначенням розмірності концентрації моль/л допускається скорочення “н” (нормальна концентрація). Наприклад, 1 н H_2SO_4 , тобто 1 моль/л $1/2$ молекули H_2SO_4 . Термін “нормальність” не вживається.

Розрахунок результатів аналізу в методах прямого титрування.

1) Перерахування титру на молярну концентрацію еквіваленту $C(f)$

$$T = \frac{C(f) \cdot M(f)}{1000}$$

Якщо відомо титр по визначуваній речовині

$$T_{HCl/CaCO_3} = \frac{C(HCl) \cdot M(1/2CaCO_3)}{1000}$$

2) Масу визначуваної речовини в аналізованому розчині за результатами прямого титрування розраховують так. Наприклад, розчин карбонату натрію титрують розчином HCl:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2CO_3$$

$$m(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M(1/2Na_2CO_3)}{1000}$$

Відносна похибка результату визначення маси m методом прямого титрування розраховується по дисперсіях відносної похибки:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\frac{(S_C)^2}{C^2} + \frac{(S_V)^2}{V^2} + \frac{(S_M)^2}{M^2}}$$

При роботі з 0,1 М розчинами абсолютна похибка встановлення молярної концентрації еквівалента титранта (S_C) не перевищує $\pm 0,0002$, похибка виміру об'єму титранта 20 мл (S_V) по звичайній бюретці становить не більше $\pm 0,02$ мл, а похибка у величині молярної маси еквівалента (S_M) мала настільки, що нею можна знехтувати. Підставляючи числові значення в рівняння, одержуємо

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2} = 2,2 \cdot 10^{-3} = 0,22\%$$

Якщо титрують не весь розчин карбонату натрію, а тільки його певну частину – аліквоту, то результат аналізу розраховують:

$$m(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right) \cdot V_{\text{колби}}}{V_{\text{аліквоти}} \cdot 1000}$$

При розрахунку похибки в цьому випадку необхідно додатково врахувати похибку у визначенні об'єму мірної колби місткістю 100 мл, що зазвичай становить $\pm 0,05$ мл, а також піпетки Мору, що використовують для відбору аліквоти ($\pm 0,03$ мл). Одержуємо:

$$\frac{S_m}{m} = \sqrt{\left(\frac{2 \cdot 10^{-4}}{0,1}\right)^2 + \left(\frac{0,02}{20}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{100}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{20}\right)^2} = 2,7 \cdot 10^{-3} = 0,27\%$$

Як видно, основний внесок у похибку аналізу вносить похибка у визначенні концентрації титранта.

І, нарешті, масову частку речовини ω за результатами титрування розраховують у такий спосіб:

$$\omega(Na_2CO_3) = \frac{C(HCl) \cdot V(HCl) \cdot M\left(\frac{1}{2}Na_2CO_3\right) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot V_{\text{аліквоти}} \cdot m_{\text{нав.жми}}}$$

Розрахунок результатів аналізу в методах зворотного титрування

До аналізованого розчину, що містить Cl^- -іони, додається відомий надлишок розчину AgNO_3 , а AgNO_3 , що не вступив у реакцію, титрують стандартним розчином NH_4SCN .

Взято молей еквівалентів AgNO_3 : $\frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)}{1000}$

Пішло на титрування молів еквівалентів NH_4SCN , тобто залишилося AgNO_3 :

$$\frac{C(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})}{1000}$$

Різниця дає число молів еквівалентів хлорид-іонів, що містилися в аналізованому розчині. Тоді маса хлорид-іонів в аналізованому розчині

$$m(\text{Cl}) = \frac{[C(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) - C(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})]}{1000} \cdot M(\text{Cl})$$

При титруванні по заміщенню розрахунок проводять як у прямому методі.

13.3. Кислотно-основне титрування

У кисло-основному титруванні як робочі розчини використовують розчини сильних кислот (HCl , H_2SO_4) або сильних основ (NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$) концентрації від 0,05 до 1 моль/л. Розчини кислот стійкі і можуть довго зберігатися. Розчини лугів зберігають у парафінованому або фторопластовому посуді, щоб не допустити взаємодії зі склом. Розчини лугів поглинають CO_2 з повітря.

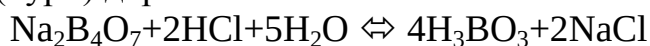
Приготувати розчин точної концентрації кислоти або лугу із продажних реактивів не можна. Точну концентрацію розчинів установлюють по одному з первинних стандартів.

До первинних стандартів висувають жорсткі вимоги:

- 1) речовина повинна бути хімічно чистою;
- 2) склад речовини повинен строго відповідати хімічній формулі (наприклад, повинна бути певна кількість кристалізаційної води $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$);
- 3) речовина повинна бути стійкою при зберіганні;
- 4) бажано можливо більша величина молярної маси еквівалента.

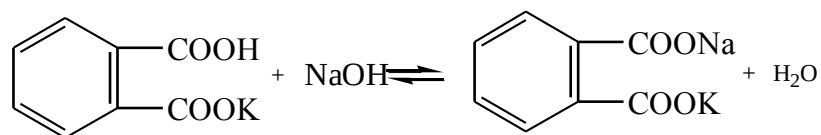
Стандартизація кислот

Для стандартизації розчинів кислот частіше використовується Na_2CO_3 або $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Фактор еквівалентності декагідрата тетрабората натрію (бури) дорівнює $\frac{1}{2}$:



Стандартизація лугів

Розчини лугів стандартизують за щавлевою і бензойною кислотами, гідрофталатом калію:



Значно скорочують час при готуванні титрованих розчинів **фіксанали**. Фіксанали містять у спеціальних ампулах точно відому кількість речовини. Розчинення або розведення вмісту фіксанала в мірній колбі дозволяє відразу одержати титрований розчин.

Способи фіксування точки еквівалентності:

1. візуальні – за допомогою індикаторів і без індикаторів;
2. з використанням фізико-хімічних методів.

Для вибору методу виявлення точки еквівалентності треба побудувати криву титрування. **Крива титрування** – це графічне зображення залежності якого-небудь параметра системи, пов'язаного з концентрацією визначуваного іона, від об'єму доданого титранта. У кислотно-основному титруванні цим параметром є рН, тобто крива титрування – це залежність рН розчину, що титрують, від об'єму титранта.

1. Крива титрування сильної кислоти сильною основою

Розрахуємо і побудуємо криву титрування 100 мл 0,1 М розчину HCl 0,1 М розчином NaOH при кімнатній температурі. Для простоти розрахунків припустимо, що об'єм розчину при титруванні не змінюється і різниця між концентрацією і активністю іонів несуттєва.

1. Додано 0 мл NaOH

У розчині 0,1 М розчин HCl. $\text{pH} = -\lg 0,1 = 1$.

2. Додано 50 мл NaOH.

Відтитровано 50% кислоти. Її концентрація зменшилася наполовину і становить 0,05 М HCl. $\text{pH} = -\lg 0,05 = 1,30$.

3. Додано 90 мл NaOH. Залишилося невідтитрованої 10 мл HCl з 100 мл. Концентрація HCl зменшилася в 10 разів і стала 0,01. $\text{pH} = -\lg 0,01 = 2$.

4. Додано 99 мл NaOH. Залишився 1 мл HCl з 100 мл. Концентрація кислоти зменшилася в 100 разів. $\text{pH} = 3$.

5. Додано 99,9 мл NaOH. За аналогією $\text{pH} = 4$.

6. Точка еквівалентності – додано 100 мл NaOH. Відбулася повна нейтралізація кислоти і у розчині присутній тільки NaCl. Нейтральне середовище, $\text{pH} = 7$.

7. Після точки еквівалентності – додано 100,1 мл NaOH, тобто надлишок 0,1 мл 0,1 М розчину NaOH, який додано до 100 мл розчину із $\text{pH} = 7$. З урахуванням розведення розрахуємо концентрацію сильного лугу за формулою $C_1V_1 = C_2V_2$

$$0,1 \text{ мл} \cdot 0,1 \text{ М} = 100 \text{ мл} \cdot x$$

$$x = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ М}$$

$pOH = -\lg 10^{-4} = 4$, тоді $pH = 14 - pOH = 10$.

8. Додано 101 мл. Аналогічні розрахунки дають значення $pOH = 3$, а $pH = 11$.

За цими даними будуюмо криву титрування в координатах $pH - V(NaOH)$ (рис. 12.1).

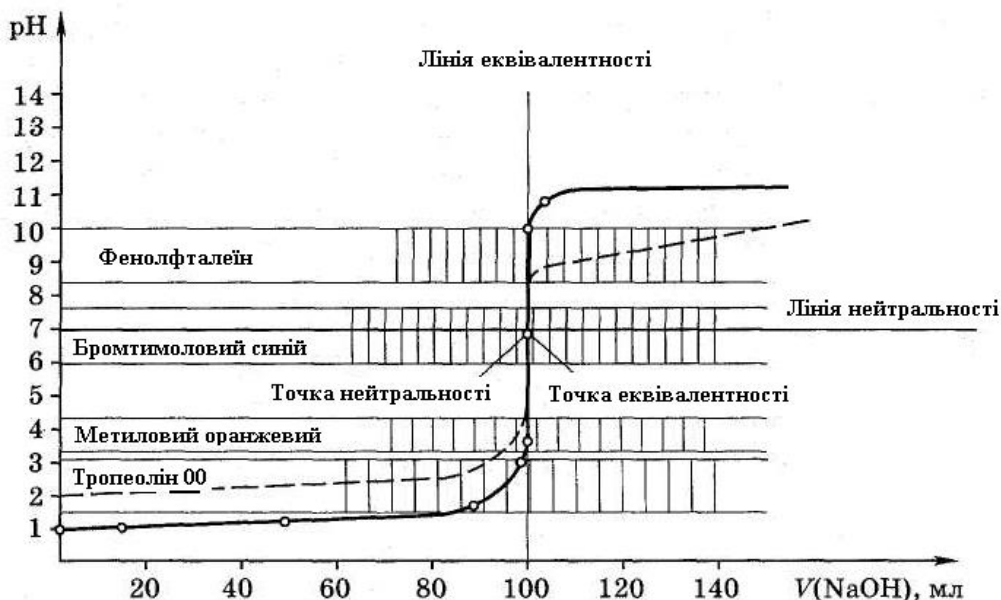


Рис. 12.1. Крива титрування 100 мл 0,1 М HCl 0,1 М розчином $NaOH$ (суцільна лінія)

Точка еквівалентності на кривій титрування збігається із точкою нейтральності. Крива симетрична щодо точки еквівалентності.

Різку зміну pH в області точки еквівалентності називають **стрибком титрування**. Границі стрибка встановлюються залежно від необхідної точності титрування. Так, похибка багатьох титриметричних методів не перевищує $\pm 0,1\%$. Тому якщо задати точність титрування $0,1\%$, то стрибок титрування – це зміна pH від стану, коли розчин недотитровано на $0,1\%$ до стану, коли він на $0,1\%$ перетитрований. У цьому випадку стрибок титрування становить 6 одиниць pH (від pH 4 до pH 10).

Якщо припустима похибка аналізу становить $\pm 1\%$, то стрибком титрування можна вважати зміну pH від недотитрованого на 1% розчину до перетитрованого на цю величину (у цьому випадку стрибок триває від pH 3 до pH 11, тобто становить 7 одиниць pH). Розрахунки pH показують, що величина стрибка титрування залежить від концентрації реагуючих речовин. Чим менше концентрація реагентів, тим менше стрибок титрування. На рис. 12.1 пунктиром нанесена крива титрування 100 мл $0,01$ М розчину HCl розчином $NaOH$ такої ж концентрації. Стрибок титрування в цьому випадку становить тільки 4 одиниці pH . Підвищення температури викликає збільшення іонного добутку води, і це теж зменшує стрибок титрування. Причому гілка кривої титрування до точки

еквівалентності при всіх температурах залишається практично без змін, у той час як гілка після точки еквівалентності піде нижче.

Крива титрування сильної основи сильною кислотою розраховується аналогічно і являє собою дзеркальне зображення кривої титрування сильної кислоти сильною основою.

2. Крива титрування слабкої кислоти сильною основою

Для порівняння побудуємо тепер криву титрування 100 мл 0,1 М розчину CH_3COOH 0,1 М розчином NaOH .

1. Додано 0 мл розчину NaOH .

$$\text{pH} = 1/2 \cdot \text{pK}_{\text{кислоти}} - 1/2 \cdot \lg C_{\text{кислоти}}$$

$$\text{pH} = 1/2 \cdot 4,76 - 1/2 \cdot \lg 0,1 = 2,38 + 0,5 = 2,88.$$

2. Додано 50 мл розчину NaOH . Половина кислоти нейтралізована і переведена в сіль – ацетат натрію. Ця суміш – буферний розчин.

$$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}}$$

$$\text{pH} = 4,76.$$

3. Додано 90 мл розчину NaOH .

$$\text{pH} = 4,76 - \lg 10/90 \approx 5,7.$$

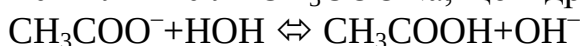
4. Додано 99 мл розчину NaOH .

$$\text{pH} = 4,76 - \lg 1/99 \approx 6,7.$$

5. Додано 99,9 мл розчину NaOH .

$$\text{pH} = 7,76.$$

6. Точка еквівалентності – додано 100 мл розчину NaOH . У розчині міститься тільки сіль CH_3COONa , що гідролізує по аніону:



$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot \text{pK}_{\text{к-ти}} + 1/2 \cdot \lg C_{\text{солі}}$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \cdot \lg 0,1 = 8,88.$$

7. Додано 100,1 мл розчину NaOH , тобто надлишок 0,1 мл лугу. Якщо знехтувати реакцією гідролізу, рівновага якої буде зміщатися вліво в лужному середовищі, то розрахунок ведемо, враховуючи наявність тільки сильного лугу. Перерахуємо його концентрацію:

$$0,1 \cdot 0,1 = 100 \cdot x$$

$$x = [\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$\text{pOH} = 4, \text{pH} = 10.$$

8. Додано 101 мл розчину NaOH

$$\text{pH} = 11$$

9. Додано 110 мл розчину NaOH

$$\text{pH} = 12$$

Графічне відображення розрахунків наведено на рис. 12.2.

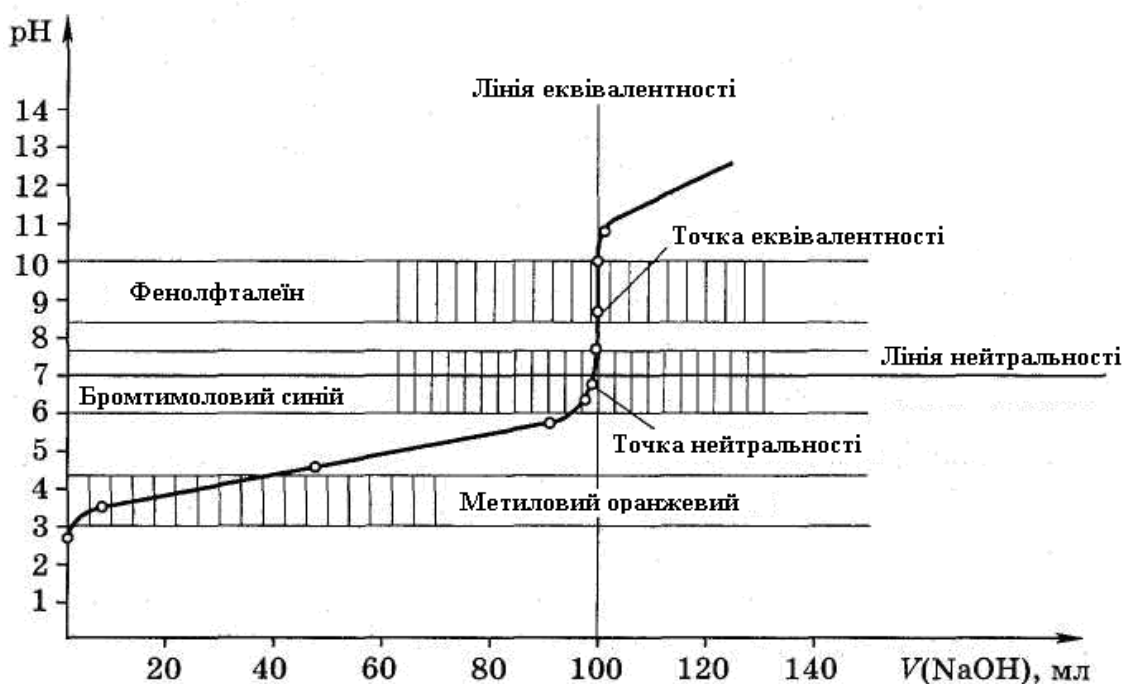


Рис. 12.2. Крива титрування 100 мл 0,1 М CH_3COOH 0,1 М розчином NaOH

Стрибок титрування триває від рН 7,76 до рН 10. Точка еквівалентності – при рН 8,88. Тобто точка еквівалентності не збігається із точкою нейтральності. Стрибок титрування набагато менше, ніж для сильної кислоти, він становить усього 2,3 одиниці рН замість 6. Це ще один фактор, що обумовлює величину стрибка титрування.

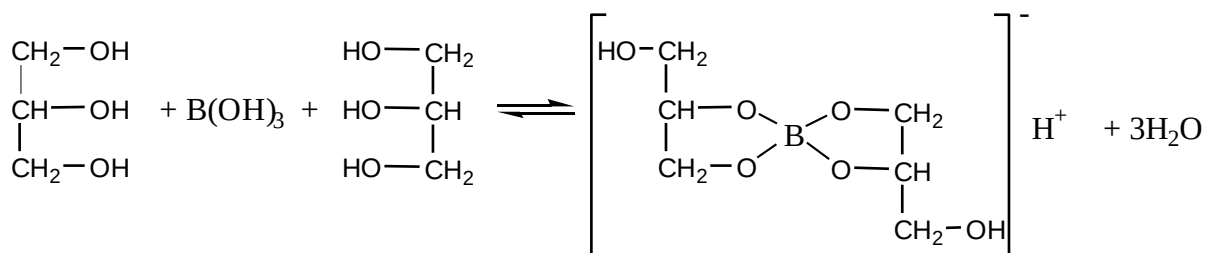
Тобто, на величину стрибка титрування на кривій титрування впливають:

1. *Концентрація розчину, що титрують.* Чим вона менше, тим менше стрибок титрування. Саме тому практично неможливо відтитрувати розчин сильних кислот і основ слабше, ніж 10^{-4} М і розчини слабких кислот і основ слабше, ніж 10^{-2} М.

2. *Температура.* Зі зміною температури змінюється величина K_w . В результаті цього з ростом температури стрибок титрування зменшується.

3. *Природа кислоти, яку титрують (або основи).*

Зі зменшенням константи дисоціації кислоти стрибок титрування зменшується. Практично неможливо зафіксувати стрибок титрування менший, ніж 2 одиниці рН (це обумовлено величиною інтервалу переходу індикатора). Отже, не можна відтитрувати розчини кислот або основ, що мають $K < 10^{-9}$. Це значить неможливо одержати виразний стрибок, наприклад, при титруванні борної кислоти H_3BO_3 ($K = 5,6 \cdot 10^{-10}$). Однак борна кислота реагує з деякими багатоатомними спиртами (наприклад, із гліцерином), утворюючи комплексні сполуки, які мають властивості кислот з константами дисоціації значно більшими, ніж константа дисоціації борної кислоти:



Для зміни сили слабкої кислоти або основи використовують також титрування в неводних середовищах.

Аналогічні міркування справедливі і для випадку титрувань основ сильними кислотами. Наприклад, не можна титрувати у водних розчинах піридин ($K = 1,5 \cdot 10^{-9}$).

3. Титрування багатоосновних кислот і основ

Для поліпротонних кислот і основ спостерігається ступінчаста дисоціація кислот, і можливе існування 2-х або більше стрибків титрування. Наприклад, крива титрування фосфорної кислоти розчином NaOH має три стрибки, що відповідають досягненню трьох точок еквівалентності (рис. 12.3), але 3-й стрибок виражений дуже слабо.

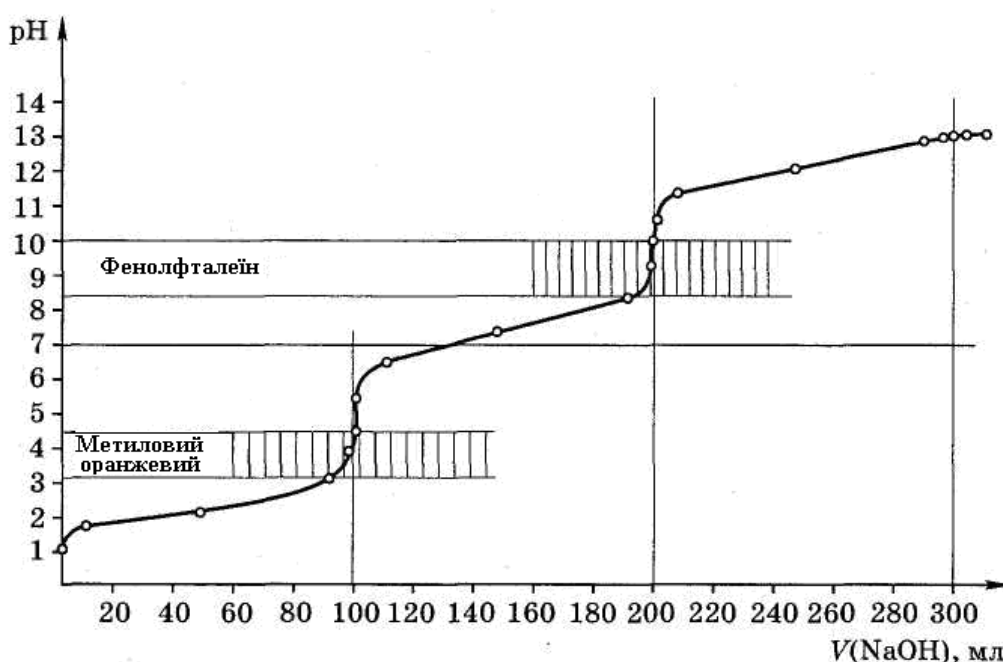
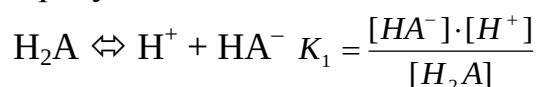
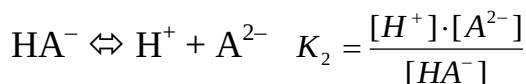


Рис. 12.3. Крива титрування 100 мл 0,1 М H_3PO_4 0,1 М розчином NaOH

Розглянемо двоосновну кислоту H_2A , ступінчаста дисоціація якої характеризується константами K_1 і K_2 :





Титрування кислоти H_2A по першому ступеню з похибкою не більше 1% означає, що взаємодія з лугом по першому ступеню повинна пройти не менш чим на 99%, а по другому – не більш, ніж на 1%. Тобто

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \geq \frac{99}{1} \quad \text{і} \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \leq \frac{1}{99}$$

Виразимо ліві частини цих нерівностей з відповідних констант дисоціації K_1 і K_2 :

$$\frac{K_1}{[\text{H}^+]} \geq \frac{99}{1} \quad \text{і} \quad \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \leq \frac{1}{99}$$

Концентрації $[\text{H}^+]$ у цих двох рівняннях відносяться до одного і того ж розчину і тому рівні між собою. Поділимо одне рівняння на інше:

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 99 \cdot 99 \quad \text{або} \quad \frac{K_1}{K_2} \geq 10^4 \quad (\text{при похибці титрування 1\%}) \quad \text{або}$$

$$\frac{K_1}{K_2} \geq 10^6 \quad \text{при похибці 0,1\%}. \quad \text{Якщо } K_1/K_2 \leq 10^4, \text{ то на кривій титрування}$$

спостерігається один стрибок, наприклад, при титруванні H_2SO_4 або $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Отже, ступінчастий характер криві титрування будуть носити тільки тоді, коли ступінчасті константи дисоціації кислоти розрізняються більш ніж в 10^4 разів. Тоді на кривій спостерігаються стрибки, що відповідають кожному ступеню дисоціації.

4. Криві титрування солей

Розрахуємо і побудуємо криву титрування 100 мл 0,1 М розчину Na_2CO_3 0,1 М розчином HCl .

1. Додано 0 мл розчину HCl .

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \cdot 10,32 - 1/2 \cdot \lg 0,1 = 11,66.$$

2. Додано 50 мл розчину HCl . У розчині присутня суміш $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ у рівних концентраціях (буферна суміш).

$$\text{pH} = \text{p}K_{2 \text{ К-ти}} - \lg C_{\text{К-ти}}/C_{\text{соли}} = 10,32.$$

3. Додано 90 мл розчину HCl .

$$\text{pH} = 10,32 - \lg 90/10 = 9,32.$$

4. Додано 99 мл розчину HCl

$$\text{pH} = 10,32 - \lg 99/1 = 8,32.$$

5. Перша точка еквівалентності – додано 100 мл розчину HCl .

У розчині присутній тільки гідрокарбонат натрію – кисла сіль.

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{6,35 + 10,32}{2} = 8,34$$

6. Додано 110 мл розчину HCl . У розчині присутня буферна суміш – вугільна кислота та гідрокарбонат натрію.

$$pH = 6,35 - \lg 10/90 = 7,30.$$

7. Додано 150 мл розчину HCl

$$pH = 6,35 - \lg 50/50 = 6,35.$$

8. Додано 190 мл розчину HCl

$$pH = 5,35.$$

9. Друга точка еквівалентності – додано 200 мл розчину HCl. У розчині присутня слабка вугільна кислота.

$$pH = 1/2 \cdot pK_{1 \text{ к-ти}} - 1/2 \cdot \lg C_{\text{к-ти}} = 1/2 \cdot 6,35 - 1/2 \cdot \lg 0,1 = 3,65$$

10. Додано 201 мл розчину HCl

$$1 \text{ мл} \cdot 0,1 \text{ М} = 100 \text{ мл} \cdot x$$

$x = 10^{-3}$ моль/л; якщо знехтувати дисоціацією слабкої вугільної кислоти у присутності сильної кислоти HCl, то $pH = 3$.

11. Додано 210 мл розчину HCl $pH = 2$.

Крива титрування має два досить чітко виражених стрибки, що відповідають першій і другій точкам еквівалентності (рис. 12.4.).

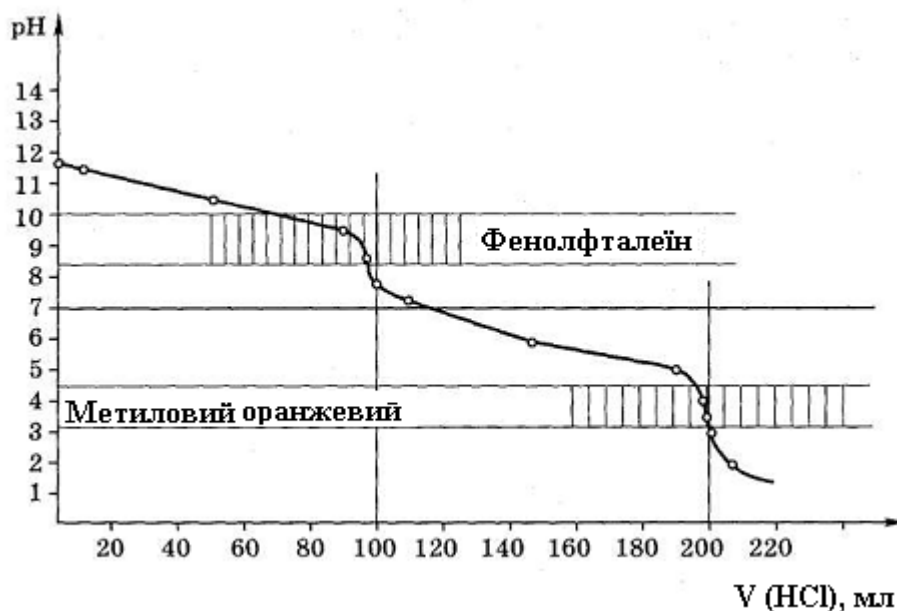


Рис. 12.4. Крива титрування 100 мл 0,1 М Na_2CO_3 0,1 М розчином HCl

13.4. Індикатори кислотно-основного титрування

Першими індикаторами були розчини рослинних екстрактів. Наприклад, один з найвідоміших реактивів лакмус – це витяжка із квіток фіалки (фіалковий сироп – роцелла красильна). Використовували також витяжку з волошки, кошенілі. Лакмус містить азолітмінову кислоту, що і є індикатором. Багато рослинних пігментів можуть бути використані як кислотно-основні індикатори. Все різноманіття забарвлення квітів

створюється двома видами пігментів: 1) ксантини (каротин, ксантофіл) і 2) антоціани (надають пелюсткам червоного, блакитного і фіолетового кольору). Величезна кількість тонів і відтінків забарвлення квітів виходить при змішуванні пігментів із солями, що витягаються коріннями рослин із ґрунтів. Наприклад, зелений колір віночків копитня і жовтяниці, який рідко зустрічається, обумовлений взаємодією ксантина із солями заліза. У гамі розцвічень взагалі не існує чисто білого і чисто чорного кольорів. Якщо помістити в пробірку зі спиртовим розчином білий пелюсток квітки ромашки, лілії, латаття білого і нагріти, то на дні випаде кольоровий осад. Забарвлення відварів плодів і пелюстків багатьох рослин різні в різному за кислотністю середовищі, а самі відвари можуть використовуватись в якості **природних кислотно-основних індикаторів**:

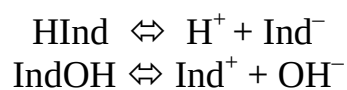
Індикатор	Колір плодів або пелюстків	Середовище		
		нейтральне	кисле	лужне
ПЛОДИ				
Червона смородина	червоний	яскраво- червоний	змінюється слабко	синій
Малина лісова	червоний	яскраво- червоний	змінюється слабко	синій
Чорна смородина	темно-синій	темно- червоний	змінюється слабко	синій
Лохина (голубика) лісова	синій	вишневий	змінюється слабко	темно- зелений
Чорниця	синій	вишневий	змінюється слабко	синьо- зелений
Горобина чорноплідна	темно-синій	темно- червоний	змінюється слабко	темно- зелений
Черемшина	темно-синій	червоний	яскраво- червоний	темно- зелений
ПЕЛЮСТКИ				
Мак східний	червоний	вишневий	яскраво- червоний	темно- зелений
Календула	оранжевий	жовтий	оранжевий	яскраво- жовтий
Гладіолус червоний	червоний	блідо- рожевий	жовтий	жовтий
Братки	синій	блакитний	темно- фіолетовий	яскраво- зелений
Красоля	оранжевий	жовтий	рожевий	світло- синій

Флокси білі	білий	лимонний	білий	яскраво-зелений

Першим синтетичним індикатором був фенолфталеїн. **Індикатори** – речовини, які змінюють свою будову і фізичні властивості при зміні властивостей середовища. Індикатори кислотно-основного титрування змінюють будову і властивості при зміні рН середовища.

Іонна теорія індикаторів

За хімічною природою кислотно-основні індикатори являють собою слабкі органічні кислоти або основи, що частково дисоціюють в розчині. Тобто у розчинах індикатори можуть існувати в іонізованій і неіонізованій формах. Ця рівновага залежить від рН середовища і характеризується константою рівноваги.



Іонізована і неіонізована форми індикатора мають різний колір. Наприклад, для лакмусу HInd – червоний, Ind⁻ – синього кольору. Зміна кольору індикатора при зміні рН іонна теорія зв'язує зі зрушенням рівноваги дисоціації. Зі збільшенням концентрації іонів водню перша рівновага зрушується вліво, і розчин набуває кольору HInd, при зменшенні кислотності зростає концентрація Ind⁻ і колір розчину змінюється. У кислому середовищі лакмус червоний, у лужному – синій.

Рівновага $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ характеризується константою рівноваги K_{HInd}

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Звідси

$$[\text{H}^+] = K_{\text{HInd}} \cdot \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + \lg \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Око людини має обмежену здатність до сприйняття кольорів і звичайно перестає помічати присутність однієї з забарвлених форм індикатора, якщо її концентрація приблизно в 10 разів менше концентрації іншої форми. Якщо відношення $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$ буде близьким до значення 10/1 і більше, то колір розчину на око буде сприйматися як колір індикаторної форми Ind⁻ і навпаки. Тобто зміна кольору індикатора відбувається не відразу, не стрибком, а в деякому інтервалі зміни рН.

Інтервал значень, у якому індикатор змінює свій колір, називають **інтервалом переходу забарвлення індикатора (III)**.

Кожний індикатор має свій інтервал переходу, який залежить від особливості структури індикатора. Щоб його знайти, підставимо граничні значення відношення $[\text{Ind}^-]/[\text{HInd}]$, рівні 10/1 і 1/10 в останнє рівняння:

$$III = pK_{HInd} + \lg \frac{[Ind^-]}{[HInd]} = pK_{HInd} \pm 1$$

Отримана формула показує, що інтервал переходу забарвлення індикатора становить приблизно дві одиниці рН.

Наприклад:

	ІІІ
1) метиловий оранжевий	3,1 – 4,4
2) лакмус	5 – 8
3) фенолфталеїн	8 – 10

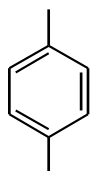
Крім інтервалу переходу, індикатори зазвичай характеризують величиною **показника титрування** рТ. Це середина інтервалу переходу, коли 50% молекул індикатора перейшло з однієї форми в іншу, і концентрації іонізованої і неіонізованої форм зрівнялися. Інакше кажучи, **рТ – це рН, при якому закінчується титрування з даним індикатором.**

$$pH = pK = pT$$

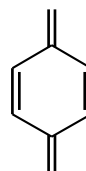
Хромофорна теорія індикаторів

Зміна кольору індикатора пов'язана з істотною зміною його молекулярної структури. Колір сполуки пов'язаний з наявністю в її молекулі так званих **хромофорних** груп. Приєднання або відщеплення протона по цій теорії викликає перебудову молекули індикатора, в результаті якої з'являються нові або зникають існуючі раніше хромофорні групи і у такий спосіб відбувається зміна кольору індикатора. Хромофорні групи – це групи, що зазвичай містять подвійні зв'язки, які обумовлюють колір органічних молекул.

Хромофорні групи і їхні перетворення:



бензольна



хіноїдна

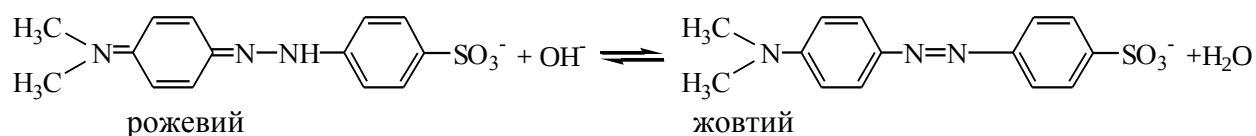
(зазвичай надає малинового кольору)



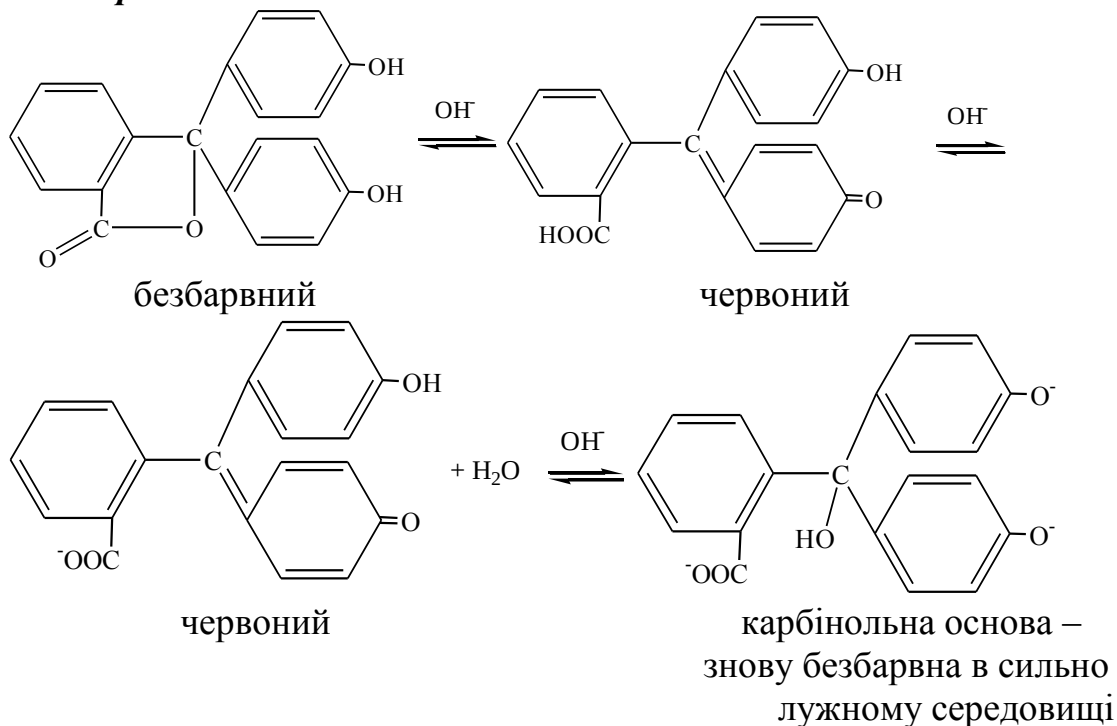
Ауксохроми самі не здатні надавати кольору сполуці, але підсилюють дії хромофорів, поглиблюючи інтенсивність викликаного ними забарвлення. Ауксохроми – OH, –NH₂, –OCH₃, –N(CH₃)₂, –N(C₂H₅)₂.

Зміна кольору індикатора відбувається завдяки ізомерному перетворенню в молекулі індикатора, тобто сполука та сама, а структура – інша. Причому це перетворення – оборотне. Така ізомерія називається таутомерією. Якщо при таутомерній перебудові виникають (або зникають) хромофорні групи, що впливають на забарвлення, то забарвлення індикатора змінюється.

Індикатор **метилловий оранжевий** є амфотерним, тому що його молекули містять одночасно кислотну –SO₃H і основну –N(CH₃)₂ групи:



Фенолфталеїн



Принцип вибору індикатора

Інтервал переходу забарвлення індикатора повинен повністю або частково перекриватися стрибком титрування. Якщо такого перекривання немає, то індикатор для даного титрування не підходить.

На кривій титрування HCl розчином NaOH на рис. 12.1 інтервали переходу декількох індикаторів перекриваються стрибком титрування. Це титрування можна проводити з індикаторами бромтимоловим синім (інтервал переходу рН 6,0 – 7,6), з фенолфталеїном, метиловим оранжевим, лакмусом, а також з іншими індикаторами (метиловий червоний рН = 4,5 –

6,5, феноловий червоний $pH = 6,7 - 8$). Справа в тому, що тут досить великий стрибок, підходять багато індикаторів. Але тропеолін 00, інтервал переходу забарвлення якого спостерігається при pH від 3,1 до 4,4, для даного титрування не підходить.

У випадку титрування оцтової кислоти розчином гідроксиду натрію (рис. 12.2) інтервали переходу бромтимолового синього і метилового оранжевого не перекриваються стрибком титрування оцтової кислоти і, отже, для даного титрування непридатні. Найбільш придатним індикатором є фенолфталеїн.

Інтервали переходу метилового оранжевого і фенолфталеїну, нанесені на криву титрування фосфорної кислоти розчином $NaOH$ (рис. 12.3), показують, що метиловий оранжевий змінює свій колір в області першої точки еквівалентності, а фенолфталеїн – в області другої. В області третьої точки еквівалентності стрибка не спостерігається, тому що константа дисоціації фосфорної кислоти по третьому ступеню дуже мала ($4,2 \cdot 10^{-13}$). Карбонат натрію можна титрувати кислотою до $NaHCO_3$ з фенолфталеїном і до H_2CO_3 з метиловим оранжевим (рис. 12.4).

Придатність того або іншого індикатора для даного титрування можна кількісно охарактеризувати **індикаторною помилкою титрування**, що виникає внаслідок розбіжності pT і pH у точці еквівалентності. Індикатор змінює забарвлення при $pH = pT$, а точка еквівалентності може не збігатися із цим значенням. У цьому випадку може залишитися недотитрована кислота або основа (як слабка, так і сильна). Або при перетитруванні в розчині можуть з'являтися надлишкові протони H^+ або OH^- -іони. Розділяють:

1) Воднева помилка

$$H^+ \text{-помилка} = \frac{10^{-pT} \cdot V_2}{C \cdot V_1}, \text{ де } C \text{ і } V_1 \text{ – концентрація та об'єм сильної}$$

кислоти, що титрують; V_2 – об'єм розчину після закінчення титрування.

2) Гідроксильна помилка

$$OH^- \text{-помилка} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot V_2}{C \cdot V_1}$$

$$3) \text{ Кислотна або } HA \text{-помилка} = \frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{10^{-pT}}{10^{-pK}}$$

$$4) \text{ Лужна або } MeOH \text{-помилка} = \frac{[MeOH]}{[Me^+]} = 10^{pK+pT-14}$$

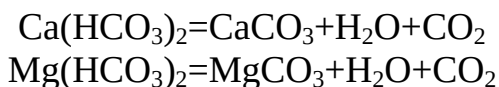
Перші дві – це помилки, що виникають при титруванні сильних кислот і основ, дві останні – для слабких кислот і основ.

Практичне застосування методу нейтралізації

1. Визначення твердості води.

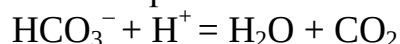
Твердість води характеризується молярною концентрацією еквівалентів Ca^{2+} і Mg^{2+} і виражається в ммоль/л. Розрізняють карбонатну

твердість (що усувається) і постійну. Карбонатна твердість визначається вмістом у воді гідрокарбонатів кальцію та магнію. При кип'ятінні ці солі розкладаються:



При цьому твердість води зменшується. При кип'ятінні разом з карбонатами відбувається співосадження і деяких інших солей, тому твердість, яка усувається, трохи більше карбонатної. Постійна твердість викликається наявністю у воді інших солей кальцію і магнію та при кип'ятінні не зменшується. Сума карбонатної і постійної твердості становить загальну твердість.

Карбонатну твердість визначають титруванням води розчином HCl у присутності індикатора метилового оранжевого:



2. Визначення солей амонію за методом К'ельдаля.

Прямо в розчині сіль амонію відтитрувати не можна, тому що NH_4^+ – дуже слабка кислота ($\text{pK} = 9,24$). Солі амонію визначають методом зворотного титрування або титруванням по заміщенню.

До розчину, що аналізують, додають надлишок точно відміряного розчину NaOH і нагрівають:



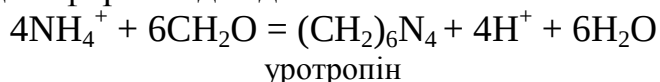
Аміак видаляється з розчину. Кількість лугу, що залишилася, визначають титруванням розчином HCl у присутності індикатора метилового оранжевого. Фенолфталеїн не рекомендується, тому що можливо отримання невірної результату за рахунок взаємодії лугу із CO_2 .

Розрахунок результатів ведуть за формулою:

$$m(\text{NH}_3) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{1000} \cdot M(\text{NH}_3)$$

Азот в органічних сполуках за методом К'ельдаля визначають у такий спосіб. Пробу обробляють при нагріванні концентрованою H_2SO_4 у присутності солей ртуті (каталізатор). Органічні сполуки окислюються до CO_2 і H_2O . Азот переходить в NH_4HSO_4 . Після охолодження до залишку додають розчин лугу та відганяють NH_3 в склянку, що містить відміряний об'єм титрованого розчину кислоти, а потім визначають надлишок кислоти, що не ввійшла в реакцію з аміаком. Методом К'ельдаля визначають азот в амінах, амінокислотах, алкалоїдах і інших азотовмісних сполуках.

Ще один метод визначення іонів NH_4^+ – формальдегідний метод, заснований на реакції з формальдегідом:



Кількість кислоти, що виділилася, еквівалентна кількості солей амонію. Кислоту, що утворилася, титрують лугом.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 74-82, 113-158.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 2. – С. 23-28, 44-78.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 2. – С. 68-128.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 2004. – Кн. 2. – С. 31-61.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 68-82, 117-122, 125-166.
6. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 193-311.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. На чому ґрунтується метод титриметричного аналізу?
2. Вимоги до реакцій, які використовуються в титриметричному аналізі.
3. Класифікація методів титриметрії.
4. Способи титриметричного аналізу.
5. Поясніть поняття: титр, титрований або стандартний розчин, точка еквівалентності, титр за визначуваною речовиною.
6. Розрахунки в титриметрії. Закон еквівалентів, фактор еквівалентності, моль еквівалентів, молярна маса еквівалентів, молярна концентрація еквівалентів.
7. Розрахунки результатів аналізу в методах прямого титрування.
8. Розрахунки результатів аналізу в методах зворотного титрування та заміщення.
9. Точність вимірювання об'єму титранту.
10. Характеристика методу кислотно-основного титрування.
11. Робочі розчини в кислотно-основному титруванні, їх приготування та стандартизація.
12. Первинні та вторинні стандарти. Фіксанали.
13. Принцип побудови кривих титрування та їх призначення.
14. Побудова кривих кислотно-основного титрування для випадків титрування:
 - а) сильної кислоти сильною основою;
 - б) слабкої кислоти сильною основою;
 - в) багатоосновних кислот і основ;

г) солей.

15. Способи встановлення точки еквівалентності.
16. Індикатори кислотно-основного титрування. Природні та синтетичні індикатори.
17. Іонна та хромофорна теорії індикаторів.
18. Інтервал переходу забарвлення, показник титрування індикатора.
19. Принцип вибору індикатора.
20. Індикаторна похибка титрування.
21. Практичне використання кислотно-основного титрування: визначення твердості води, солей амонію, азоту за методом К'ельдаля та ін.

Розділ 14

ОКИСНО-ВІДНОВНЕ, КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНЕ І ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ

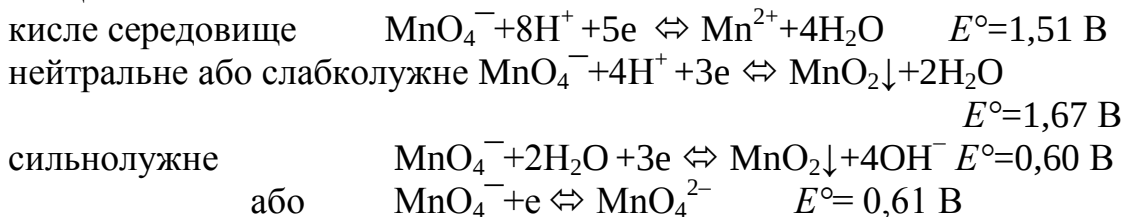
Окисно-відновне титрування засноване на використанні в якості титрантів розчинів окислювачів або відновників, що вступають у редоксреації з визначуваною речовиною. Класифікують методи окисно-відновного титрування за природою речовини, яку використовують у якості титранту. Наприклад, якщо титрантом є перманганат калію, метод називається перманганатометрія, дихромат калію – дихроматометрія, ванадат амонію – ванадатометрія і т.д. За допомогою окисно-відновного титрування визначають окислювачі, відновники, в окремих випадках можна визначити речовини, що не вступають у реакції окислювання-відновлення.

Розглянемо деякі із методів окисно-відновного титрування.

14.1. Перманганатометрія

Перманганатометричний метод аналізу заснований на реакціях перманганату калію з відновниками.

Титрування проводять як у кислому, так і в нейтральному і лужному середовищах:



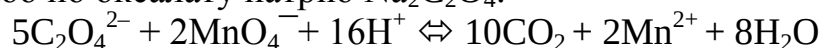
Використовуючи в якості титранта розчин перманганату калію, найчастіше титрують у кислому середовищі. KMnO_4 – сильний окислювач, який у присутності відновників (NH_3 , органічні домішки) змінює свою

концентрацію. Тому приготовлений спочатку концентрований розчин KMnO_4 витримують 7-10 днів у темному місці для того, щоб пройшли всі окисно-відновні процеси з домішками відновників, які містилися у воді та потрапили в розчин з пилом.

Титрант KMnO_4 нестійкий на світлі:



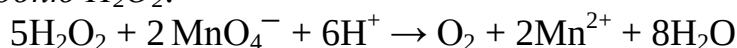
Розчини його зберігають у темній склянці. Після того, як концентрація розчину KMnO_4 стає постійною, його розбавляють і стандартизують по свіжоперекристалізованій щавлевій кислоті $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ або по оксалату натрію $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$:



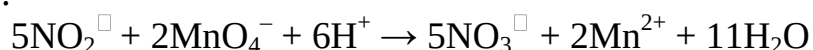
Ця реакція відноситься до типу автокаталітичних. Вона каталізується іонами Mn^{2+} . Перші краплі перманганату навіть у гарячому розчині знебарвлюються дуже повільно. У ході титрування концентрація іонів Mn^{2+} зростає, і швидкість реакції збільшується – реакція сама собі поставляє каталізатор. Індикатором у цьому титруванні є сам KMnO_4 , що інтенсивно забарвлений, і надлишкова крапля реагенту легко виявляється по власному забарвленню. Титрування розчину до блідо-рожевого забарвлення, що не зникає протягом 30 с, – звичайний спосіб фіксування точки еквівалентності в перманганатометрії. Перманганатометричним методом визначають відновники методом прямого титрування, окислювачі – методом зворотного титрування і деякі речовини, які не мають окисно-відновних властивостей, – титруванням по заміщенню.

Визначення відновників

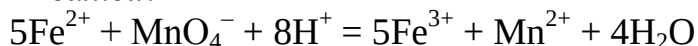
Пероксид водню H_2O_2 :



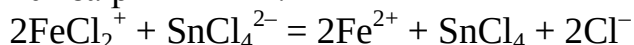
Нітрити:



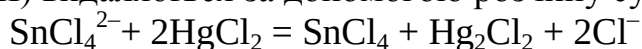
Однак найбільш широкого поширення метод перманганатометрії набув при визначенні заліза:



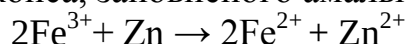
Якщо в аналізованому розчині перебувають іони Fe^{3+} , то їх необхідно відновити до заліза(II). Відновлення проводять за допомогою металів або їхніх амальгам (наприклад, амальгами цинку), або за допомогою SnCl_2 . Відновлення Fe(III) розчином SnCl_2 у солянокислому середовищі відбувається за рівнянням:



Надлишок Sn(II) видаляється за допомогою розчину сулеми:



Іншим розповсюдженим прийомом відновлення Fe(III) є використання редуктора Джонса, заповненого амальгамою цинку:



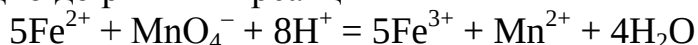
Титрування Fe(II) проводять у присутності захисної суміші, що складається з розчину MnSO_4 , H_2SO_4 і H_3PO_4 . Сульфат марганцю запобігає окислюванню хлорид-іонів, фосфорна кислота утворює безбарвний комплекс із Fe(III), що приводить до більш чіткого встановлення точки еквівалентності, сірчана кислота забезпечує необхідну кислотність розчину.

Поряд з Fe^{2+} можна з попереднім відновленням титрувати V, Mo, W, U, Ti, Nb, Sn, Sb.

Однією з характеристик забруднення природних вод органічними речовинами є окисність, яку характеризують величинами **хімічного споживання кисню (ХСК)** та **біохімічного споживання кисню (БСК)**. Визначення ХСК ґрунтується на окисненні органічних речовин до CO_2 перманганатом калію. Величина ХСК чисельно дорівнює масі кисню (мг), еквівалентній кількості KMnO_4 , що пішов на повне окислення 1 л проби води.

Аналогічно кривим титрування кислотно-основного методу будують криві титрування і в окисно-відновному титруванні.

Розрахуємо криву титрування 100 мл 0,1 М FeSO_4 розчином KMnO_4 з концентрацією $C(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1$ моль/л у кислому середовищі при $[\text{H}^+] = 1$ моль/л відповідно до рівняння реакції



У кислотно-основному титруванні залежно від кількості доданого титранта змінювався рН розчину. В окисно-відновному титруванні змінюється величина E – окисно-відновного потенціалу.

Після додавання перших же крапель перманганату калію в розчині утворюється дві окисно-відновні пари: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ і $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, потенціал кожної з яких можна обчислити за рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

При розрахунку за кожним із цих рівнянь вийде те саме значення потенціалу. Однак з міркувань простоти розрахунку до точки еквівалентності потенціал системи доцільно розраховувати за першим рівнянням, а після точки еквівалентності – за другим. Розрахуємо значення потенціалу системи при додаванні різних об'ємів розчину титранта.

1. Додано 0 мл розчину KMnO_4 .

У розчині не можуть бути присутніми тільки іони Fe^{2+} , завжди є іони Fe^{3+} . Беремо будь-яке мале співвідношення $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$, наприклад, 1/10000 або 1/1000.

$$E = 0,77 + 0,059 \cdot \lg 10^{-4} = 0,53 \text{ В.}$$

2. Додано 50 мл розчину KMnO_4 .

$$E = 0,77 \text{ В.}$$

3. Додано 90 мл розчину KMnO_4 .

$$E = 0,77 + 0,059 \lg(90/10) = 0,83 \text{ В.}$$

4. Додано 99 мл розчину KMnO_4 .

$$E = 0,77 + 0,059 \lg(99/1) = 0,89 \text{ В.}$$

5. Додано 100 мл розчину KMnO_4 – точка еквівалентності. Виведемо формулу для розрахунку потенціалу в точці еквівалентності. Для цього складемо два рівняння, попередньо помноживши одне з них на п'ять:

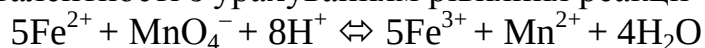
$$5E_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}} = 1,51 \cdot 5 + \frac{0,059 \cdot 5}{5} \cdot \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad \text{і}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = 0,77 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Одержуємо:

$$6E = 0,77 + 1,51 \cdot 5 + 0,059 \cdot \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}$$

У точці еквівалентності з урахуванням рівняння реакції



$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}],$$

$$\text{тоді } \frac{5[\text{Mn}^{2+}][\text{MnO}_4^-]}{5[\text{MnO}_4^-][\text{Mn}^{2+}]} = 1$$

З урахуванням цього, а також того, що $[\text{H}^+] = 1$ моль/л, одержуємо

$$E_{TE} = \frac{aE_{ок}^0 + bE_{відн}^0}{a + b},$$

де a і b – число прийнятих або відданих електронів у напівреакціях.

Потенціал у точці еквівалентності $E = (0,77 + 5 \cdot 1,51) / 6 = 1,39 \text{ В.}$

6. Додано 100,1 мл розчину KMnO_4 , тобто надлишок титранта 0,1 мл.

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{0,1 \cdot [\text{H}^+]^8}{100} = 1,48 \text{ В}$$

Стрибок титрування спостерігається від 0,95 В до 1,47 В (рис. 14.1).

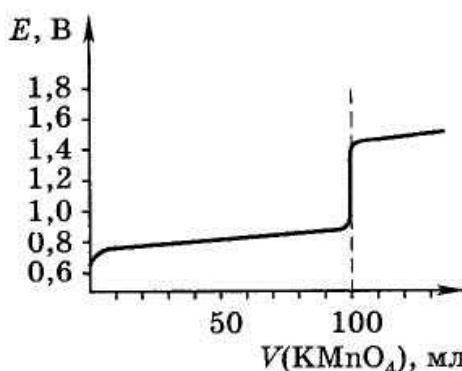


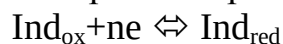
Рис. 14.1. Крива титрування 100 мл 0,1 М FeSO_4 розчином KMnO_4 з концентрацією $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0,1$ моль/л

У методі перманганатометрії титрування можна проводити без індикатора, тому що перша надлишкова крапля розчину KMnO_4 забарвить розчин, що титрують, у слабо рожевий колір. Але в інших методах окисно-відновного титрування використовують спеціальні окисно-відновні індикатори.

14.2. Індикатори в окисно-відновному титруванні

Стан у розчині та, отже, колір кислотно-основних індикаторів, залежить від рН середовища. Аналогічно окисно-відновні індикатори змінюють свій колір при зміні окисно-відновного потенціалу розчину, який титрують.

Редоксіндикатори існують в 2х формах – окисленої Ind_{ox} і відновленої Ind_{red} , причому вони забарвлені в різні кольори.



Перехід індикатора з однієї форми в іншу і зміна забарвлення відбувається в певному діапазоні потенціалу E .

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{red}}]}$$

Людське око здатне розрізнити два забарвлення, коли концентрація одного з них в 10 разів більше концентрації другого. Тоді:

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg 1/10 = E^0 - 0,059/n$$

Інше забарвлення:

$$E = E^0 + 0,059/n \cdot \lg 10/1 = E^0 + 0,059/n$$

Інтервал переходу забарвлення індикатора:

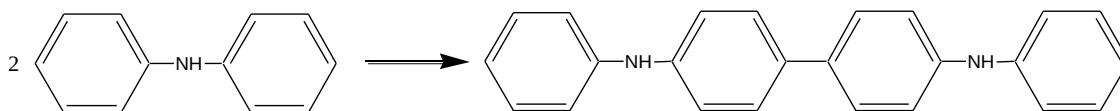
$$\text{ІП} = E^0 \pm 0,059/n$$

Згадаємо, що для кислотно-основних індикаторів інтервал переходу забарвлення

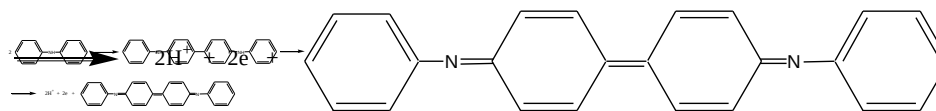
$$\text{ІП} = \text{pH} \pm 1$$

Видно, що інтервал переходу редоксіндикаторів менше, ніж у кислотно-основних. Найбільш часто використовують такі окисно-відновні індикатори:

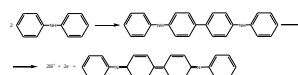
Дифеніламін



Ind_{red} – безбарвний



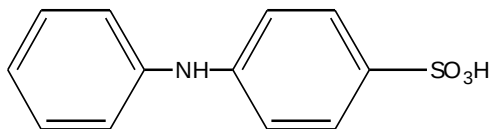
Ind_{ox} – синій



$$E^0 = 0,76 \text{ В (при pH=0)}$$

Дифеніламін застосовується при титруванні розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ванадатом амонію NH_4VO_3 , дуже розведеними розчинами KMnO_4 .

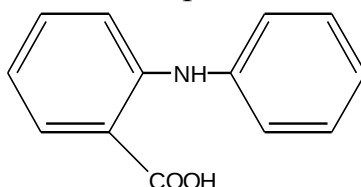
Дифеніламінсульфо кислота



$$E^0 = 0,84 \text{ В}$$

Механізм дії аналогічний.

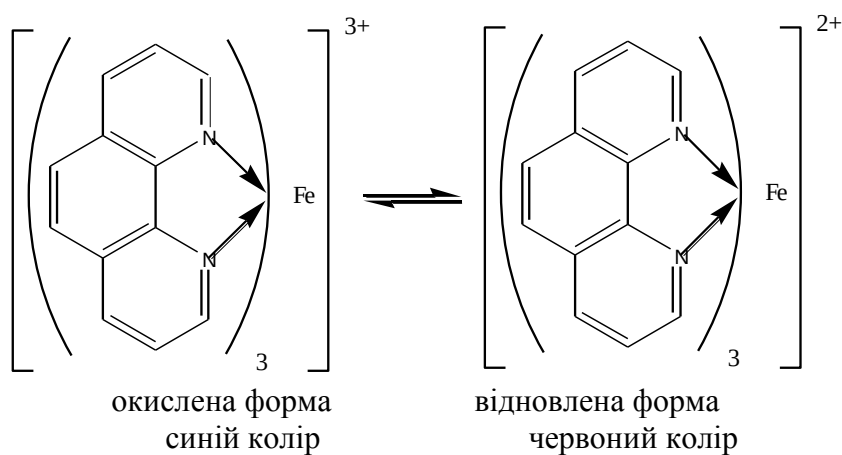
Фенілантранілова кислота – це карбонільне похідне дифеніламіну:



$$E^0 = 1,08 \text{ В}$$

Механізм її перетворення аналогічний дифеніламіну. Відновлена форма цього індикатора – безбарвна, окислена – червоно-фіолетова.

Фероїн – комплекс Fe(III) з о-фенантроліном ($\lg \beta = 21$):



$$E^0 = 1,05 \text{ В}$$

Індикатор підбирають таким чином, щоб потенціал переходу індикатора перебував у межах стрибка потенціалу на кривій титрування. Багато індикаторів окисно-відновного титрування мають кислотні або основні властивості і можуть змінювати свою поведінку залежно від pH розчину. Тобто титрування треба вести при певному значенні pH (наприклад, дифеніламін застосовують у кислому середовищі).

14.3. Йодометрія

Основу йодометричних методів становить напівреакція:

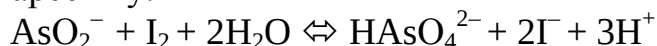


Це рівняння записане схематично, тому що в практиці для збільшення розчинності йоду використовують розчини йоду в KI, а в цій системі утворюються йодидні комплекси I_3^- .

Цим методом можна визначати як окисники, так і відновники, тому що значення редокспотенціалу даної пари займає проміжне положення серед інших потенціалів. Тому можна титрувати розчином йоду I_2 в KI, а можна використати і KI, при взаємодії якого з визначуваною речовиною виділяється йод, який титрують розчином відновника – тіосульфату натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Методи, засновані на прямому окислюванні речовин розчином йоду, іноді називають йодиметричними, а методи, у яких окислюється йодид з наступним титруванням виділеного йоду, – йодометричними. Однак ця термінологія дотримується не строго і обидві групи методів часто називають йодометричними.

Визначення відновників

1. Визначення арсеніту.

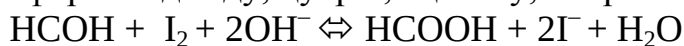


Титрування проводять у середовищі близькому до нейтрального в присутності гідрокарбонату натрію NaHCO_3 .

2. Визначення олова проводять у солянокислому середовищі в атмосфері CO_2 для запобігання окислювання олова(II) киснем повітря. Перед титруванням олово відновлюють металевим алюмінієм.



3. Визначення формальдегіду, цукрів, ацетону, спиртів.



формальдегід



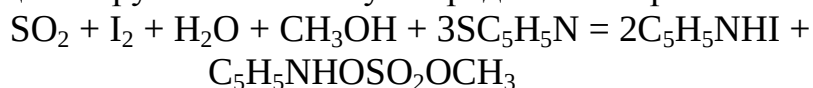
ацетон

йодоформ

У більшості методик окислювання органічної речовини йодом проводять у лужному розчині, а потім розчин підкислюють і надлишок йоду титрують тіосульфатом натрію.

4. Визначення води.

Для йодометричного визначення води в органічних розчинниках і інших матеріалах використовують реактив Фішера, що складається з йоду, двооксиду сірки та піридину в метанолі. Аналізовану пробу вносять у метиловий спирт і визначають воду титруванням зазначеним реактивом. Спрощено реакція титрування може бути представлена рівнянням:



Кінець титрування можна помітити візуально по появі коричневого забарвлення комплексу йоду з піридином.

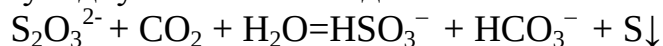
Визначення окисників

Визначення окисників засноване на окисненні йодид-іонів і титруванні йоду, що виділився, тіосульфатом натрію:



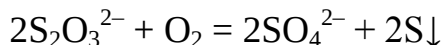
Тобто у цьому випадку титрантом є $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Розчини тіосульфату натрію по точній наважці приготувати не можна, тому що кристалогідрат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ без розкладання можна зберігати тільки в спеціальних умовах. Розчини тіосульфату натрію при зберіганні зазнають різних складних хімічних перетворень, частина яких веде до уявного збільшення титру, а частина – до його зменшення.

Уявне зростання титру тіосульфату натрію по йоду відразу після приготування розчину відбувається внаслідок поглинання з повітря CO_2 :



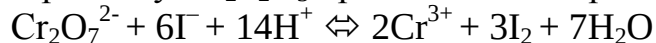
Розчини тіосульфату можуть розкладатися тіобактеріями (мікроорганізмами), які завжди перебувають у повітрі і легко попадають у розчин. Тому розчин тіосульфату натрію готують, додаючи в нього дезінфікуючий реагент, що пригнічує дію мікроорганізмів (HgCl_2 , хлороформ). Розчин титранта при зберіганні захищають від дії прямого сонячного світла (зберігають у темних склянках). Якщо розчин помутнів, його виливають.

Зменшення титру тіосульфату при зберіганні відбувається за рахунок окислення киснем повітря:



Процес каталізують незначні концентрації солей міді(II). Тому розчин стабілізують, додаючи гідрокарбонат натрію NaHCO_3 . Він зв'язує іони міді і усуває їхню каталітичну дію. Крім того, при рН 9-10 діяльність тіобактерій зменшується.

Стандартизацію розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводять за дихроматом калію:



Йод, що виділився, титрують тіосульфатом натрію. Індикатором є крохмаль, що утворює з йодом сполуку, забарвлену в інтенсивно синій колір. Йод утримується у вигляді адсорбційного комплексу усередині спірального ланцюга макромолекули β -амілози – компонента більшості крохмалів. На рис. 14.2. представлена формула сполуки включення йоду з крохмалем.

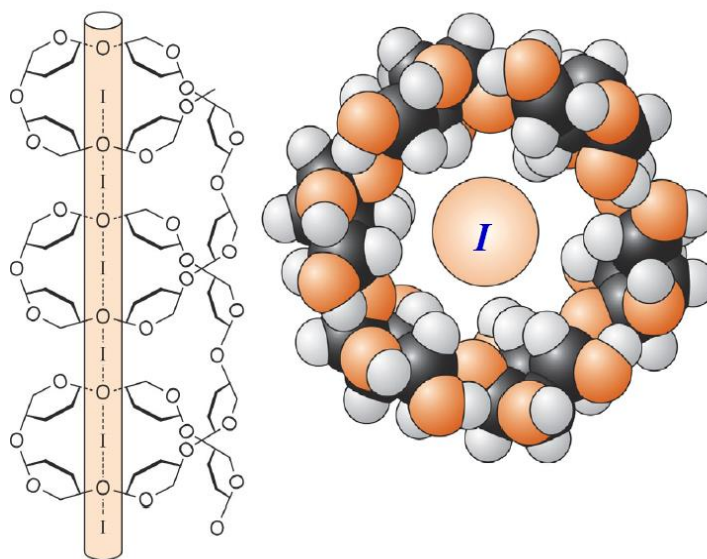
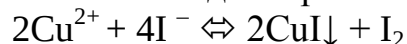


Рис. 14.2. Сполука включення йоду з крохмалем

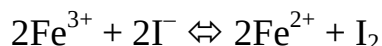
α -Амілоза дає червоне забарвлення з йодом. Для титрування використовують розчинний крохмаль – фракцію β -амілози. При стоянні розчину крохмалю відбувається гідроліз, полісахаридні ланцюги коротшають і забарвлення з йодом із синього перетворюється на червоне (колір комплексу йоду з амілопектином, декстрином, глікогеном). Тому рекомендується використовувати свіжоприготовлений розчин крохмалю.

Велике практичне значення має йодометричне визначення *міді*:



Титрування проводять при $\text{pH} < 4$. Іони водню не входять у явному виді в рівняння. Але в нейтральному середовищі іони Cu^{2+} гідролізують, а продукти гідролізу реагують із йодид-іонами дуже повільно. Саме тому pH повинне бути менше 4. У сильно кислих розчинах відбувається індуковане міддю окиснення йодид-іонів киснем повітря, що завищує результати. Визначення міді цим методом використовується при аналізі бронз, латуней, мідних руд і т.д. Впливу Fe(III) , що заважає, уникають введенням у розчин фторид- або пірофосфат-іонів, що утворюють із Fe(III) міцні комплекси, які вже не окислюються йодидом.

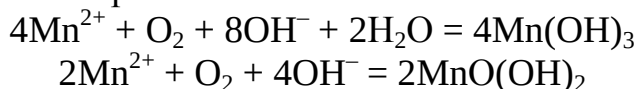
Визначення *заліза*:



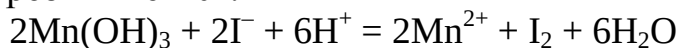
Розчин повинен бути досить кислим ($\sim 0,1 \text{ M HCl}$). Сірчана кислота для підкислення небажана через утворення сульфатних комплексів заліза, що перешкоджають реакції.

Визначення *розчиненого кисню у воді (метод Вінклера)*.

До проби води, що містить розчинений кисень, додають сульфат марганцю та лужний розчин йодиду калію. У лужному середовищі іони Mn^{2+} швидко окислюються розчиненим киснем:



При підкисленні розчину гідроксиди марганцю(III) і марганцю(IV) окислюють йодид і розчиняються:



Йод, що виділився, титрують тіосульфатом натрію і розраховують вміст кисню у воді. Хоча в результаті окиснення марганцю(II) киснем виходить суміш гідроксидів $\text{Mn}(\text{OH})_3$ і $\text{MnO}(\text{OH})_2$ з невідомим співвідношенням компонентів, це не ускладнює аналіз, тому що кількість йоду, що виділилася, залишається еквівалентною кількості розчиненого кисню.

Визначення *пероксидів*:



Йод, як звичайно, титрують тіосульфатом натрію. Для прискорення реакції взаємодії пероксиду і йодиду в реакційну суміш додають каталізатори – сполуки молібдену, вольфраму.

Методами йодометрії аналізують багато лікарських препаратів – анальгін, коразол, аскорбінову кислоту, пеніцилін, йодну настоянку.

Основні умови йодометричних визначень:

1. Титрування не можна проводити в лужному розчині. У лужному розчині йод утворює гіпойодит- і йодид-іони:



pH повинен бути <7.

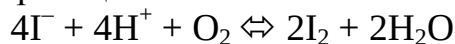
2. Титрування ведуть на холоді.

Йод – летка речовина. Крім того, з підвищенням температури знижується чутливість крохмалю як індикатора.

3. Розчинність йоду у воді мала, тому застосовують значний надлишок KI.

4. Швидкість реакції між визначуваним окисником і I^- -іонами часто недостатня. Тому до титрування йоду приступають лише через деякий час після додавання окислювача.

5. Реакційну суміш зберігають у темряві, тому що світло прискорює в кислих розчинах побічну реакцію окиснення I^- -іонів до I_2 :



14.4. Комплексометричне титрування

Цей метод ще називають *хелатометрія*. Він заснований на утворенні внутрішньокмплесних сполук (хелатів) металів зі спеціальними органічними комплексоутворюючими реактивами – амінополікарбоновими кислотами (комплексонами). Хоча число різних комплексонів зараз становить не одну сотню, під терміном «комплексометричне титрування» зазвичай мають на увазі титрування солями етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА), найчастіше розчином її

двохзаміщеної натрієвої солі $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (комплексон III), що широко відомий під торговою назвою трилон Б.

Етилендіамінтетраоцтова кислота є чотирьохосновною кислотою. Розподільна діаграма форм ЕДТА (H_4Y) залежно від рН представлена на рис. 14.3 (x – мольна частка окремих форм):

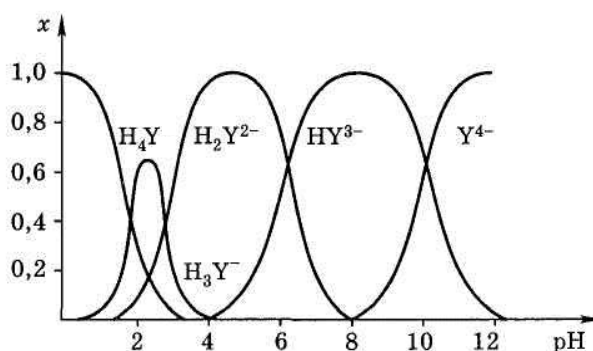


Рис. 14.3. Діаграма рівноваг у розчині ЕДТА

На діаграмі розподілу виділяють 3 буферні області:

H_2Y^{2-} рН = 2 – 4

HY^{3-} рН = 6 – 9

Y^{4-} рН > 9

Просторову будову комплексів металів з ЕДТА на прикладі Mn^{2+} наведено на рис. 14.4.

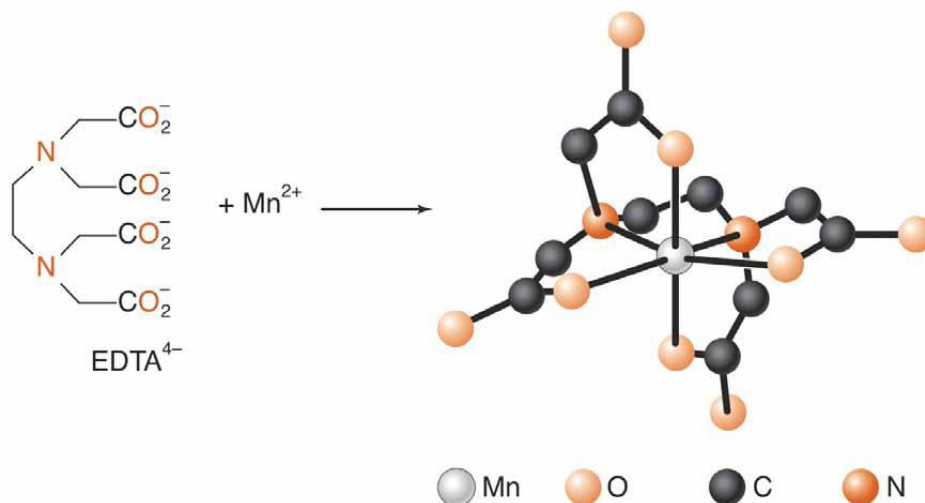
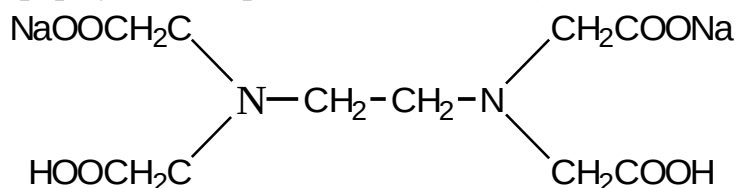


Рис. 14.4. Просторова будова комплексу Mn^{2+} з ЕДТА

Комплекси в сильнокислому середовищі можуть приєднувати протони $\text{MnHY}^{(n-3)+}$, а в лужному розчині – гідроксогрупи $\text{M(OH)Y}^{(n-1-4)+}$, де n – ступінь окислювання центрального іона. Так, іони Al(III) , Fe(III) , Bi(III) , Ga(III) , In(III) , Th(IV) приєднують гідроксогрупу вже в

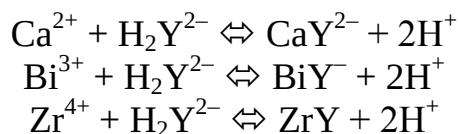
слабокислому і нейтральному середовищах. Існують змішанолігандні комплекси великих іонів металів, наприклад, лантановидів складу MYL або MHYL, де L – сторонній ліганд.

Структурна формула динатрієвої солі ЕДТА (комплексона ІІІ):



Для приготування розчину титранту зазвичай використовують $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Якщо двохнатрієву сіль, що містить кристалізаційну воду, висушити при $120 - 140^\circ\text{C}$, то отримуємо безводну сіль. Обидві солі можна використовувати як вихідні речовини для приготування розчину титранту. Для його стандартизації використовують CaCO_3 (х.ч.), ZnO (х.ч.) або Zn металевий кваліфікації х.ч. Необхідну наважку цих сполук розчиняють в соляній або сірчаній кислоті, нейтралізують NaOH або NH_4OH , розводять аміачним буферним розчином та титрують розчином комплексону ІІІ в присутності необхідного індикатора.

Реакції взаємодії різних катіонів з ЕДТА в розчині протікають за рівняннями:



Наслідки з цих рівнянь:

1) Утворення в результаті реакції титрування тільки сполуки складу 1:1 (MY) і відсутність в умовах титрування продуктів ступінчастого комплексоутворення. Молярна маса еквівалента титранта (трилона Б) і визначуваного катіона дорівнюють їх молярним масам.

2) З рівнянь видно, що ступінь протікання реакцій залежить від рН розчину. Видно, що взаємодія повинна протікати в лужному середовищі. Однак деякі катіони можуть реагувати з комплексом ІІІ і в кислому середовищі. У цьому випадку рівновагу може бути зрушено вправо внаслідок утворення дуже стійкого комплексу. Вплив кислотності розчину особливо помітний при титруванні катіонів, що утворюють малостійкі комплекси (Mg^{2+} , Ca^{2+} і ін.): їх можна титрувати лише в лужному середовищі. Багато катіонів титруються в аміачному буферному розчині (Zn^{2+} , Cd^{2+} і ін.). Катіони, що утворюють дуже стійкі комплекси, як наприклад Fe^{3+} , можуть бути відтитровані в досить кислому розчині.

У табл. 14.1 наведені значення констант стійкості комплексів іонів різних металів з ЕДТА та мінімальне значення рН, необхідне для задовільного титрування різних катіонів.

Таблиця 14.1. Мінімальне значення рН комплексометричного титрування деяких іонів

Константа комплексів з ЕДТА	стійкості	Мінімальне значення рН
Fe ³⁺	$1,3 \cdot 10^{25}$	1,8
Th ⁴⁺	$1,6 \cdot 10^{23}$	2
Cu ²⁺	$6,3 \cdot 10^{18}$	3
Ni ²⁺	$4,2 \cdot 10^{18}$	3,5
Zn ²⁺	$3,2 \cdot 10^{16}$	4
Al ³⁺	$1,3 \cdot 10^{16}$	4,5
Mn ²⁺	$6,2 \cdot 10^{13}$	6
Ca ²⁺	$5,0 \cdot 10^{10}$	8
Mg ²⁺	$4,9 \cdot 10^8$	10

3) В ході титрування виділяються іони H⁺, змінюється значення рН титрованого розчину. Тому титрування комплексом III зазвичай проводять у відповідному буферному розчині.

У методі комплексометрії крива титрування являє собою залежність рівноважної концентрації іона визначуваного металу від складу розчину. Зазвичай використовують величину $-\lg[M^{n+}] = pM$ залежно від об'єму титранта – комплексона III.

Розрахуємо криву титрування 50 мл 0,01 М Ca²⁺ розчином 0,01 М ЕДТА (Na₂H₂Y) у присутності буферного розчину з рН = 10. Термодинамічна константа стійкості комплексоната кальцію $\beta^T = 5 \cdot 10^{10}$ ($\beta^T_{\text{нест}} = 2 \cdot 10^{-11}$). Обчислимо значення рСа при додаванні різних об'ємів розчину ЕДТА.

1. Додано 0 мл розчину титранта.

$$pCa = -\lg 0,01 = 2$$

2. Додано 25 мл розчину ЕДТА. Концентрація кальцію(II) складається із суми: кальцій(II) не відтитрований, його концентрація складає 0,005 М, та кальцій(II), що з'являється в розчині внаслідок дисоціації комплексу $CaY^{2-} \Leftrightarrow Ca^{2+} + Y^{4-}$. Враховуючи, що комплекс стійкий та погано дисоціює, другою концентрацією можна зневажити.

$$pCa = -\lg 0,005 = 2,3$$

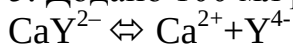
3. Додано 45 мл розчину ЕДТА.

$$pCa = -\lg 0,001 = 3$$

4. Додано 49,5 мл розчину ЕДТА.

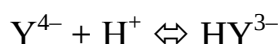
$$pCa = -\lg 0,0001 = 4$$

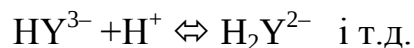
5. Додано 100 мл розчину ЕДТА – точка еквівалентності.



$$\beta = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [Y^{4-}]}{[CaY^{2-}]} = 2 \cdot 10^{-11}$$

Конкурентні реакції





Участь аніона ЕДТА в конкурентних реакціях характеризує мольна частка α_0 :

$$\alpha_{0\text{H}_4\text{Y}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_4 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_4 K_3 K_2} + \frac{[\text{H}^+]^4}{K_4 K_3 K_2 K_1}}$$

При $\text{pH} = 10$ $\alpha_0 = 0,35$. Тоді розрахуємо умовну константу нестійкості комплексона та кальцію:

$$\beta_{\text{нест}}^y = \frac{\beta_{\text{нест}}^T}{\alpha_0} = \frac{2 \cdot 10^{-11}}{0,35} = 5,7 \cdot 10^{-11}$$

З константи нестійкості знаходимо рівноважну концентрацію іонів кальцію:

$$\beta = \frac{x^2}{0,01 - x} = 5,7 \cdot 10^{-11} \quad x = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ М; } \text{pCa} = -\lg 7,6 \cdot 10^{-7} = 6,12$$

6. Додано 51 мл розчину ЕДТА. Надлишкова концентрація ЕДТА становить $\frac{1\text{мл} \cdot 0,01\text{М}}{100\text{мл}} = 10^{-4} \text{ М}$; $\beta = \frac{x \cdot (x + 10^{-4})}{0,01 - x} = 5,7 \cdot 10^{-11}$

Зневажаючи x , як доданком у чисельнику та від'ємником у знаменнику, одержуємо $x = 5,71 \cdot 10^{-9} \text{ М}$. $\text{pCa} = 8,24$

Побудуємо криву титрування при $\text{pH}=10$ (рис. 14.5.), а також нанесемо на рис. 14.5 криві титрування іона кальцію в буферних розчинах з різними значеннями pH .

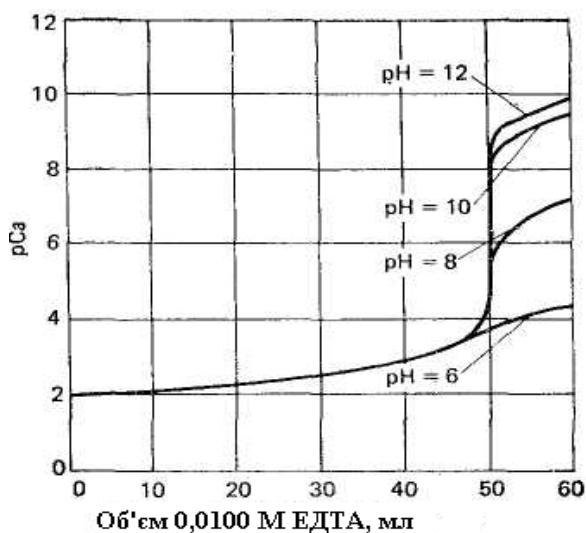


Рис. 14.5. Вплив pH на титрування 50 мл 0,01 М розчину Ca^{2+} 0,01 М розчином $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$

Видно, що зі зменшенням pH величина стрибка титрування зменшується.

На рис. 14.6 показані криві комплексометричного титрування

катіонів, що утворюють із ЕДТА комплекси різної стійкості. Видно, що чим стійкіший комплекс, тим більше стрибок на кривій титрування. Зауважимо, що катіони багатьох важких двовалентних металів можна титрувати у помірно кислих розчинах, а іони заліза(III) – у сильнокислому середовищі.

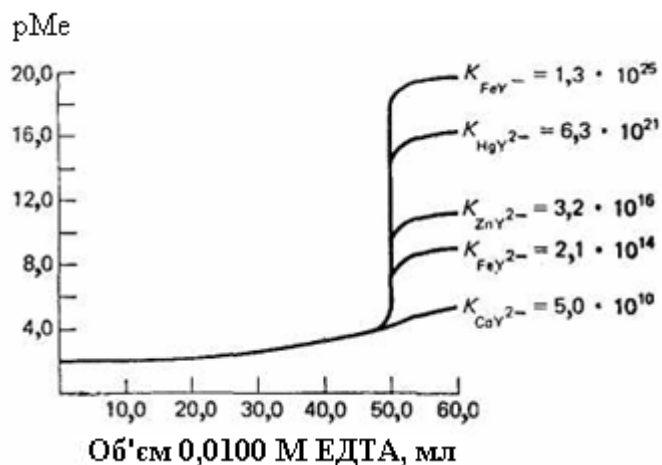


Рис. 14.6. Криві титрування 50 мл 0,01 М розчину катіонів при рН 6,0

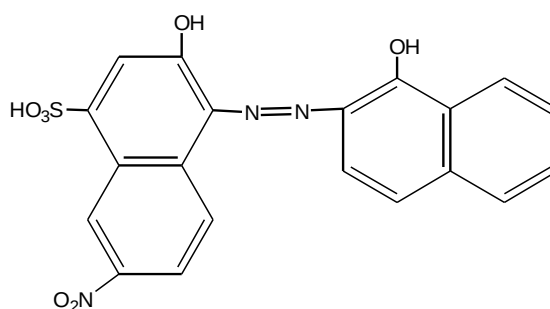
Індикатори

У комплексонометрії використовують різні індикатори. Але частіше інших – **металохромні індикатори**. Вони у вільному стані мають один колір, а в комплексі з металом – інший. Першим індикатором такого типу був **мурексид**. Його відкрили випадково в лабораторії, що займається синтезом комплексонів. Було помічено, що коли після роботи з урамідіоцтовою кислотою колбу мили водопровідною водою, відбувалася різка зміна кольору. Виявилося, що зміна кольору викликається реакцією іонів Ca^{2+} , що містяться у водопровідній воді, з мурексидом, що утворювався при окислюванні урамідіоцтової кислоти киснем повітря.

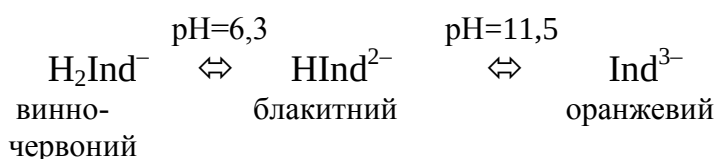
Вимоги до металохромних індикаторів:

- 1) комплекс металу з індикатором, що утворюється, повинен бути слабкіше, ніж комплекс металу з ЕДТА (приблизно в 10-100 разів);
- 2) інтервал переходу індикатора повинен перебувати в межах стрибка титрування.

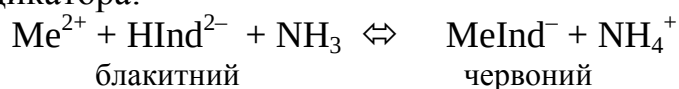
Зараз отримано більше 150 індикаторів. Найбільш відомий з них – еріохром чорний Т (загальна формула H_3Ind):



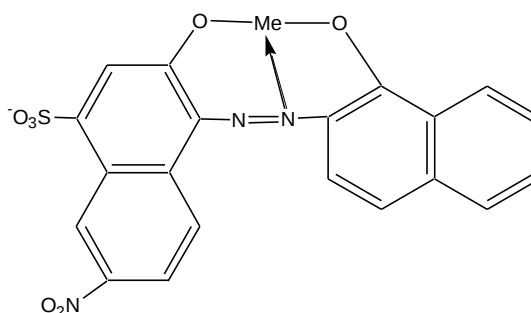
Протон у сульфогрупі в розчині дисоціює практично повністю, тому форма знаходження індикатора в розчині H_2Ind^- . Відщеплення H^+ -іонів (дисоціація) від гідроксильних груп приводить до зміни кольору індикатора:



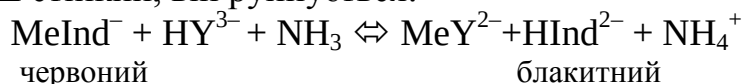
Якщо титрувати в аміачному буферному розчині, то переважає блакитна форма індикатора:



Комплекс, що утворюється, має будову:

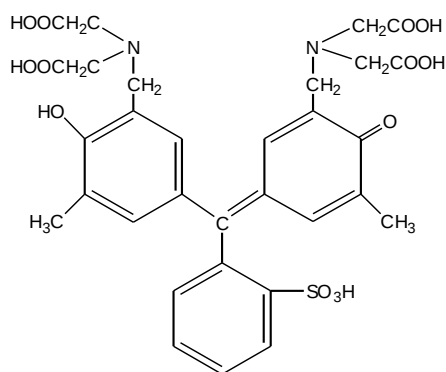


Далі титрують розчином комплексона III; комплекс металу з індикатором менш стійкий, він руйнується:

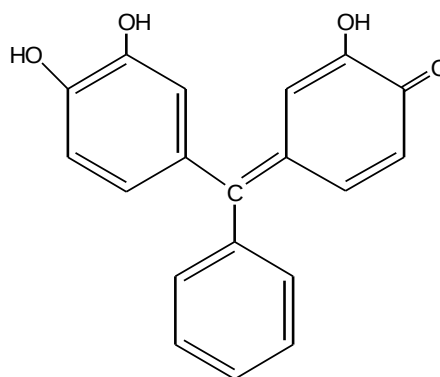


Таким чином, у точці еквівалентності ми бачимо колір вільного індикатора в аміачному буфері.

З еріохромом чорним Т забарвлені сполуки утворюють більш 20 катіонів. Однак методом комплексометричного титрування можуть бути визначені лише деякі з них – Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} . У кислому середовищі з еріохромом титрувати не можна, використовують ксиленоловий оранжевий(I) або пірокатехиновий фіолетовий (II).



I



II

Використовують також специфічні індикатори. Наприклад, Fe^{3+} титрують із SCN^- -іонами або з сульфосаліциловою кислотою, Bi^{3+} – з тіосечовиною.

Практичне застосування комплексометрії

Цей метод застосовується для визначення багатьох катіонів. Прямим комплексометричним титруванням з різними індикаторами визначають Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} і інші елементи. Багато елементів не можуть бути визначені прямим титруванням. Причиною є або відсутність придатного індикатора, або недостатня швидкість реакції комплексоутворення при звичайній температурі, або «блокування» індикатора в результаті занадто високої стійкості комплексу катіон – індикатор у порівнянні з комплексом катіон – комплексон. Методом зворотного титрування визначають Hg^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} і ін.

Визначення твердості води.

Твердість води характеризують молярною концентрацією еквівалентів кальцію та магнію ($f = \frac{1}{2}$) і виражають у ммоль/л. Вміст Ca^{2+} і Mg^{2+} визначають прямим титруванням проби води в амонійному буферному розчині в присутності еріохрома чорного Т як індикатора і розраховують твердість за формулою:

$$\frac{C(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot 2 \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де $V(\text{H}_2\text{O})$ – об'єм води, взятий для титрування, мл.

Важкі метали попередньо осаджують у вигляді сульфідів. Можна визначити роздільний вміст Ca^{2+} і Mg^{2+} . Твердість води, обумовлену вмістом солей кальцію, можна визначити титруванням проби з мурексидом у лужному середовищі і далі по різниці розрахувати твердість, пов'язану із присутністю солей магнію. Велика концентрація NaCl не заважає титруванню. Тому можна титрувати навіть морську воду.

На результат титрування Ca^{2+} і Mg^{2+} не впливає вміст цукру. Тому метод використовують для визначення Ca^{2+} і Mg^{2+} у різних соках на цукроварних заводах і підприємствах харчової промисловості. Комплексометричним титруванням визначають Ca^{2+} і Mg^{2+} у сульфатних

і інших щолоках на підприємствах паперової промисловості.

Комплексонометричний метод визначення твердості води включений у міжнародні стандарти.

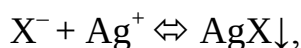
Визначення сульфату, фосфату та інших аніонів.

Визначення багатьох аніонів засновано на осадженні їх малорозчинних сполук титрованим розчином якого-небудь катіона, надлишок якого потім титрують ЕДТА. Сульфат за цією методикою визначають осадженням BaSO_4 хлоридом барію з наступним комплексонометричним титруванням надлишку іонів Ba^{2+} за спеціальною методикою. Фосфат осаджують у вигляді MgNH_4PO_4 , і кількість магнію, що залишилася в розчині, визначають комплексонометричним титруванням.

14.5. Аргентометрія

З методів осадження найбільше практичне значення мають методи, засновані на осадженні нітратом срібла (аргентометрія) і нітратом ртуті(I) (меркурометрія).

Аргентометричні методи застосовують для визначення концентрації головним чином галогенідів:



де $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$.

Титрант AgNO_3 зберігають у склянках з темного скла, тому що на світлі солі срібла нестійкі. Стандартизують розчин AgNO_3 по NaCl .

Криві титрування в аргентометрії будують у координатах $\text{pAg} - V$ або $\text{pCl} - V$, де pAg і pCl – узяті зі зворотним знаком логарифми рівноважних концентрацій іонів Ag^+ або Cl^- ; V – об'єм титранта.

Розрахуємо криву титрування 100 мл 0,1 М розчину NaCl розчином 0,1 М AgNO_3 , приймаючи для простоти, що об'єм розчину при титруванні не зміниться і різниця між активністю та концентрацією несуттєва. Обчислимо pCl при додатку різних об'ємів розчину AgNO_3 .

1. Додано 0 мл розчину AgNO_3 .

$$\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] = 1$$

2. Додано 1 мл розчину AgNO_3 ; залишився 0,099 моль/л Cl^- .

Рівноважні концентрації іонів у розчині будуть рівні: $[\text{Ag}^+] = x$, $[\text{Cl}^-] = 0,099 + x$ і розчинність $S = [\text{Ag}^+] = \text{ДР}/0,099 = 1,78 \cdot 10^{-10}/0,099 = 1,8 \cdot 10^{-9}$ М.

$$\text{pCl} = -\lg 0,099 = 1,004; \text{pAg} = -\lg(1,8 \cdot 10^{-9}) = 8,74$$

3. Додано 50 мл розчину AgNO_3 . Концентрація хлорид-іонів у розчині зменшилася вдвічі і становить 0,05 М.

$$\text{pCl} = 1,3; [\text{Ag}^+] = 1,78 \cdot 10^{-10}/0,05 = 3,6 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

$$\text{pAg} = -\lg(3,6 \cdot 10^{-9}) = 8,44$$

4. Додано 90 мл розчину AgNO_3 .

$$pCl = -\lg 0,01 = 2$$

$$pAg = -\lg(1,78 \cdot 10^{-8}) = 7,74$$

5. Додано 99 мл розчину $AgNO_3$.

$$pCl = 3; pAg = -\lg(1,78 \cdot 10^{-7}) = 6,74$$

6. Додано 99,9 мл розчину $AgNO_3$.

$$pCl = 4; pAg = -\lg(1,78 \cdot 10^{-6}) = 5,74$$

7. Точка еквівалентності – додано 100 мл розчину $AgNO_3$.

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{DP_{AgCl}} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} M$$

$$pCl = pAg = 4,88$$

8. Додано 100,1 мл розчину $AgNO_3$.

Надлишок 0,1 мл розчину $AgNO_3$, його концентрація в розчині становить $0,1 \cdot 0,1/100 = 10^{-4} M$, відповідно $pAg = 4,0$

$$S = [Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-10}/10^{-4} = 1,78 \cdot 10^{-6} M$$

$$pCl = 5,75$$

9. Додано 101 мл розчину $AgNO_3$.

$$pAg = 3,0$$

$$S = [Cl^-] = 1,78 \cdot 10^{-7} M$$

$$pCl = 6,75$$

Результати виконаних розрахунків представлені графічно на рис.

14.7. Суцільна крива показує зміну pCl , а пунктирна – зміну pAg при титруванні.

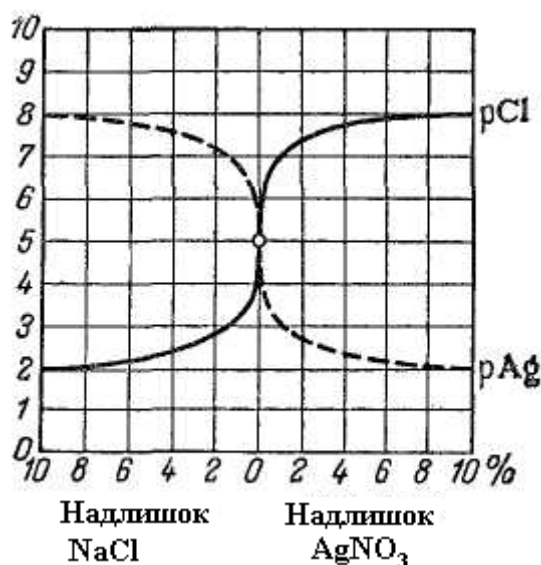


Рис. 14.7. Крива титрування 0,1 М розчину $NaCl$ 0,1 М розчином $AgNO_3$ (або навпаки)

Крива аргентометричного титрування зберігає традиційний вид. Стрибок титрування – зміна pAg від 5,74 до 4,00.

На рис. 14.8 наведені криві аргентометричного титрування NaCl, NaBr і NaI.

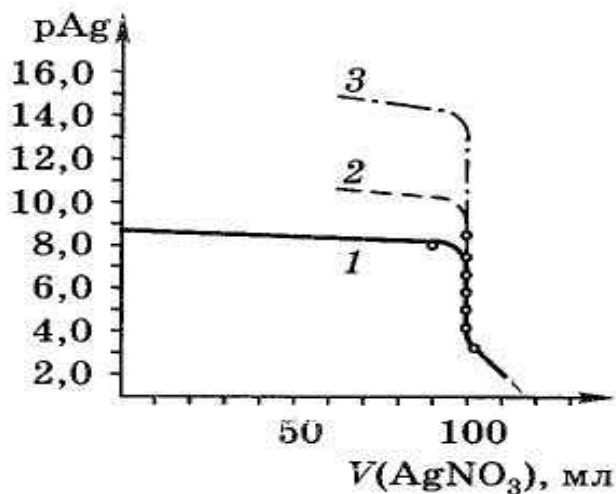
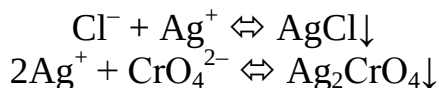


Рис. 14.8. Криві аргентометричного титрування: 1 – NaCl; 2 – NaBr; 3 – NaI

Видно, що стрибок на кривій титрування залежить від ДР: чим менше ДР солі срібла, що утворюється при титруванні, тим більше величина стрибка. В аргентометрії використовують кілька методів титрування.

Метод Мора (індикатор – хромат калію)

У точці кінця титрування утворюється цеглясто-червоний осад хромату срібла:

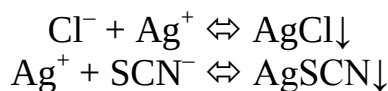


Титрування із хроматом, як індикатором, проводиться в нейтральному або слабколужному середовищі, коли рН розчину більше 6,5, але менше 10,5. У більш кислому середовищі відбувається протонування хромату ($\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCrO}_4^-$) і чутливість індикатора падає, а в більш лужних розчинах при $\text{pH} > 10,5$ оксид або гідроксид срібла може випадати раніше хромату.

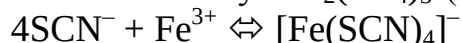
Метод Мору застосовують для визначення Cl^- і Br^- ; іони I^- і SCN^- не визначаються, тому що внаслідок адсорбції важко встановити точку еквівалентності і похибка аналізу істотно зростає.

Метод Фольгарда

Індикатор – роданідні комплекси заліза(III). Галогеніди визначають методом зворотного титрування. До аналізованого розчину галогеніду (хлориду або броміду) додають надлишок титрованого розчину AgNO_3 , і срібло, що не ввійшло до реакції, титрують розчином роданіду калію або амонію в присутності іонів Fe^{3+} :



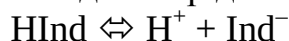
Індикатором є залізоамонійний галун $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.



За методом Фольгарда можуть бути відтитровані і інші аніони, що утворюють малорозчинні сполуки з іонами Ag^+ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, PO_4^{3-}). Титрують у кислому середовищі.

Метод Фаянса (адсорбційні індикатори)

Адсорбційними індикаторами називають сполуки, які при адсорбції на осаді змінюють свій колір. Установлено, що в першу чергу на осаді адсорбуються іони, однойменні з осадом. Наприклад, при титруванні хлориду натрію нітратом срібла до точки еквівалентності в розчині є невідтитровані хлорид-іони. Ці іони адсорбуються на поверхні осаду AgCl , тому що осад в першу чергу адсорбують з розчину ті іони, які входять у їхній склад. Поверхня осаду AgCl внаслідок адсорбції хлорид-іонів виявляється негативно зарядженою. Адсорбційний індикатор флуоресцеїн у водному розчині є слабкою кислотою. Скорочено молекулу індикатора можна позначити символом HInd . Індикатор дисоціює за схемою:



Негативний заряд перешкоджає адсорбції на поверхні осаду негативно заряджених аніонів індикатора Ind^- , які залишаються в розчині. У дифузійному шарі біля негативно зарядженої поверхні осаду перебувають катіони, що є присутніми у розчині (Na^+ , H^+). Схематично утворена структура поверхні осаду показана на рис. 14.9:

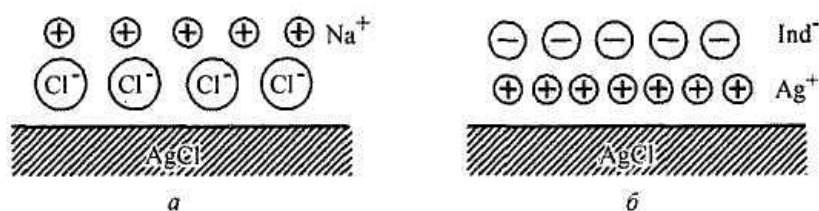


Рис. 14.9. Схематичне зображення структури поверхні осаду AgCl до точки еквівалентності (а) і після точки еквівалентності (б)

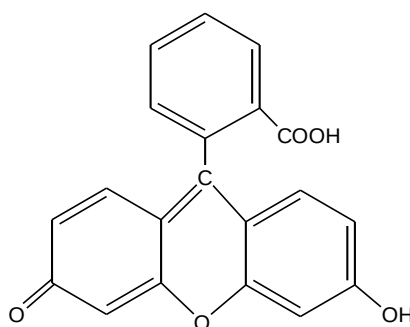
Розчин має жовто-зелений колір індикатора. Білий осад AgCl внаслідок забарвлення розчину також виглядає жовтим.

Після досягнення точки еквівалентності, коли практично всі хлорид-іони відтитровані і перейшли в осад, подальший додаток титранта – розчину AgCl – приводить до появи в розчині надлишкових катіонів срібла Ag^+ . Із всіх іонів, наявних у розчині, ці катіони будуть адсорбуватися на

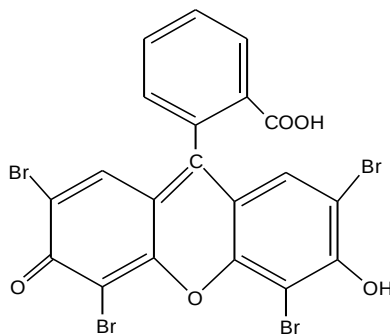
поверхні осаду в першу чергу (рис. 14.8 б). На поверхні осаду з'являється позитивний заряд, внаслідок чого на ній адсорбуються вже негативно заряджені аніони індикатора Ind^- . При адсорбції на поверхні осаду аніони індикатора утворюють із катіонами срібла адсорбційний комплекс червоно-рожевого кольору.

Таким чином, після точки еквівалентності відбувається зміна кольору осаду AgCl з жовтого на червоно-рожевий.

Типові адсорбційні індикатори – флуоресцеїн, еозин.



Флуоресцеїн



Еозин

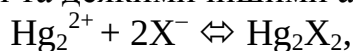
Флуоресцеїн застосовується при аргентометричному визначенні Cl^- , I^- , Br^- , SCN^- ; еозин – I^- , Br^- , SCN^- . Ці два індикатори після точки еквівалентності при адсорбції на поверхні осаду, що утворився при титруванні, змінюють свій колір так:

Індикатор	Колір у розчині	Колір на поверхні осаду
Флуоресцеїн	Жовто-зелений	Рожевий
Еозин	Жовтувато-червоний	Червоно-фіолетовий

Титрування із флуоресцеїном відбувається при $\text{pH} = 7 - 10$, оскільки індикатор є слабкою кислотою ($\text{pK} \sim 8$). Еозин успішно застосовується для титрування броміду, йодиду та тіоціанату при $\text{pH} = 2$, оскільки він є досить сильною кислотою ($\text{pK} \sim 2$). Відомі також адсорбційні індикатори-катіони, що адсорбуються на негативно заряджених осадах (родамін 6Ж).

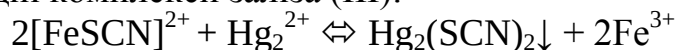
14.6. Меркурометрія

Меркурометричні методи засновані на утворенні малорозчинних сполук ртуті(І) з галогенідами та деякими іншими аніонами:



де $\text{X}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-$.

Титрант $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ стандартизують по NaCl або по NaBr . Індикатор – роданідні комплекси заліза (ІІІ):



Малорозчинний $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ утворюється паралельно з Hg_2Cl_2 , і знебарвлення розчину відбувається в області стрибка титрування.

Солі ртуті мають токсичні властивості, тому при можливості ці методи замінюють іншими.



1. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 269-292, 390-440.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 2. – С. 78-130.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 2. – С. 137-270.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш.шк., 2004. – Кн. 2. – С. 61-102.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 1. – С. 185-207, 225-252, 274-281.
6. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – Київ: Вища школа, 1974. – С. 254-302, 311-315, 302-311.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. На чому ґрунтуються методи окисно-відновного титрування? Класифікація методів.

2. Перманганатометрія. Характеристика методу. Способи фіксування точки еквівалентності.

3. Приготування робочого розчину титранту та його стандартизація. Як впливають іони двохвалентного марганцю на швидкість реакції окислення оксалатів перманганатом калію?

4. Приклади практичного застосування перманганатометрії.

5. Побудова кривої титрування в перманганатометрії та дихроматометрії.

6. Індикатори окисно-відновного титрування. Інтервал переходу забарвлення окисно-відновних індикаторів. Вибір індикаторів.

7. Що складає основу йодометричних методів? Які речовини визначають цим методом?

8. Йодометричне визначення арсенітів, олова, води (визначення відновників).

9. Йодометричне визначення окисників. Приклади.

10. Робочі розчини йодометрії, їх приготування та стандартизація. Фактори, які впливають на стійкість цих розчинів.

11. Основні умови йодометричних визначень. Опишіть визначення солей двохвалентної міді, трьохвалентного заліза, розчиненого кисню у воді, пероксидів методом йодометрії.

12. Які титранти використовують в комплексометричному титруванні? Які органічні реактиви називають комплексонами?

13. Особливості протікання реакцій катіонів металів з комплексонами.

14. Криві титрування в методі комплексометрії. Побудова кривих титрування.

15. Від чого залежить стрибок титрування в комплексометричному методі?

16. Які індикатори використовують в комплексометрії? На чому основана їх дія?

17. Металохромні індикатори і вимоги до них.

18. Яких умов необхідно дотримуватись при комплексометричному титруванні?

19. Назвіть найбільш часто використовувані в комплексометрії буферні розчини.

20. Приготування робочого розчину комплексу III та його стандартизація.

21. Похибки методу комплексометричного титрування.

22. Практичне використання комплексометрії. Визначення катіонів металів та загальної твердості води.

23. Комплексометричне визначення сульфатів, фосфатів та інших аніонів.

24. Яким вимогам повинні відповідати реакції осадження, щоб їх можна було використати в кількісному титриметричному аналізі?

25. Назвіть найбільш поширені методи осаджувального титрування і охарактеризуйте їх.

26. Стандартні розчини аргентометрії.

27. Побудова кривих титрування в аргентометрії. Від чого залежить величина стрибка титрування?

28. Для визначення яких іонів в аргентометрії використовують метод Мора? Назвіть індикатор і опишіть умови титрування.

29. Які реакції лежать в основі визначення галогенідів за методом Фольгарда? Як визначають у цьому методі точку еквівалентності?

30. На чому ґрунтується використання адсорбційних індикаторів в аргентометрії (метод Фаянса)? Як протікає визначення хлорид-іонів цим методом?

Розділ 15

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи засновані на процесах, що відбуваються на електродах або в міжелектродному просторі електрохімічної комірки. При виконанні аналізу використовують або функціональну залежність струму, потенціалу, електричної провідності (опору) від концентрації аналізованого розчину, або вимірюють ці параметри з метою встановлення кінцевої точки титрування визначуваної речовини відповідним титрантом. В електрохімічних методах тим або іншим способом використовують унікальну здатність окисно-відновних реакцій протікати не тільки при безпосередньому контакті, але й при їхньому просторовому розділенні.

Повне електричне коло (ланцюг) складається з електрохімічної комірки або ланцюга (пари електродів у розчині електроліту) і зовнішнього ланцюга – металеві провідники та вимірювальний пристрій (рисунок 9.2 у темі «Окислювально-відновна рівновага і інструментальні методи аналізу»). Механізм переносу електрики на різних ділянках ланцюга неоднаковий. В електродах, а також зовнішніх провідниках електрика переноситься електронами. У розчині електрику переносять іони і, нарешті, ланцюг замикається за рахунок того, що іонна провідність на поверхні електродів переходить в електронну.

Вимірювальний пристрій у зовнішньому ланцюзі може бути «пасивним» або «активним». В останньому випадку можна контролювати та навіть регулювати напрямок і глибину протікання окисно-відновної реакції. Згадайте типи комірок (гальванічний елемент і електролітична комірка), описані в темі «Окислювально-відновна рівновага і

інструментальні методи аналізу». В електрохімічних методах аналізу використовують обидва типи комірок.

15.1. Потенціометричний метод аналізу. Електроди. Іонометрія. Потенціометричне титрування

Потенціометричні методи засновані на вимірі електрорушійних сил (ЕРС) електрохімічної комірки:

$$E = E_1 - E_2,$$

де E – електрорушійна сила; E_1 і E_2 – потенціали електродів у досліджуваному ланцюзі. Електрохімічну комірку у цьому методі представляє гальванічний елемент.

Вимірюваний потенціал електрода E пов'язаний з активністю і концентрацією речовин, що беруть участь в електродному процесі, рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]f_{ox}}{[red]f_{red}},$$

де E^0 – стандартний потенціал редокс-системи, В;

R – універсальна газова стала (8,312 Дж/моль·К);

T – абсолютна температура, К;

F – стала Фарадея, рівна 96500 Кл/моль;

n – число електронів, що приймають участь в електродній реакції;

a_{ox} , a_{red} – активності відповідно окисленої і відновленої форм редокс-системи;

$[ox]$, $[red]$ – їхні молярні концентрації;

f_{ox} , f_{red} – коефіцієнти активності.

Підставляючи 25°C і числові значення констант у рівняння Нернста, отримуємо:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

Тут варто зупинитися на характерній рисі потенціометрії: у рівняння Нернста входять активності. Це особливо важливо для біохімічних, медико-біологічних, клінічних досліджень. Метод полуменевої фотометрії та атомно-абсорбційний метод дозволяють визначити загальний вміст кальцію в біорідинах. Але в крові кальцій може перебувати у вільному і зв'язаному виді. Іонометрія дозволяє визначити активність вільного, як говорять медики, «іонізованого» кальцію(II). Потенціометрія дозволяє вивчати такі процеси, як дифузію іонів через нервові та м'язові мембрани, коагуляцію крові, внутрішню секрецію, функції ферментів, виділення гормонів з ендокринних залоз.

Дуже часто використовують цей метод в агрохімії, тому що у водній витяжці із ґрунту ряд елементів перебуває у зв'язаному виді (у вигляді

гуматів), а ряд у вільному, рухливому стані. Потенціометричний метод дозволяє встановити частку лабільних (рухливих) елементів і прогнозувати їх біодоступність. Розвиток потенціометрії зв'язаний, головним чином, з появою різноманітних типів іоноселективних електродів, що дозволяють проводити прямі визначення концентрації багатьох іонів у розчині.

Потенціометричні методи аналізу підрозділяються на пряму потенціометрію (іонометрію) і потенціометричне титрування. Методи прямої потенціометрії засновані на прямому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації учасника електродної реакції за експериментально зміряною ЕРС ланцюга або потенціалу відповідного електрода. При потенціометричному титруванні точку еквівалентності визначають по різкій зміні (стрибку) потенціалу поблизу точки еквівалентності.

Для проведення потенціометричного аналізу звичайно збирають гальванічний елемент, на одному з електродів якого протікає електрохімічна реакція за участю визначуваного іона або іона, що реагує з визначуваним. Досліджуваний гальванічний елемент звичайно складається з індикаторного електрода та електрода порівняння, які опускають в аналізований розчин.

Індикаторним називають електрод, потенціал якого залежить від концентрації (активності) визначуваного іона. Потенціал **електрода порівняння** повинен залишатися постійним незалежно від протікання будь-яких реакцій в аналізованому розчині.

Електроди приєднують до потенціометра. Оскільки електроди мають великий внутрішній опір (500 – 1000 мОм), то потенціометри – це складні високоомні вольтметри. Для виміру ЕРС застосовують компенсаційну схему. Більшість потенціометрів розраховані на виміри рН, тому їх називають рН-метр-мілівольтметр.

Всі електроди можна розділити на наступні групи.

I група – електроди I-го роду (металеві).

Вони виготовляються із металів Ag, Cu, Cd, Pb, що утворюють відновлену форму оборотної окисно-відновної напівреакції. Кожен з таких електродів у розчині, що містить власні іони, набуває потенціал, що оборотно змінюється при зміні активності цих іонів.

Наприклад, залежність потенціалу мідного електрода від активності іонів міді Cu^{2+} відповідно до рівняння напівреакції $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$ виражається рівнянням Нернста:

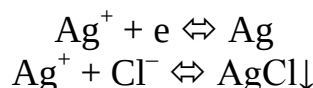
$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \cdot \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Це значить, що по зміряному потенціалу мідного електрода можна судити про активність іонів Cu^{2+} у розчині. Для електродів I роду потенціал оборотно залежить від активності власних іонів у розчині.

II група – електроди II-го роду.

Ці електроди також відносяться до групи металевих. Електроди, потенціал яких оборотно залежить від активності іонів, що утворюють малорозчинні сполуки, називають електродами II роду. Ці електроди служать *електродами порівняння*. Вони являють собою метал, покритий шаром його нерозчинної солі. Аніон у цієї солі – це аніон, до якого чутливий електрод.

Наприклад, якщо срібний електрод занурити в розчин, що містить Cl^- -іони, то відповідно до рівнянь



потенціал срібного електрода буде залежати від активності Cl^- -іонів:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} + 0,059 \lg \frac{DP_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

Як видно, потенціал хлорсрібного електрода визначається активністю хлорид-іонів у розчині. До електродів 2-го роду належать *хлорсрібний і каломельний*, що звичайно використовують як електроди порівняння (рис. 15.1).

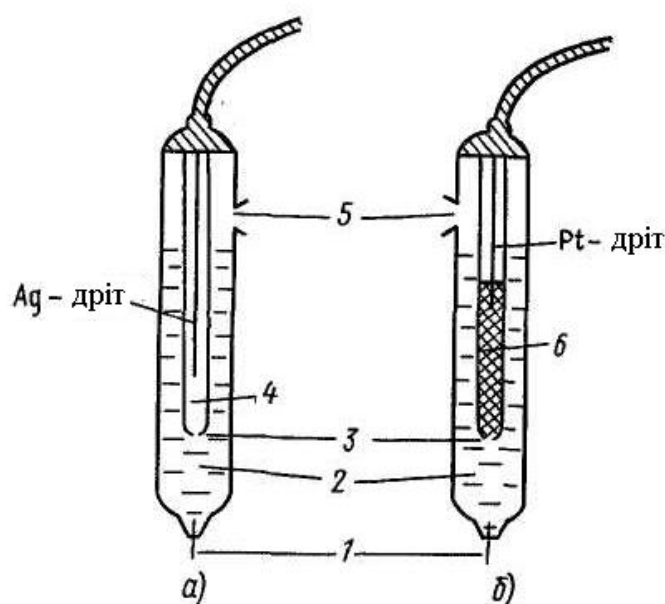


Рис. 15.1. Електроди порівняння:

хлорсрібний (а) і каломельний (б); 1 – азбестове волокно, що забезпечує контакт із досліджуваным розчином; 2 – зовнішній розчин KCl (нас.); 3 – крихітний отвір для контакту; 4 – внутрішній розчин KCl (нас.), AgCl (т); 5 – отвір для введення розчину KCl ; 6 – паста із суміші HgCl_2 , Hg і KCl (нас.)

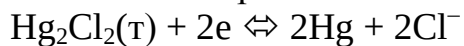
Хлорсрібний електрод.

Схематичний запис хлорсрібного електрода $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$. Хлорсрібний електрод являє собою срібний дріт, покритий шаром AgCl і поміщений в розчин KCl . Контакт електрода з аналізованим розчином

здійснюється через місток з азбестової нитки, змоченої KCl, а контакт із потенціометром – через срібний дріт. Потенціал хлорсрібного електрода залежить від концентрації KCl у розчині. У насиченому розчині KCl $E = 0,222$ В по відношенню до нормального водневого електрода.

Каломельний електрод.

В основі його роботи лежить окисно-відновна напівреакція



Потенціал електрода

$$E = E^0_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}, \text{Cl}^-} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

залежить від активності хлорид-іонів в розчині, який контактує з пастою із металевої ртуті та каломелі Hg_2Cl_2 . При виготовленні каломельного електрода зручно використовувати насичений розчин KCl. Схематичний запис електрода $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$. Потенціал насиченого каломельного електрода E дорівнює $0,242$ В.

Каломельний і хлорсрібний електроди порівняння називають електродами з подвійним сольовим містком. Для їхнього виготовлення використовують два розчини – внутрішній з постійною концентрацією іонів, що визначають потенціал, і зовнішній, який служить для зниження дифузійного потенціалу в місці контакту з аналізованим розчином і, крім того, є сольовим містком. **Дифузійний потенціал** виникає в місці зіткнення розчинів, що розрізняються за складом, і обумовлений відмінністю швидкостей, з якими іони перетинають рідинну границю, що утворилася.

ІІІ група – інертні металеві електроди.

Ці електроди виготовляють із металів, що важко окислюються – Pt, Au. Застосовуються вони в розчинах, що містять окисно-відновну пару, наприклад, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Інертний металевий електрод не приймає участі в електрохімічній реакції. Його потенціал визначається співвідношенням окисленої та відновленої форм за рівнянням Нернста. Наприклад, потенціал платинового електрода, зануреного в розчин, що містить іони Fe(III) і Fe(II), відповідно до рівняння Нернста дорівнює

$$E = E^0_{\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{Fe(III)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$$

Такий електрод можна використати для потенціометричного титрування Fe(III) або Fe(II).

Іоноселективні (мембранні) електроди.

Це сама велика і найважливіша група електродів. Найважливішою складовою частиною іоноселективного електрода є напівпроникна мембрана. **Мембрана** – це тонка плівка, що відокремлює внутрішню частину електрода (внутрішній розчин) від аналізованого розчину і має здатність пропускати іони тільки одного знака заряду (катіони або аніони).

У багатьох випадках ці мембрани проникні переважно для іонів тільки одного виду, наприклад, тільки для катіона A^+ .

Помістимо напівпроникну мембрану між двома розчинами з різними концентраціями (активностями) іона A^+ (рис. 15.2). Аналізований (зовнішній) розчин має активність a_1 , інший – стандартний (або внутрішній) – a_2 . На зовнішній і внутрішній поверхнях мембрани буде відбуватися обмін іонами, тобто іони з розчину будуть проникати у фазу мембрани. Через те, що активності іонів у розчині і у фазі мембрани різні, на обох поверхнях мембрани виникнуть граничні потенціали E_1 і E_2 .



Рис. 15.2. Мембранний електрод: електроди порівняння (1 – зовнішній, 2 – внутрішній)

Якщо в зовнішній і внутрішній розчини помістити електроди порівняння, то можна виміряти різницю потенціалів ΔE , яка дорівнює мембранному потенціалу E_M :

$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \cdot \lg \frac{a_1}{a_2}$$

Оскільки активність іонів A^+ у внутрішньому розчині постійна, то

$$E_M \approx \text{const} + 0,059 \cdot \lg a_1,$$

тобто потенціал мембранного електрода залежить від активності іона A^+ в аналізованому розчині.

Більш строго потенціал системи, що складається із зовнішнього електрода порівняння і іоноселективного електрода, занурених у досліджуваний розчин, описується модифікованим рівнянням Нернста (рівнянням Нікольського – Ейзенмана):

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg(a_A + k_{A,B} a_B^{z_A/z_B} + \dots),$$

де const – константа, що залежить від значень стандартних потенціалів внутрішнього і зовнішнього електродів порівняння та від природи мембрани електрода; a_A і z_A , a_B і z_B – активності і заряди основного

(що визначає потенціал) і стороннього іонів відповідно; $k_{A,B}$ – потенціометричний коефіцієнт селективності іоноселективного електрода по відношенню до іона (A), що визначає потенціал у присутності стороннього іона (B).

Основними **характеристиками іоноселективних електродів** є:

1. Інтервал виконання електродної функції.
2. Селективність.
3. Час відгуку.

Інтервал виконання електродної функції щодо визначуваного іона A^+ характеризується довжиною лінійної ділянки залежності потенціалу електрода від логарифма активності (концентрації) іона A (рис. 15.3). Якщо ця залежність має кутовий коефіцієнт (при 25°C), близький до $59,16/z_A$, мВ/ра_A (де z – заряд іона A^+ , ра_A – негативний логарифм активності іона A^+), то електрод виконує нернстовську функцію в даному інтервалі активностей.

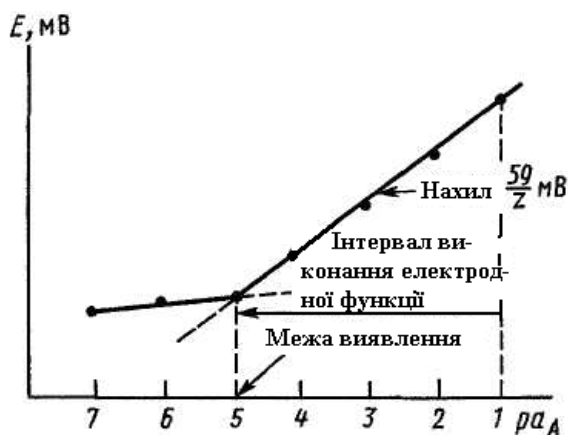


Рис. 15.3. Інтервал виконання електродної функції і межа виявлення іоноселективного електрода

Довжина лінійної ділянки і близькість кутового коефіцієнта до теоретичного залежать від природи мембрани. При низьких концентраціях (а для хороших електродів це порядку 10^{-7} М) електрод втрачає електродну функцію. Точка перегину на графіку характеризує величину межі виявлення за допомогою даного електрода.

II. **Селективність електрода** щодо визначуваного іона A^+ в присутності стороннього іона B^+ характеризується потенціометричним коефіцієнтом селективності $k_{A,B}$.

$$k_{A-B} = K_{A,B} \frac{U_B}{U_A},$$

де $K_{A,B}$ – константа обміну, що є константою рівноваги реакції обміну стороннього іона B^+ у розчині з іоном A^+ в фазі мембрани

$A_M^+ + B_{p-n}^+ \rightleftharpoons B_M^+ + A_{p-n}^+$; U_A і U_B – рухливості іонів A^+ і B^+ у фазі мембрани.

Якщо потенціометричний коефіцієнт селективності $k_{A,B} < 1$, то електрод є селективним щодо іона А; якщо $k_{A,B} > 1$, то щодо іона В. Так, коефіцієнт селективності скляного електрода, що застосовується для визначення іонів Na^+ , по відношенню до іонів K^+ дорівнює $3,6 \cdot 10^{-4}$. Це значить, що розчин з концентрацією Na^+ $3,6 \cdot 10^{-4}$ М буде давати такий же ефект, що й розчин іонів калію з концентрацією 1 М.

III. **Час відгуку** іоноселективного електрода характеризує час досягнення постійного потенціалу електрода. Його визначають за залежністю потенціалу електрода від часу з моменту занурення електрода в аналізований розчин (від декількох секунд до декількох хвилин). Час досягнення постійного потенціалу залежить від методики роботи і змінюється залежно від того, чи переносять електрод з більш концентрованого розчину в більш розведений або навпаки. Чим менше час відгуку, тим краще.

Класифікація іоноселективних електродів

1. Електроди із твердою мембраною.

Тверда мембрана – це маленький диск або таблетка з монокристалічного (наприклад, LaF_3) або порошкоподібного (наприклад, Ag_2S або суміш Ag_2S і $AgBr$) матеріалу з іонною провідністю. Кращі представники цього класу електродів – фторид-селективний з мембраною із монокристалу LaF_3 і електрод з мембраною із Ag_2S . Визначенню фторид-іонів із цим LaF_3 -електродом не заважають навіть 1000-кратні кількості більшості сторонніх іонів. Електрод не можна застосовувати в сильноокислому середовищі через утворення малодисоційованої HF , а також у лужному середовищі внаслідок протікання реакції $LaF_3 + 3OH^- \rightleftharpoons La(OH)_3 + 3F^-$.

Скляний електрод

Це іоноселективний електрод із твердою мембраною (твердою матрицею). Він є селективним стосовно H^+ -іонів, тобто використовується для визначення рН розчинів. У його основі – скляна матриця (кулька) зі спеціального скла, що містить 72% SiO_2 , 6% CaO , 22% Na_2O . Товщина стінок кульки 0,006 – 0,1 мм. Структуру скла становить сітка з атомів кисню, зв'язаних один з одним за допомогою атомів кремнію. Кожний атом кисню бере участь у двох групах SiO_4 , тому утворюється тривимірна сітка. Порожнечі в такій решітці заповнені катіонами натрію, що утримуються електростатичними полями сусідніх іонів кисню (рис. 15.4).

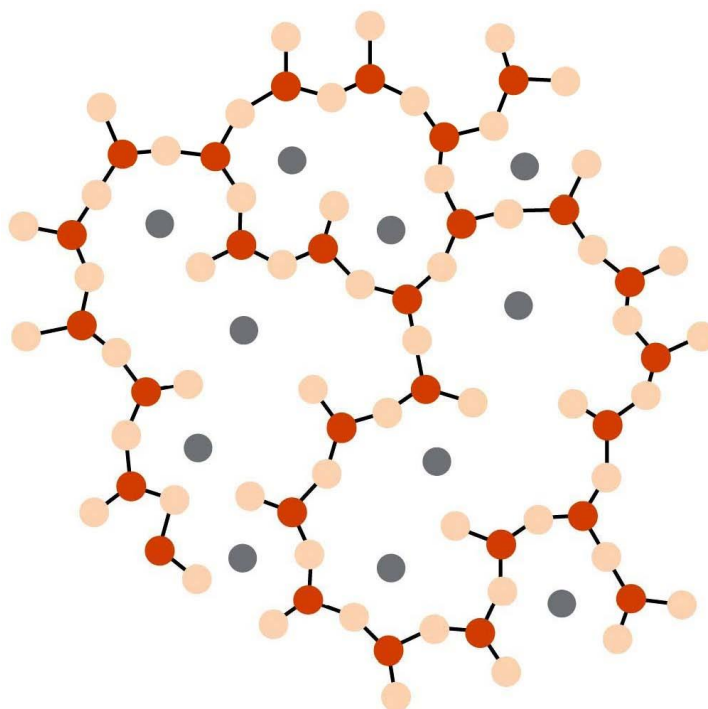


Рис. 15.4. Структура скляної мембрани

Ці катіони можуть оборотно заміщатися. Тому скляна мембрана проникна винятково для катіонів і функціонує як катіонообмінник. Скло, що містить SiO-обмінні центри, має сильне електростатичне поле і значну спорідненість до H^+ . Головна частина електроду – тонка скляна мембрана у формі кульки, яка припаяна до скляної трубки (рис. 15.5). У середину кульки наливають 0,1 М розчин соляної кислоти, насичений хлоридом срібла, і вставляють срібний дріт, що служить внутрішнім електродом порівняння.

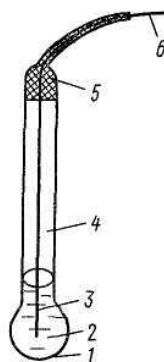


Рис. 15.5. Складний електрод: 1 – скляна рН-чутлива мембрана; 2 – 0,1 М розчин HCl, насичений AgCl; 3 – срібний дріт; 4 – скляна трубка; 5 – ізоляція; 6 – струмовідвід

Якщо скляний електрод тривалий час витримувати у воді, то на обох поверхнях мембрани утвориться тонкий шар ($\sim 10^{-4}$ мм) гідратованого гелю.

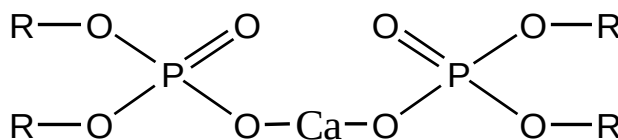
$$\text{H}^+_{(\text{p-H})} + \text{Na}^+_{(\text{CKLO})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{CKLO})} + \text{Na}^+_{(\text{p-H})}$$


$$E = K + 0,059 \cdot \lg a_{H^+},$$

Для виміру рН використовують гальванічний елемент, складений зі скляного індикаторного електрода і хлорсрібного електрода порівняння. Перевірку електродів і налаштування приладу (рН-метра) проводять по зразкових буферних розчинах (табл. 15.1).

Склад буферної суміші	pH (25°C)
Гідротартрат калію $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (нас.)	3,56
Гідрофталат калію $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$ (0,05 M)	4,01
KH_2PO_4 (0,025 M) + Na_2HPO_4 (0,025 M)	6,86
KH_2PO_4 (0,0087 M) + Na_2HPO_4 (0,034 M)	7,42
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 M)	9,18
NaHCO_3 (0,025 M) + Na_2CO_3 (0,025 M)	10,01

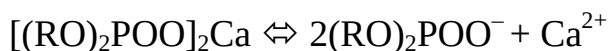
Рідкі мембрани виготовляють, розчиняючи органічну іонну сполуку (наприклад, кальцієву сіль ефіру фосфорної кислоти) або нейтральну (наприклад, валіноміцин) сполуку в органічному розчиннику. Цей розчин наноситься на пористий полімерний носій. По конструкції електрод з рідкою мембраною схожий на скляний. Найважливішими представниками електродів з рідкою мембраною є Са- та К-селективні електроди. **Са-селективний електрод** створено на основі рідкого іонообмінника (**іонофору**) – кальцієвої солі ефіру фосфорної кислоти $[(\text{RO})_2\text{POO}]_2\text{Ca}$ (R містить від 8 до 16 атомів вуглецю):



298

іонів лужноземельних металів і може бути використаний, наприклад, для визначення твердості води.

Рівновага іонного обміну на кальцій-селективному електроді має вигляд



Залежність потенціалу електрода від активності іонів кальцію описується рівнянням:

$$E = E_{\text{const}} + \frac{59,16}{2} \lg a_{\text{Ca}^{2+}}$$

Визначення малих концентрацій кальцію має велике значення для медичної діагностики. В біологічних рідинах організму людини концентрація Ca^{2+} може досягати 10^{-6} М та нижче. Такі рідини містять амінокислоти і білки, які відіграють роль іонних буферів.

Особливе значення для визначення іонів, що містяться у сироватці крові, має ***K-селективний електрод*** на основі *нонактину* та *антибіотика валіноміцину* (розділ 8). Симетрична циклічна молекула останнього має внутрішню порожнину діаметром ($\sim 0,27 - 0,33$ нм), який практично дорівнює діаметру іона K^+ ($\sim 0,27$ нм). Тому електрод має надзвичайно високу активність щодо іонів калію.

Сучасні конструкції подібних електродів виконані на основі ***пластифікованих мембран***. Для їхнього виготовлення іоночутливу речовину змішують із органічним розчинником і пластифікатором (наприклад, полівінілхлоридна матриця, яка пластифікована ТБФ), з отриманої плівки вирізують диск потрібного діаметру і приклеюють до тефлонового корпусу. Наприклад, у нітрат-селективному електроді активною речовиною може бути тетрадециламоній нітрат або комплекс Fe^{2+} з фенатроліном $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}(\text{NO}_3^-)_2$.

Як нейтральні переносники в електродах з рідкими мембранами зараз використовується велика кількість природних та синтетичних речовин (іонофорів) (рис. 15.6)

Загальною рисою цих іонофорів є наявність стійкої конформації з полярними центрами (в порожнині), здатними захоплювати катіон, який опиняється в оточенні ліпофільної оболонки (рис. 15.7). Незважаючи на це, іонофори володіють достатньою гнучкістю для швидкого іонного обміну.

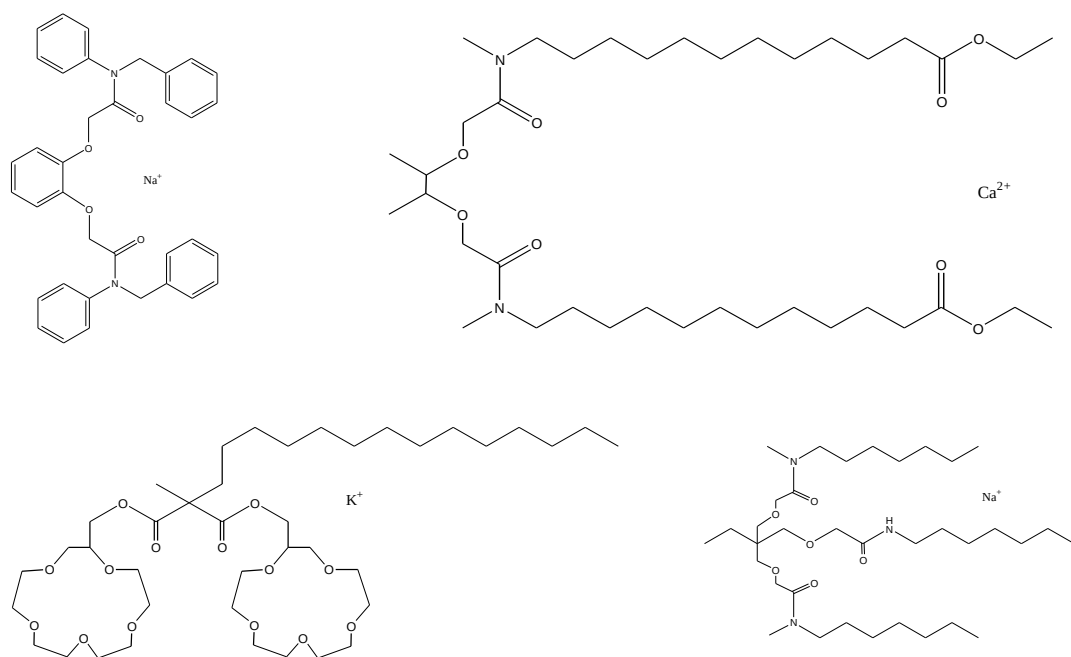


Рис. 15.6. Хімічна структура деяких іонофорів, які використовують в електродах з рідкими мембранами.

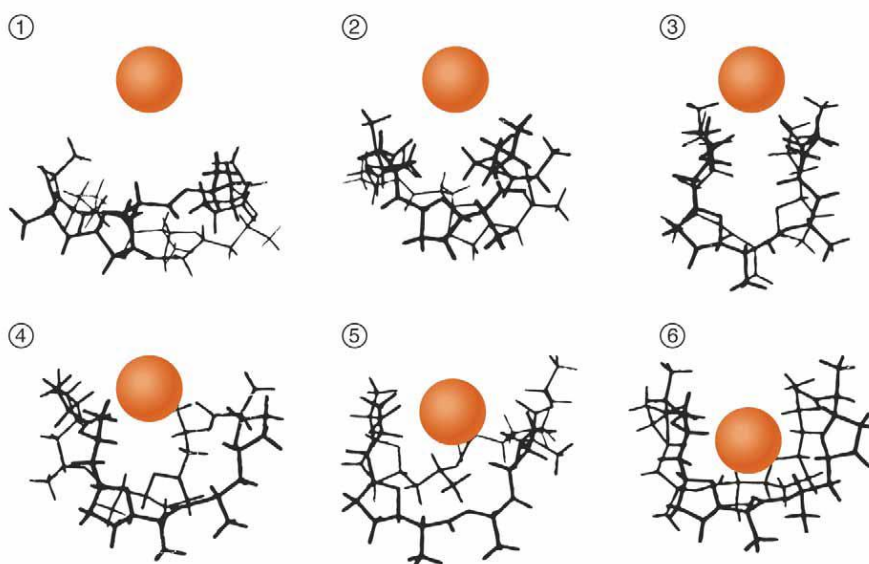


Рис. 15.7. Утворення комплексу катіону з іонофором

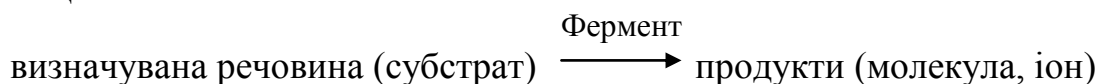
Молекулярний дизайн іонофорів для різних катіонів дозволив сконструювати високо селективні мембранні електроди для таких біологічно важливих іонів, як Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} . Важливою особливістю

електродів з рідкими мембранами є можливість придати їм різноманітні форми і розміри. Електроди на калій типу мікропіпеток з головкою розміром в декілька мікрометрів надали фізіологам та біологам нові можливості при контролі активності іону калію *in vivo*, наприклад у зовнішньоклітинних рідинах. Селективність таких електродів по відношенню до іонів калію приблизно в 10^4 разів вище, ніж до іонів натрію.

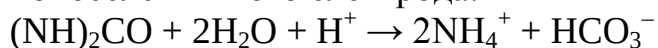
3. Ферментні електроди.

Ферментний електрод – іоноселективний електрод, покритий шаром ферменту, який викликає реакцію органічної або неорганічної речовини (субстрату) з утворенням часток (іонів, молекул), що спричиняють відгук електрода.

В основі роботи ферментного електрода лежить ферментативна реакція:



При створенні ферментного електрода поверхню підходящого іоноселективного електрода покривають *плівкою гелю* або *полімеру*, у яку включений фермент. При зануренні такого електрода в аналізований розчин, що містить досліджувану речовину, ця речовина проникає в гель. У результаті протікає реакція, що каталізується ферментом, з утворенням продуктів, один із яких є компонентом, який визначає потенціал. Так, вміст сечовини в розчині визначають, використовуючи реакцію, що протікає в шарі гелю, який містить фермент уреазу (буферний розчин $\text{pH} = 7$), і з використанням NH_4^+ -іоноселективного електрода:



Подібним чином вивчають процеси окислення амінокислот. Якщо в ході ферментативної реакції змінюється pH середовища, то можна використати звичайний скляний електрод, чутливий до іонів H^+ . Створення ферментних електродів відкриває великі можливості, тому що ферменти каталізують перетворення речовин досить вибірково. У зв'язку із цим можна здійснити визначення окремих речовин, що перебувають у суміші із близькими хімічними і біологічними речовинами.

Потенціометричні сенсори

Принцип потенціометричних вимірювань використано при створенні різноманітних сенсорів. Звичайна електрохімічна комірка з іоноселективним електродом та електродом порівняння є основою багатьох газочутливих сенсорів (табл. 15.2).

Таблиця 15.2. Гази, для визначення яких існують сенсори, що випускаються промисловістю

Визначуваний газ	Реакція у внутрішньому розчині	Іоноселективний електрод
CO ₂	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$	pH (скляний)
NO ₂	$2\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$	pH (скляний) або NO ₃ ⁻ -ICE
SO ₂	$\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	pH (скляний)
NH ₃	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	pH (скляний)
H ₂ S	$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+$	Ag ₂ S-ICE
HCN	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{CN}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	Ag ₂ S-ICE
HCN	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	LaF ₃ -ICE

Зовні розчин електроліту відокремлює від аналізованого розчину газопроникна мембрана (гомогенна або мікропориста). У внутрішньому розчині протікає реакція (табл. 15.2), утворюються відповідні продукти реакції, для визначення яких використовують необхідний іоноселективний електрод.

Усі розглянуті типи потенціометричних сенсорів включають чутливу мембрану, електричний контакт якої з іншими елементами ланцюгу здійснюється за допомогою розчину електроліту. Для підсилення і реєстрації електричного сигналу необхідний окремий пристрій. Але при використанні польових транзисторів можливе інтегрування сенсора і пристрою для наступної обробки сигналу, що дало можливість розробити чисельні мікроелектронні сенсори.

Біологічні мембрани

Мембранні процеси широко поширені в живій природі. Живим системам властиві різні фізико-хімічні механізми переносу розчинника і розчинених речовин. Одне з явищ – «активний транспорт» – здійснюється тільки в живих мембранах. Природні мембрани різні за складом, структурою, вибірковістю, призначенням. Так, клітинні або плазмові мембрани відокремлюють внутрішню частину клітки від навколишнього середовища. Мембрани при цьому мають вибірккову проникність, у результаті чого склад розчинів усередині і поза кліткою різні.

Концентрація Na⁺ поза кліткою в 15 разів більше, ніж усередині неї. Калій – внутрішньоклітинний метал. Його концентрація усередині клітки в 35 разів більше, ніж поза нею. Іони Na⁺ і K⁺ безупинно рухаються через клітинні мембрани з області менших концентрацій у бік більших (тобто проти градієнта концентрацій). Мимовільно такий процес відбуватися не

може, тому енергію йому надає реакція гідролізу АТФ. Наприклад, калій проникає усередину клітки за рахунок спорідненості до білка мембрани фосфатопротеїну, що проводить калій через мембрану усередину клітки.

В клітці відбувається гідроліз АТФ із утворенням АДФ (аденозиндифосфорної кислоти), виділяється група PO_4^{3-} , вона фосфорилує фосфатопротеїн, і він відпускає іон калію, який в результаті цього опиняється всередині клітки. Фосфорильований фосфатопротеїн, у свою чергу, має підвищену спорідненість до іона натрію, захоплює його і проходить з ним через мембрану назовні, де відпускає іон Na^+ на волю в позаклітинний простір. Так працює натрій-калієвий насос, основним завданням якого є підтримка натрій-калієвого балансу у всіх тканинах організму.

Перенос речовини через мембрану підкоряється електрохімічним закономірностям. Отже, аналогічно штучним, у живих мембранах відбувається нерівномірний розподіл іонів, що викликає появу електричних мембранних потенціалів, які мають важливу фізіологічну дію.

Надзвичайна здатність деяких мембран концентрувати іони. Наприклад, у деяких морських птахів мембрани носових сольових залоз здійснюють перенос NaCl із внутрішніх тканин у таких високих концентраціях, що з кінця дзьоба птаха капає 5%-ний розчин солі.

Область прямої потенціометрії, у якій використовують іоноселективні електроди, називають *іонометрією*.

Використання іонометрії в аналізі ґрунтів

Бромід-іони попадають у ґрунт із пестицидами, що містять бром. Ступінь забруднення ґрунту бромід-іонами можна визначити, аналізуючи водні витяжки ґрунтів за допомогою бромід-селективного електрода. Це твердотільний електрод із кристалічною мембраною із суміші AgBr і Ag_2S .

Надлишок хлорид-іонів у ґрунті та у воді, яку застосовують для поливу і зрошення, шкідливий рослинам. Визначити хлорид-іони можна за допомогою хлорид-селективного електрода. Калій впливає на ріст рослин, тому важливо контролювати його вміст у ґрунтах. Калій-селективний електрод на основі антибіотика валіноміцина дозволяє швидко і точно визначити вміст калію у водній витяжці. Вміст кальцію в ґрунті впливає на врожайність. Після екстракції сполук кальцію із ґрунту розчином ацетату амонію у витяжці визначають вміст кальцію з кальцій-селективним електродом. Нітрат-селективний електрод дозволяє контролювати рівень нітратів у ґрунті і прогнозувати забруднення нітратами продукції рослинництва. У той же час рівень азоту в ґрунті повинен бути достатній для нормального розвитку рослин. Для цього контролюють вміст у ґрунті аміаку. Це можна зробити за допомогою аміачного електрода, що представляє собою газочутливий датчик для визначення NH_3 у розчині (газоселективний електрод).

Потенціометричне титрування

Цей вид титрування використовують тоді, коли не можна застосувати хімічні індикатори, наприклад, при титруванні мутних, забарвлених розчинів, або коли індикатор неможливо підібрати. У методі потенціометричного титрування для знаходження кінцевої точки титрування використовують залежність рівноважного потенціалу індикаторного електрода від складу розчину. При цьому застосовують електроди, чутливі до іонів, що титрують. Наприклад, якщо проходить кислотно-основне титрування і змінюється концентрація H^+ -іонів у розчині, то використовують як індикаторний – скляний електрод і хлорсрібний електрод як електрод порівняння.

Автоматично або вручну записуються показання потенціометра – рН-метра залежно від об'єму доданого титранта (рис. 15.8).

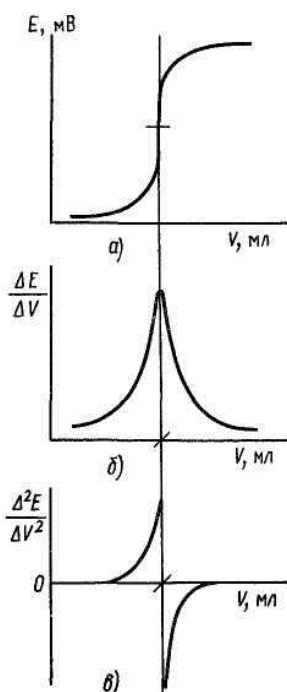


Рис. 15.8. Графічний спосіб знаходження кінцевої точки титрування: а – інтегральна крива; б – перша похідна; в – друга похідна

Перевагою потенціометричного титрування є також можливість одночасного визначення декількох компонентів суміші з однієї порції аналізованого розчину.

15.2. Вольтамперометрія Амперометрія і амперометричне титрування

Вольтамперометричними називають методи аналізу, засновані на реєстрації і вивченні залежності струму, що протікає через електролітичну комірку, від зовнішньої наведеної напруги.

Вольтамперометрія була запропонована в 1922 р. чеським ученим Я. Гейровським. За відкриття і розвиток цього методу Гейровському в 1959 році була присуджена Нобелівська премія. Для реєстрації вольтамперограм потрібна електролітична комірка, що складається з індикаторного електрода (іноді його називають робочим електродом) і електрода порівняння. Електродом порівняння звичайно служить насичений каломельний електрод або шар ртуті на дні електролізера (донна ртуть). У якості індикаторного використовують ртутний краплинний електрод, і тоді метод прийнято називати **полярографією**, а отримані залежності сили струму від напруги – полярограмами. Якщо використовують мікродискові обертові електроди, або стаціонарні платинові чи графітові електроди, метод називають **вольтамперометрією**. Сучасна вольтамперометрія використовує ультрамікроелектроди: платиновий дріт до 50 мкм (скло), вуглецеві волокна до 20 мкм (полімер), вуглецеві нанотрубки.

Назва методу (полярографія) походить від слова поляризація. Внаслідок протікання електролізу концентрації речовин поблизу електрода можуть відрізнятися від рівноважних. Зміна напруги комірки внаслідок кінетичних утруднень перебігу електродних реакцій називають **поляризацією**. Її можна визначити як різницю потенціалів одного і того ж електрода при протіканні струму $E_{(I)}$ та у відсутності струму $E_{(0)}$:

$$\eta = E_{(I)} - E_{(0)}$$

Потенціал електрода у відсутності струму називають потенціалом спокою. Експериментально вимірюваний потенціал спокою лише у рідких випадках співпадає з теоретичним рівноважним значенням $E_{\text{рівн}}$. Різниця між потенціалом електрода при протіканні струму і рівноважним потенціалом називають **перенапругою** η :

$$\eta = E_{(I)} - E_{\text{рівн}}$$

Таким чином, поняття «поляризація» і «перенапруга» хоча і не тотожні, але характеризують одне і теж явище, і в аналітичній практиці часто використовуються як синоніми. За традицією стосовно до електродів використовується термін «поляризація». Кінетичні утруднення при протіканні електродних реакцій можуть мати різні причини – мала швидкість переносу заряду через границю розділу фаз розчин – електрод внаслідок високої енергії активації (поляризація переходу), недостатня швидкість підводу реагуючих частинок до поверхні електрода (концентраційна поляризація), протікання супутніх хімічних реакцій комплексоутворення, осадження і ін. (хімічна поляризація).

Не всі види поляризації і перенапруги слід розглядати як негативні, небажані явища. Адже тільки завдяки поляризації електродів вольтамперометричний метод аналізу взагалі є можливим!

Поляризація електрода означає, що електрод, незважаючи на приложену напругу, не проводить електричний струм. Усі електроди поляризуються лише в певній обмеженій області потенціалів. Тверді

електроди – скловуглецеві, графітові, платинові, золоті – у водних розчинах поляризуються в області приблизно від -1 до $+1$ В. Ртутний електрод має надзвичайно високу перенапругу розряду іонів водню і тому у негативній області поляризується аж до -2 В. У позитивній області він напроти поляризується у малому діапазоні – лише до $+0,2$ В.

Існують електроди, що не поляризуються, не змінюють свого потенціалу при проходженні струму. До таких належать відомі нам електроди порівняння – хлорсрібний і каломельний. Їх потенціали постійні і дорівнюють, відповідно, $0,197$ та $0,242$ В незалежно від сили струму в ланцюзі.

На рис. 15.9 представлена схема полярографічної установки.

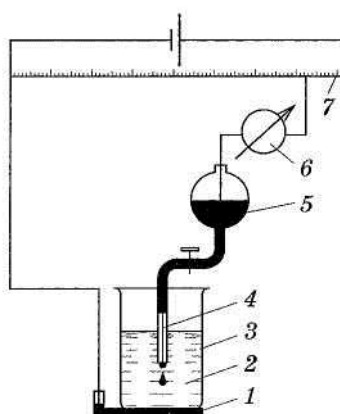


Рис. 15.9. Схема полярографа

Аналізований розчин 2 перебуває в електролізері 3, на дні якого є шар ртуті 1, що є анодом. Часто як анод використовують насичений каломельний електрод. Катодом служить ртутний краплинний електрод 4, з'єднаний з резервуаром ртуті 5. Зовнішню напругу, що подається на електроди, можна плавно змінювати за допомогою розподільника напруги 7 і вимірювати при цьому гальванометром 6 силу струму, що проходить через розчин.

При витіканні з капіляра ртуті утворюються висячі краплі діаметром 1 мм, які періодично відриваються від капіляра. При зміні ртутних крапель поверхня електрода постійно оновлюється. Це гарантує чистоту поверхні і відсутність забруднення відновленими іонами. Цей електрод має малу поверхню, що у багато разів менше площі поверхні електрода порівняння.

Зовнішня напруга, що накладається на полярографічну комірку, витрачається на зміну потенціалу ртутного краплинного катода, потенціалу анода і подолання опору розчину (омічне падіння напруги IR):

$$E_{\text{зовн.}} = E_{\text{кат.}} - E_{\text{ан.}} + IR$$

Тобто на поляризацію індикаторного електрода витрачається тільки частина напруги, що накладається. Але за умови, що площа поверхні анода в багато разів більше, ніж у катода, поляризацію анода можна не брати до уваги. Через малу густину струму його потенціал буде залишатися практично постійним.

Якщо опір розчину зменшити, то доданком IR можна практично знехтувати. Для зниження опору в аналізований розчин вводять надлишок індиферентного електроліту, або просто фону. Як фон використовують солі лужних і лужноземельних металів, розчини кислот, лугів, а також різноманітні буферні суміші.

При цих умовах можна вважати, що практично вся зовнішня напруга, що накладається на комірку, витрачається на зміну потенціалу індикаторного електрода, тобто

$$E_{\text{зовн.}} \approx E_{\text{кат.}}$$

Електроди приєднані до полярографа. Полярограф забезпечує на електродах зростання потенціалу від 0 до -3 В або до $+3$ В. Типова залежність сили струму від прикладеної напруги наведена на рис. 15.10.

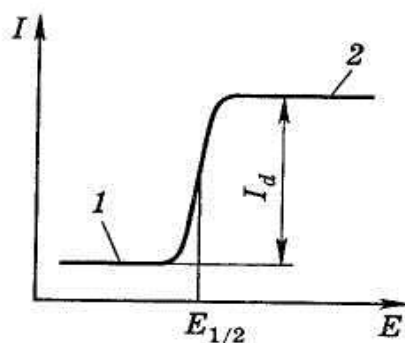


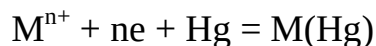
Рис. 15.10. Полярограма: 1 – залишковий струм; 2 – дифузійний струм

Якщо в розчині немає речовин, здатних відновлюватися під дією електричного струму, то сила струму в ланцюзі буде невеликою. Цей струм називають **залишковий**.

Залишковий струм проходить крізь електрод (через ланцюг) через відновлення кисню і інших домішок на електроді. З розчину кисень можна видалити, пропускаючи через нього інертний газ, або додаючи надлишок Na_2SO_3 . Однак основний внесок у залишковий струм вносить формування подвійного електричного шару – конденсатора. Поверхня ртуті, як і будь-якого металу, у розчині заряджена. При розімкненому ланцюзі ртуть заряджена позитивно. При збільшенні потенціалу позитивний заряд зменшується, досягає нуля, а потім ртуть заряджається негативно. Тобто утворюється молекулярний конденсатор. Цей конденсатор формується і заряджається на кожній краплі, що витікає з капіляра, тому навіть під час

відсутності електроактивних речовин через комірку протікає струм, який називають **конденсаторним** або **ємнісним**.

Якщо ж у розчині є речовини, здатні відновлюватися, то при досягненні певного потенціалу іони почнуть відновлюватися на ртутному катоді, нерідко з утворенням амальгами:



При цьому сила струму в ланцюзі зростає (**полярографічна хвиля**). Із цього моменту ріст потенціалу електрода як би відстає від росту зовнішньої напруги, що накладається, – електрод деполяризується. Речовину, що бере участь в електрохімічній реакції і викликає деполяризацію електрода, називають **деполяризатором**. Якщо в розчині перебуває кілька речовин, здатних до відновлення, то по досягненні певних значень потенціалу відновлення на полярограмі буде не одна хвиля, а декілька – по числу іонів, що відновлюються (рис. 15.11).

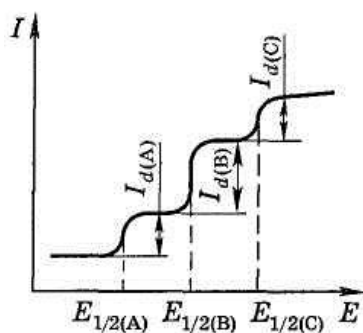


Рис. 15.11. Поліарограма при наявності в розчині відновлюваних речовин А, В і С

Струм росте до відновлення всіх іонів, що перебувають поблизу поверхні електрода. При цьому струм практично не залежить від потенціалу електрода. Нові порції іонів до поверхні краплі з розчину доставляються за рахунок *дифузії*. Струм, що відповідає цьому потенціалу, називають **дифузійним струмом** I_d . Іони, що відновлюються, можуть бути доставлені до електрода також за рахунок міграції та конвекції.

Параметри полярографічної хвилі дають можливість провести якісний і кількісний аналіз. Потенціал, що відповідає току $I = \frac{1}{2}I_d$, називається **потенціал напівхвилі** $E_{1/2}$. Його числове значення показує, наскільки легко відновлюється на електроді дана речовина. Це якісна характеристика речовини; потенціал напівхвилі безпосередньо зв'язаний зі стандартним потенціалом даної окисно-відновної системи. Значення $E_{1/2}$ залежить від складу фонового електроліту в комірці. У табл. 15.2 наведені $E_{1/2}$ для ряду важливих в аналізі ґрунтів елементів у різних фонових електролітах.

Таблиця 15.2. Величина $E_{1/2}$ для іонів, важливих в аналізі ґрунтів

Іон	Значення $E_{1/2}$ (В) у фонових електролітах			
	0,1 М КСl	1 М NH ₃ , 1 М NH ₄ Cl	0,1 М CH ₃ COONa, 0,1 М CH ₃ COOH	0,1 М NaOH
Pb ²⁺	– 0,39	– 0,67	– 0,48	– 0,90
Cu ²⁺	– 0,11	– 0,25	–	–
Cd ²⁺	– 0,60	– 0,81	– 0,56	–
Zn ²⁺	– 1,0	– 1,33	–	– 1,38
Mn ²⁺	– 1,48	– 1,65	–	–
Cr(VI)	– 0,96	– 0,35	–	– 0,85

Для кількісного визначення електроактивних речовин використовується пряма пропорційна залежність між дифузійним струмом (або висотою хвилі) і концентрацією деполяризатора.

Залежність дифузійного струму I_d від концентрації іона C визначається **рівнянням Ільковича**:

$$I_d = 607 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot C,$$

де I_d – дифузійний струм, мкА; n – число електронів, що приймають участь в електродній реакції; D – коефіцієнт дифузії визначуваної речовини, см²/с; m – швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с; τ – час утворення однієї краплі, с; C – концентрація деполяризатора, ммоль/л.

Кількісне визначення проводять за градувальним графіком і методом добавок (рис. 15.12).

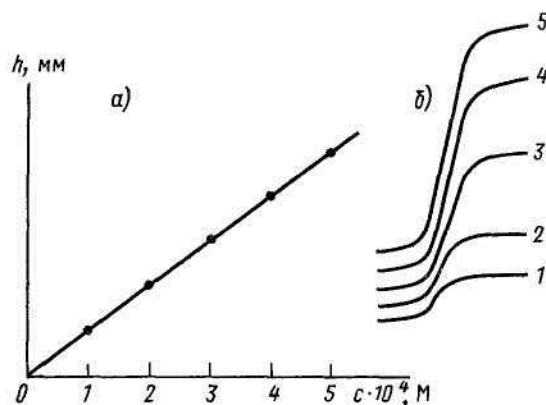


Рис. 15.12. Градувальний графік (а) для визначення концентрації, побудований за полярограмами (б) серії стандартних розчинів

Сучасні полярографічні методи

Якщо замість інтегральної полярограми, тобто залежності в координатах $I - E$, реєструвати **диференціальні полярограми** в координатах $dI/dE - E$, то замість S-образних хвиль будуть спостерігатися піки (рис. 15.13).

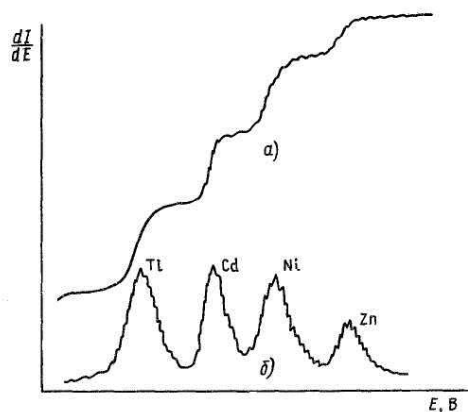


Рис. 15.13. Інтегральна (а) і диференціальна (б) полярограми

Це дає можливість поліпшити роздільну здатність полярографічного методу.

У методі *осцилографічної полярографії* зміна зовнішньої напруги, що накладається на комірку, відбувається дуже швидко, що поліпшує чутливість і роздільну здатність методу. Вольтамперограми одержують у вигляді зображення, що світиться на екрані осцилографа. Всю осцилополярограму вдається записати під час життя однієї краплі ртуті. Струм у максимумі вище граничного дифузійного. Чутливість методу осцилографічної полярографії досягає порядку 10^{-6} М, тобто на порядок краще, ніж у класичної полярографії.

Напругу, що поляризує, можна подавати на електрод не безупинно за лінійним законом, як у класичній і осцилографічній полярографії, а окремими короткочасними імпульсами. Імпульсна полярографія, особливо один з її варіантів – *диференціальна імпульсна полярографія* – найбільш сучасний високочутливий метод. На постійну напругу, що повільно змінюється за лінійним законом, накладають короткочасні (до 60 мс) імпульси постійної напруги рівної амплітуди (50 – 100 мВ). На кожну краплю подають один імпульс. Результуюча крива (диференціальна імпульсна полярограма) записується в координатах $\Delta I - E$ (рис. 15.14).

Потенціал піка чисельно дорівнює потенціалу напівхвилі. Висота піка пропорційна концентрації полярографічно-активної речовини. Межа виявлення $5 \cdot 10^{-8}$ М.

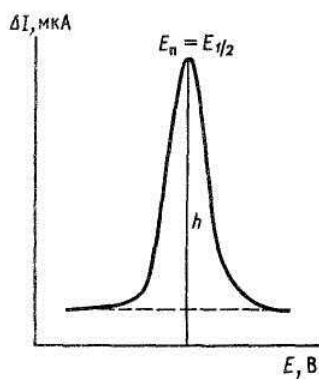


Рис. 15.14. Диференціальна імпульсна полярограма і її характеристики

У методі *переміннострумової полярографії* на електроди одночасно з лінійно зростаючою постійною напругою подається синусоїдальної форми перемінна напруга з фіксованою частотою і невеликою амплітудою. Метрологічні характеристики цього методу (мінімальна визначувана концентрація $5 \cdot 10^{-7}$ М, роздільна здатність 50 мВ) така ж, як і у метода диференціальної імпульсної полярографії.

Істотне збільшення чутливості дає *інверсійна вольтамперометрія*. Сутність цього методу полягає у виділенні визначуваного елемента з дуже розведеного розчину на ртутній краплі або на графітовому електроді електролізом з наступним анодним розчиненням отриманої амальгами. Залежність сили струму від напруги при анодному розчиненні має вигляд характерного піка, глибина якого h пропорційна концентрації визначуваного іона, а потенціал мінімуму $E_{\min}$ визначається природою іона (рис. 15.15):

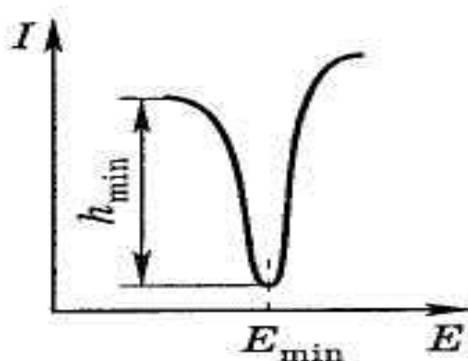


Рис. 15.15. Крива анодного розчинення

Межа виявлення в методі інверсійної вольтамперометрії на 2 – 3 порядки нижче межі виявлення у звичайних полярографічних методиках.

Об'єктами вольтамперометричного аналізу є не тільки неорганічні речовини або іони, але й багато органічних речовин. До вольтамперометрично-активних груп відносяться, наприклад, =CHO , =C=N , -NO_2 , -O-O- , -S-S- і багато інших. В умовах вольтамперометричного аналізу легко відновлюються і можуть бути визначені: альдегіди, кетони, азо- і нітросполуки, органічні пероксиди. Ряд пестицидів містить електроактивні групи (-NO_2 , -S-S- , =CO , C-Cl), тому їх можна визначати прямими способами. До числа таких пестицидів відносяться паратіон, метафос, гексахлорциклогексан. Якщо пестицид не містить електроактивних груп, його модифікують хімічним способом. Наприклад, у результаті лужного гідролізу карбофоса і рогора утворюються електроактивні диметилдитіофосфорна та меркаптооцтова кислоти відповідно.

Полярографічний метод використовується для визначення ємності катіонного обміну ґрунтів. Гумусові речовини ґрунтів полярографічно-неактивні, але існує ряд можливостей непрямого визначення функціональних груп гумусових речовин.

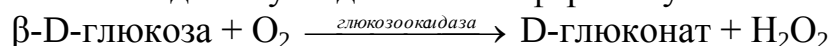
Амперометрія і амперометричне титрування

При визначенні одного єдиного компонента у випадку селективної електрохімічної реакції немає необхідності реєструвати всю вольтамперну залежність цілком: достатньо лише обрати відповідне значення потенціалу робочого електроду та виміряти в цих умовах силу струму. Значення потенціалу при цьому повинно знаходитися в області граничного дифузійного струму визначуваного компонента. Такий метод аналізу називається **амперометрією**. Відрізняють пряму амперометрію і амперометричне титрування.

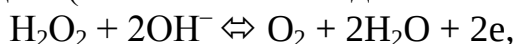
Важливе застосування прямої амперометрії – її використання в **електрохімічних сенсорах**. Найбільш відомим прикладом є **датчик Кларка** для визначення кисню. Детальний опис електрода Кларка наведено в розділі 19. Датчики Кларка застосовують у медичних дослідженнях при визначенні кисню в крові та безпосередньо у тканинах організму (у вигляді голкових зондів). Їх можна застосовувати при підвищених тиску (наприклад, глибоко під водою) та температури.

Такий же принцип покладено в основу **ферментативних** датчиків. В них між мембраною та робочим електродом вміщують розчин ферменту або матеріал (наприклад, желатину), який містить імібілізований фермент.

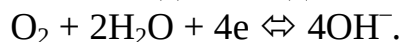
Найважливіше застосування ферментативних сенсорів – визначення глюкози для діагностики діабету за допомогою ферменту глюкозооксидази:



При цьому амперметричним методом можна контролювати як утворення пероксиду водню (шляхом його анодного окислення)



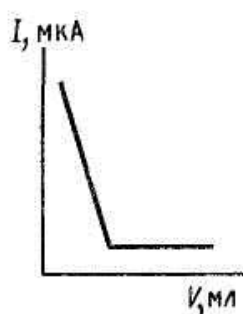
так і споживання кисню (шляхом катодного відновлення):



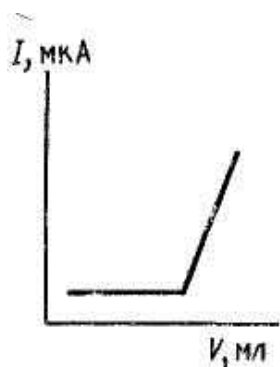
Детально обладнання цього сенсору викладено в розділі 19 «Біоаналітичні методи». Мембрана такого датчика складається із трьох шарів. Зовнішній – це полікарбонатна плівка, яка є проникною для молекул глюкози, але непроникною для білків і інших великих молекул, що містяться в біологічних рідинах. Середній шар містить фермент глюкозооксидазу. Внутрішній шар з ацетату целюлози знову проникний лише для малих молекул таких, як пероксид водню.

У процесі амперометричного титрування після додавання окремих порцій реактиву вимірюють силу струму при напрузі, що відповідає величині граничного (дифузійного) струму. За цими даними будують криву амперметричного титрування в координатах сила струму – об'єм титранта і графічно знаходять точку еквівалентності. Як індикаторний електрод звичайно застосовують обертові платинові електроди, графітові та інші тверді електроди.

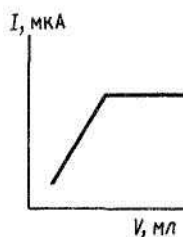
Криві амперметричного титрування:



а) полярографічно-активний іон, що титрують;



б) полярографічно-активний титрант



в) полярографічно-активний продукт реакції.

Вольтамперометрія в медико-біологічних та екологічних дослідженнях:

- 1) якісне і кількісне визначення в біорідинах різних електролітів, білків, гормонів, вітамінів, ферментів;
- 2) визначення ступеня насиченості крові киснем;
- 3) дослідження складу видихуваного повітря (вивчення газообміну у людини і тварин);
- 4) визначення шкідливих речовин у стічних водах і повітрі промислових підприємств.

15.3. Кулонометричний метод

Метод заснований на вимірі кількості електрики, витраченої на електроперетворення (окислення або відновлення) визначуваної речовини. Результати кулонометричних визначень розраховують, використовуючи об'єднаний закон Фарадея:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \cdot \eta,$$

де m – маса електроперетвореної речовини, г; I – сила струму, А; t – час електролізу, с; M – молярна маса визначуваної речовини; F – число Фарадея, 96500 Кл; n – число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції; η – вихід за струмом.

Вимірюючи кількість електрики, що пройшла через аналізований розчин, знаходимо кількість визначуваної речовини. Електроліз у кулонометричній комірці можна проводити або при постійній силі струму (*гальваностатична кулонометрія*), або при постійному потенціалі (*потенціостатична кулонометрія*).

Вимірюють Q за допомогою спеціальних приладів – **кулонометрів**. Кулонометр – це електролітична комірка, у якій при замиканні ланцюга з 100%-ним виходом за струмом протікає електрохімічна реакція відомої стехіометрії. 100%-ний вихід за струмом означає, що повинні бути відсутніми конкуруючі реакції і кожний фарадей електрики повинен витрачатися на електроперетворення 1 моль еквівалентів визначуваної речовини. Кулонометр включають послідовно з кулонометричною

коміркою, тому за час електролізу через обидві ці комірки протікає однакова кількість електрики. Використовують срібний, мідний (гравіметричні), йодний, газовий кулометри. Сучасні установки забезпечені електронними інтеграторами: заряд конденсатора, включеного в ланцюг, пропорційний пропущеному за час електролізу струму. Цифровий лічильник показує кількість кулонів електрики, витраченої на електроперетворення визначуваної речовини.

Виміряти кількість електрики можна дуже точно, тому і кулонометрія – дуже точний метод. Сучасні прилади дозволяють вимірювати до 10^{-9} г. Похибка 0,001 – 0,01%. Істотно, що метод безеталонний і його легко автоматизувати. Відомі методики аналітичного визначення Cu, Sb, Cd, Bi і інших елементів. Кулонометричним методом визначають також ряд органічних речовин (пікринову, аспарагінову кислоти, хінон, хлорбензоли і феноли, азобарвники, нітрозосполуки). Успішно застосовується кулонометричний метод у фазовому та металографічному аналізі, для дослідження кінетики хімічних реакцій, механізму електроокислення і відновлення органічних і неорганічних речовин, вивчення корозії і т.д.

15.4. Електрогравіметричний аналіз

В електрогравіметричному аналізі аналізовану речовину кількісно виділяють із розчину електролізом і по масі металу, що виділився на електроді, або його оксиду розраховують вміст визначуваного елемента в пробі.

Установка для проведення електролізу наведена на рис. 15.16.

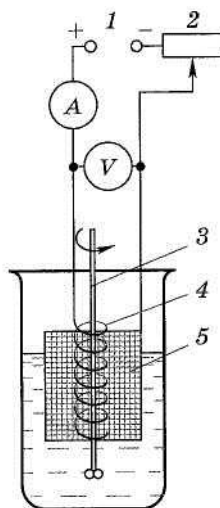


Рис. 15.16. Схема установки для проведення електролізу: 1 – випрямляч змінного струму або акумулятор; 2 – реостат; 3 – мішалка; 4 – анод із платинової спіралі; 5 – катод із платинової сітки

Електрогравіметричний аналіз можна розглядати як один з видів гравіметричного аналізу, у якому в якості осаджувача виступають електрони. Після завершення електролізу осад металу, що виділився на катоді, або оксиду промивають, сушать і зважують. Електрогравіметричним методом визначається мідь у мідних сплавах, срібло і кадмій у ціанідних розчинах, нікель в аміачних розчинах та інші елементи.

У методі *внутрішнього електролізу* зовнішнього джерела струму не потрібно. Тут використовується здатність металів з більш позитивним електродним потенціалом виділятися у вільному виді з розчинів їхніх солей під дією металів з меншим значенням стандартного потенціалу. Пластинка менш благородного металу, що є анодом, з'єднується із платиновим катодом і, таким чином, виділення аналізованого металу відбувається на платині. Змінюючи анод, можна створювати умови розподілу металів із близькими потенціалами. Істотною перевагою методу є простота апаратурного оформлення. Після виділення з розчину методом електролізу осад можна зважити і по його масі розрахувати вміст визначуваного елемента.

15.5. Кондуктометричний аналіз

В основі кондуктометричного методу аналізу лежить вимір питомої електропровідності аналізованих розчинів. *Електричною провідністю* називають здатність речовини проводити електричний струм. У розчинах електролітів електричний струм переноситься іонами. Електропровідність W розчину – це величина, зворотна електричному опору R : $W = \frac{1}{R}$.

Електрична провідність вимірюється в Ом^{-1} або сименсах (См). Щоб виміряти опір розчину, у нього опускають електроди. Опір розчину прямо пропорційний відстані між електродами l і зворотно пропорційний площі їхньої поверхні S :

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S},$$

де ρ – питомий опір, $\text{Ом} \cdot \text{См}$.

При $l = 1 \text{ см}$ і $S = 1 \text{ см}^2$ опір розчину дорівнює питомому опору $R = \rho$, а значить питомий опір дорівнює 1 см^3 розчину. Величина, зворотна питомому опору, є *питомою електропровідністю* χ і являє собою електропровідність 1 см^3 розчину, що перебуває між електродами із площею поверхні 1 см^2 , які знаходяться один від другого на відстані 1 см .

Електрична провідність розведених розчинів залежить від сумарного числа іонів у розчині (тобто від концентрації), їх зарядів і швидкості переміщення в розчині під дією електричного струму. Електропровідність розчинів пропорційна концентрації. Відомо кілька видів

кондуктометричного аналізу: пряма кондуктометрія, кондуктометричне титрування, високочастотне титрування та інші.

Методом прямої кондуктометрії по виміряній електропровідності, використовуючи градувальний графік, знаходять концентрацію розчину. Однак варто відмітити, що прямі кондуктометричні виміри, якщо в розчині більше однієї солі, внаслідок відносно близьких значень рухливості іонів, дають інформацію про загальну концентрацію іонів у розчині. Цим методом визначають загальну сольову концентрацію вод, контролюють якість дистильованої води в лабораторії, якість молока, напоїв, сумарний вміст іонів у водних витяжках ґрунтів.

У кондуктометричному титруванні зміну електропровідності при додаванні розчину титранта використовують для визначення точки еквівалентності. Титрування можна проводити в дуже розведених, а також мутних або забарвлених розчинах. Для виміру електропровідності застосовують комірки спеціальної конструкції, використовуючи кондуктометри або включаючи їх у ланцюг з мостом Уїтстона.



1. Пилипенко А.Т., Пятницький І.В. Аналітическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 214-235, 454-480; Кн. 2. – С. 481-524.
2. Пономарев В.Д. Аналітическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 2. – С. 218-251.
3. Харитонов Ю.Я. Аналітическая химия. Аналітика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 2. – С. 446-493.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – Кн. 2. – С. 121-197.
5. Васильев В.П. Аналітическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 2. – С. 160-246.
6. Бабко А.К., П'ятницький І.В. Кількісний аналіз. – Київ: Вища школа, 1974. – С. 138-168

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. На чому ґрунтуються електрохімічні методи аналізу?

2. Природа аналітичного сигналу в потенціометричних методах аналізу. Особливість потенціометрії.
3. Класифікація та область використання потенціометричного методу аналізу.
4. Індикаторні електроди і електроди порівняння в потенціометрії та їх властивості.
5. Класифікація електродів за їх природою. Електроди I, II, III груп.
6. Іоноселективні, мембранні електроди (IV група). Принцип дії. Причина виникнення потенціалу на поверхні мембрани іоноселективних електродів.
7. Основні характеристики іоноселективних електродів.
8. Класифікація іоноселективних електродів. Опишіть кожну групу електродів:
 - а) електроди з твердою кристалічною мембраною та скляні електроди;
 - б) електроди з рідкими мембранами, пластифіковані мембрани;
 - в) ферментні електроди.
9. Біологічні мембрани.
10. Яка назва прямої потенціометрії з використанням іоноселективних електродів?
11. Наведіть приклади використання іоноселективних електродів в аналізі.
12. Сформулюйте особливості методу потенціометричного титрування.
13. Визначення точки еквівалентності в методі потенціометричного титрування.
14. У чому суть вольтамперометричних методів аналізу?
15. Полярографія як різновид вольтамперометричних методів, її особливість.
16. Схема полярографічної установки.
17. Електроди в полярографії та явища, що на них протікають. Поляризація електродів.
18. При дослідженні вольтамперометричних кривих зустрічаються зі струмами різного виду. Назвіть їх. Вкажіть, який із струмів в полярографії має основне значення.
19. Що таке депольаризатор?
20. З якою метою в аналітичній хімії використовують параметри полярографічної хвилі?
21. Який показник використовується як аналітичний сигнал в полярографії при визначенні природи речовини?
22. Який показник використовують як кількісну характеристику в полярографії? Якими способами проводять кількісне визначення речовин?

23. В чому відмінність інтегральної полярограми від диференціальної?
24. У чому полягає суть осцилографічної полярографії?
25. Яка перевага переміннострумової полярографії перед класичною?
26. Чим відрізняються імпульсна (диференціальна імпульсна) вольтамперометрія?
27. У чому полягає суть інверсійної вольтамперометрії?
28. Із розглянутих видів вольтамперометрії виберіть найбільш чутливий метод визначення малих концентрацій іонів в розчині.
29. Чим відрізняється пряма амперометрія від полярографії?
30. У чому полягає суть амперметричного титрування?
31. Методи визначення точки еквівалентності в амперметричному титруванні.
32. Вольтамперметричні методи в аналізі неорганічних і органічних речовин, в медико біологічних дослідженнях.
33. На чому ґрунтується метод кулонометрії? Основні умови проведення кулонометричних визначень.
34. Як вимірюють кількість електрики, витраченої на електроперетворення визначуваної речовини?
35. Наведіть приклади визначення речовин кулонометричним методом.
36. В чому суть електрогравіметричного методу аналізу?
37. Наведіть схему установки для проведення електролізу.
38. Як протікає внутрішній електроліз? В чому перевага внутрішнього електролізу?
39. Природа аналітичного сигналу в кондуктометричних методах.
40. Пряма кондуктометрія. Особливості методу. Область використання.
41. Кондуктометричне титрування.
42. Вкажіть, яку інформацію можна отримати при вимірюванні електричної провідності стічної води: а) про наявність і концентрацію катіонів; б) про наявність і концентрацію аніонів; в) про загальну сольову концентрацію.

Розділ 16

МЕТОДИ АТОМНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

16.1. Класифікація методів спектрального аналізу

Всі спектральні методи аналізу засновані на використанні різних явищ, що виникають при взаємодії речовини і електромагнітного випромінювання.

Класифікація методів спектрального аналізу:

I. Аналіз може бути **атомним і молекулярним**.

Атомний аналіз встановлює, які елементи входять до складу аналізованої проби і визначає концентрацію елементів у пробі. *Молекулярний* спектральний аналіз встановлює природу індивідуальної сполуки, розшифровує структуру молекули, ідентифікує та визначає індивідуальні компоненти суміші.

II. Залежно від **виду електромагнітного випромінювання**, яке випромінюється або поглинається речовиною, спектральні методи ділять (табл. 16.1):

Таблиця 16.1. Класифікація методів спектрального аналізу

Довжина хвилі	Вид електромагнітного випромінювання	Взаємодія з речовиною	Метод аналізу
$10^{-4} - 10^{-2}$ нм	γ-випромінювання	збудження ядер	активаційний
$10^{-2} - 10$ нм	рентгенівське (X-ray) випромінювання	збудження внутрішніх електронів	рентгенівська спектроскопія, мас-спектральний аналіз
100 – 400 нм	ультрафіолетове випромінювання	збудження валентних електронів	атомно-емісійний, атомно-абсорбційний, спектрофотометрія
400 – 760 нм	видиме випромінювання	збудження валентних електронів	атомно-емісійний, атомно-абсорбційний методи, спектрофотометрія
760 нм – 1000 мкм	ІЧ-випромінювання	коливання молекул	ІЧ-спектроскопія
0,1 – 100 см	мікрохвилі	обертання молекул, магнітні дипольні переходи	ЕПР-спектроскопія
1 – 1000 см	радіохвилі	магнітні дипольні переходи	ЯМР-спектроскопія

III. Методи аналізу за спектрами поглинання називають **абсорбційними**. Методи аналізу за спектрами випромінювання – **емісійними або флуоресцентними**.

Емісійні і флуоресцентні методи відрізняються один від одного способом збудження речовини. В емісійному аналізі частинки речовини збуджуються в джерелі світла (полум'я, розряд), куди вводиться аналізована проба. У флуоресцентному аналізі частинки речовини збуджуються квантами електромагнітного випромінювання, які направляються на аналізовану пробу від зовнішнього джерела.

16.2. Атомно-емісійний спектральний аналіз. Полуменева фотометрія

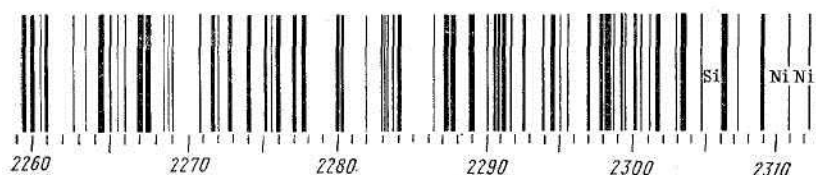
Метод заснований на вимірі **довжини хвилі (або частоти)** і **інтенсивності** світла, що випромінюється атомами та іонами в газоподібному стані.

Випромінювання світла атомами та іонами відбувається за рахунок зміни їхньої енергії. Атоми можуть мати строго певні дискретні запаси внутрішньої енергії E_0, E_1, E_2 . У незбудженому стані (у нормальному стані) атоми мають мінімальну енергію E_0 . При наданні атому енергії (наприклад, при підвищенні температури, за рахунок зіткнення з електронами, що швидко летять, і т.д.) атоми збуджуються, тобто переходять на більш високий енергетичний рівень.

При цьому (дивись табл. 16.1) відбувається збудження електронів тільки зовнішніх і незавершених внутрішніх орбіталей (валентних електронів). Через дуже короткий час ($10^{-7} - 10^{-8}$ с) атом самочинно повертається в нормальний або якийсь більш низький збуджений стан. А отримана атомом енергія виділяється у вигляді дискретного характеристичного електромагнітного випромінювання.

Один атом за один акт поглинає або випромінює тільки один фотон з певною енергією. Речовина складається з безлічі однакових атомів, здатних переходити на різні енергетичні рівні, випромінюючи або поглинаючи фотони різних частот.

Сукупність всіх фотонів однієї і тієї ж частоти становить спектральну лінію, яку при поглинанні називають абсорбційною, а при випромінюванні – емісійною. Оскільки різниця енергій електронних рівнів досить велика, атомний **спектр** складається з окремих спектральних ліній і має лінійчастий характер, як це показано на рис. 16.1.



довжина хвилі в Å

Рис. 16.1. Лінійчастий спектр

Енергія, що звільнилася, при самочинному переході збуджених валентних електронів з більш *вищих* E_i на більш *нижчі* E_0 енергетичні рівні дорівнює:

$$\Delta E = E_i - E_0 = h\nu, \text{ де } \nu - \text{частота; } h - \text{стала Планка.}$$

Тобто сукупність випромінюваних частот пов'язана з енергетичними станами атома. Це рівняння лежить в основі **якісного** спектрального аналізу.

Для досить широкого інтервалу концентрацій елемента C у пробі залежність інтенсивності спектральної лінії I від концентрації C може бути описана **рівнянням Ломакіна**:

$$I = a \cdot C^b,$$

де коефіцієнт a залежить від режиму роботи джерела збудження, його стабільності, температури; b – коефіцієнт самопоглинання.

Із цього рівняння виходить, що інтенсивність спектральної лінії зростає пропорційно збільшенню концентрації незбуджених атомів, але така залежність має місце лише при малих концентраціях. Зі збільшенням концентрації атомів у зоні випромінювання поряд з випромінюванням енергії збудженими атомами помітно зростає поглинання частини цієї енергії незбудженими атомами (або також збудженими атомами, але такими, що знаходяться на більш низьких енергетичних рівнях). Цей процес називається **самопоглинанням**.

Залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації атомів у плазмі та, отже, від концентрації визначуваного елемента в пробі носить характер експоненти (рис. 16.2).

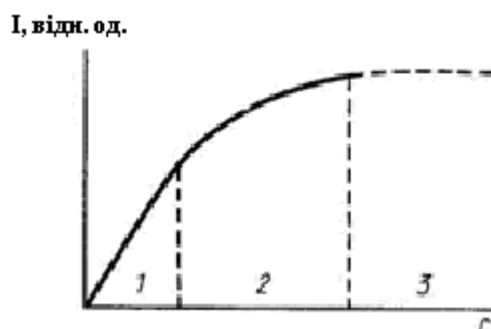


Рис. 16.2. Крива залежності інтенсивності спектральної лінії від концентрації атомів у плазмі

В області малих концентрацій (рис. 16.2, область 1) спостерігається прямо пропорційна залежність між інтенсивністю і концентрацією. Звичайно цю залежність спостерігають у методі емісійної фотометрії полум'я. В 2-й області прямолінійна залежність порушується і в 3-й області при подальшому збільшенні концентрації інтенсивність лінії досягає насичення і не придатна для кількісного аналізу.

Фізичне значення коефіцієнта самопоглинання b витікає із кривої росту на рис. 16.2, він є функцією концентрації відповідного елемента і визначається властивостями спектральної лінії.

Блок-схема атомно-емісійного спектрометра представлена на рис. 16.3.

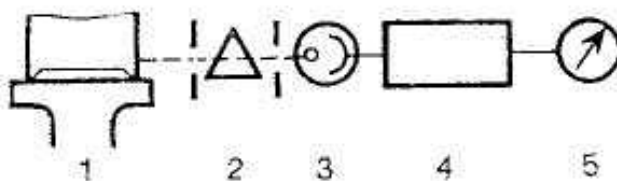


Рис. 16.3. Блок-схема приладу для атомно-емісійного аналізу:

1 – джерело випромінювання, воно ж атомізатор; 2 – монохроматор; 3 – детектор; 4 – підсилювач; 5 – пристрій, що реєструє.

Розглянемо окремі вузли (блоки) приладу.

Джерела випромінювання:

– електричні дуга, іскра. Розряд виникає між двома електродами. На нижній електрод поміщується проба (або проба сама є електродом, наприклад, при аналізі металів і сплавів).

– полум'я (у цьому випадку метод розглядається як традиційно відособлений і називається **полуменевою фотометрією**);

– лазер (оптичний квантовий генератор);

– індуктивно-зв'язана плазма (**ІЗП**).

Саме останнє джерело випромінювання використовується в медико-біологічних дослідженнях, в екологічному моніторингу слідів елементів у воді, повітрі, біорідинах, у рослинній і тваринній тканинах. **Плазма** являє собою газ, у якому атоми перебувають в іонізованому стані. Плазму одержують за рахунок енергії змінного струму. Ця енергія передається аргону за допомогою магнітної індукції.

Пальник високочастотного плазмотрона представлений на рис. 16.4:

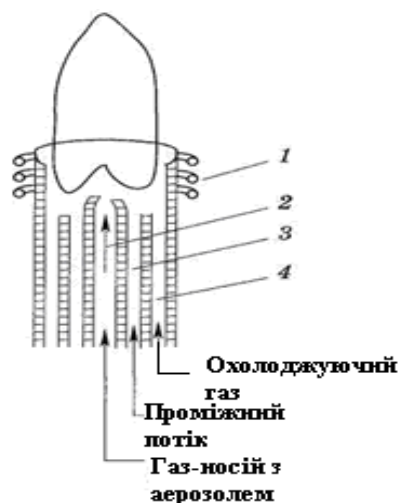


Рис. 16.4. Схема джерела з індуктивно-зв'язаною плазмою (ІЗП):

1 – витки індуктора електромагнітного генератора; 2 – подача аерозолу проби разом з газом-носієм; 3 – потік проміжного аргону; 4 – потік охолоджуючого аргону

Плазма утворюється в результаті індукційного нагрівання газу (найчастіше – аргону), що протікає через систему концентричних кварцових трубок. Трубки розміщені усередині робочої котушки височастотного генератора, що представляє собою мідну спіраль (індуктор), яка обвиває верхню частину трубок (рис. 16.4).

Проба розпорошується в розпилювачі і у вигляді аерозолу подається повільним потоком аргону по центральній трубці пальника в осьову зону плазми. Тут вона розігрівається за рахунок теплопровідності і випромінювання приблизно до 7000°C , при цьому повністю атомізується і збуджується, утворюючи трохи більш холодний факел полум'я над яскравою плазмою.

Переваги індуктивно-зв'язаної плазми:

1. Висока температура до $7000\text{--}8000^{\circ}\text{C}$, що дозволяє перевести в атомарний стан сполуки тугоплавких металів Ti, Zr, Si, B, W, Ta, Al, РЗЕ.

2. Випаровування розчинника і дисоціація молекул відбувається в хімічно інертному середовищі.

3. Немає необхідності в електродах, відсутні проблеми забруднення проби матеріалом електродів.

4. Мінімальне самопоглинання. Атомізація відбувається в центральному аксіальному каналі, а число збуджених частинок у периферійній області відносно мале. Тому збуджений об'єкт аналізу поводить як оптично тонке випромінююче джерело. Діапазон градувальних графіків становить 4 – 6 порядків, що дозволяє з одного розчину проби визначати як мікро-, так і макрокомпоненти.

5. Можливість визначення в аргонівій плазмі практично всіх елементів періодичної системи, крім аргону ($\sim 70\text{--}80$ елементів).

6. Можливість проведення багатоелементного аналізу одночасно до 20-40 елементів, автоматизація, комп'ютерне керування процесом аналізу.

Головний недолік ІЗП-атомно-емісійної спектроскопії – це надзвичайна складність спектра, що генерується в плазмі, і внаслідок цього велика ймовірність накладання аналітичних ліній.

Монохроматори:

- світлофільтри (використовуються в основному в полуменевій фотометрії; прилади для метода полуменевої фотометрії зазвичай називають полуменеві фотометри);
- призми (прилади з таким типом монохроматорів зазвичай називають спектрографи, стилоскопи);
- дифракційні решітки (встановлюються на спектрофотометрах).

Детектори:

Відомі три основних способи детектування електромагнітного випромінювання:

- *візуальні* (тоді прилади називаються стилоскопи, вони використовуються для швидкого сортування металевих ломів на смітниках, скрапобазах);

- *фотографічні* з використанням фотопластинок (прилади – спектрографи). При використанні фотопластинок вимірюють величину оптичної густини почорніння S спектральної лінії за допомогою мікрофотометра. Вона дорівнює логарифму відношення інтенсивності світла, що пройшов через незасвічену частину пластинки (I_0), та через спектральну лінію (I): $S = \frac{I_0}{I}$.

- *фотоелектричні* (прилади – спектрофотометри, квантометри). У цьому випадку використовують фотоеlementи та фотоелектропомножувачі (ФЕП). Дія ФЕП базується на явищах зовнішнього фотоефекту та вторинної електронної емісії. Рис. 16.5 ілюструє принцип дії ФЕП. Фотон (1) при попаданні на фотокатод (2), який містить сплави лужних елементів, вибиває електрон (3). Внаслідок цього у вакуумному просторі між катодом і анодом (4) виникає електричний струм. Чутливість можна значно покращити, якщо між катодом і анодом розташувати додаткові електроди (діоди D1, D2, D3 і т.д.). В цьому випадку електрон, що вилітає з катоду, бомбардує найближчий до нього електрод і вибиває з нього декілька вторинних електронів (5). Ті, в свою чергу, бомбардують наступний електрод, в результаті чого число вибитих електронів зростає лавиноподібно. ФЕП дозволяє збільшити результуючий струм у $10^4 - 10^7$ разів у порівнянні з простим фотоеlementом.



Рис. 16.5. Принцип дії ФЕП

В останні роки детекторами в емісійному спектральному аналізі є найчастіше напівпровідникові пристрої, дія яких основана на внутрішньому фотоефекті. При падінні фотонів на напівпровідник в його об'ємі формуються вільні носії зарядів. Такі пристрої називають напівпровідникові **фотодіоди**. Розмір фотодіоду можна зменшити до мікронів. Окремі фотодіоди розміром 10 мкм на 1 мм розташовують в ряд (практично без щілин) на одній кремнієвій пластині для виготовлення **фотодіодної лінійки**. Довжина такої пластини приблизно 3 см. Пластина містить біля 3000 фотодіодних елементів, які називають **пікселями**. Під час експозиції спектра кожний з фотодіодних елементів накоплює електричний заряд, який є пропорційним інтенсивності ділянки спектра, яка відповідає його ширині, тобто шириною біля 10 мкм.

Вся інформація про електричні заряди, які було накопичено в окремих пікселях, за допомогою спеціального пристрою (комутатора) через інтерфейс передається до комп'ютера, де обробляється і зберігається. Лінійна збірка з декількох фотодіодних лінійок може бути встановлена в фото касету спектрографа і замінює фотографічну пластинку довжиною 24 см. Спеціальні збірки можна встановлювати й в поліхроматорах з вогнутою дифракційною решіткою.

Саме використання фотоелектричної реєстрації і приладів-поліхроматорів дозволило створити прилади для автоматичного експрес-контролю металів і сплавів. Спектральний прилад, що має одну вихідну щілину, називають **монохроматором**, прилад з декількома вихідними щілинами – **поліхроматором**. На базі поліхроматорів побудовані **квантометри**.

Поліхроматор квантометра має ввігнуту дифракційну решітку, яка одночасно розкладає світло та фокусує його на вихідних щілинах. Вихідні щілини поліхроматора розташовуються по колу (так званий круг Роланда) у вигляді вузьких прорізів у металевій стрічці. З кожною щілиною зв'язані фотоелемент або фотопомножувач. Щілина разом з ФЕП утворюють окремий вимірювальний канал квантометра. Схема атомно-емісійного квантометра представлена на рис. 16.6.

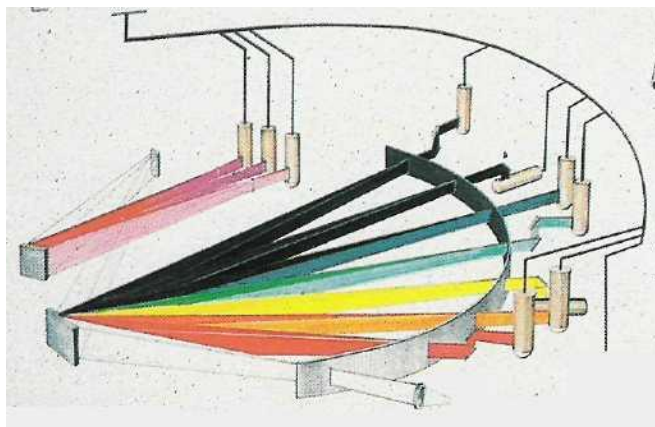


Рис. 16.6. Схема атомно-емісійного квантометра

Квантометри можуть мати до 40 і більше вимірювальних каналів. Останнім досягненням оптичної спектроскопії з'явилося створення нового покоління приладів – ешелле-спектрометрів зі схрещеною дисперсією та матричними твердотільними детекторами. Прилади цього покоління дозволяють реєструвати одночасно більшу область оптичного спектра при збереженні високої спектральної роздільності. Працює квантометр під керуванням ЕОМ, у функції якої входить:

- вибір аналітичної лінії;
- встановлення режиму роботи генератора збудження;
- встановлення порядку виміру інтенсивності ліній;
- перевірка градуювальних графіків;
- розрахунок вмісту визначуваних елементів за градуювальним графіком;
- статистична обробка результатів.

Перші квантометри на Україні для масових аналізів були впроваджені в 1973 р. на Донецькому металургійному заводі і заводі «Запоріжсталь». Автоматичний атомно-емісійний метод зробив можливим деякі прогресивні технології, наприклад, конверторну плавку сталі, яка триває 20 – 50 хвилин.

Усі методи атомно-емісійної спектроскопії є відносними, тобто потребують градуювання з використанням відповідних стандартів. Кількісний атомно-емісійний аналіз виконують із використанням стандартних зразків. До стандартних зразків ставлять такі вимоги:

хімічний склад, фізико-механічні властивості, технологія виготовлення повинні бути точно такими ж, як і в аналізованих зразків.

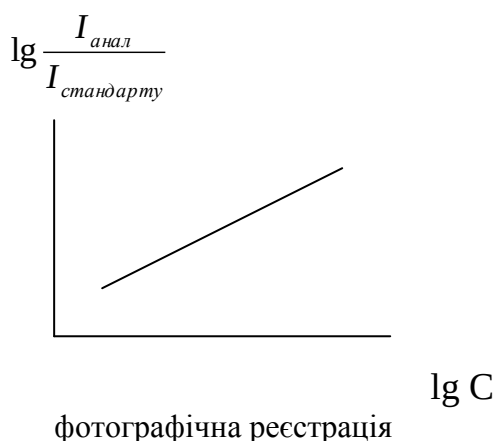
Особливістю кількісного атомно-емісійного аналізу є те, що використовують не абсолютні, а відносні інтенсивності спектральних ліній, тобто

$$\frac{I_{\text{анал}}}{I_{\text{стандарту}}},$$

де $I_{\text{анал}}$ – інтенсивність лінії аналізованого елемента;

$I_{\text{стандарту}}$ – інтенсивність лінії порівняння.

Це пов'язане з тим, що інтенсивність спектральної лінії піддається численним впливам, значною мірою залежить від умов збудження і реєстрації. Саме тому в атомно-емісійному спектральному аналізі прийнято вимірювати інтенсивність аналітичної лінії щодо інтенсивності деякої лінії порівняння (внутрішній стандарт). Найчастіше ця лінія належить основному компоненту проби. Іноді це лінія компоненту, що використовується як внутрішній стандарт, тобто спеціально вводять в аналізовану пробу. При кількісному квантометричному аналізі визначення виконують **методом постійного градуовального графіка**:



Якісний атомно-емісійний аналіз при використанні фотопластинок проводять шляхом співставлення лінійчастого спектра зразка зі спектром заліза. Спектр заліза особливо зручний для ідентифікації, так як він багатий лініями у всіх областях спектра, де можуть знаходитися лінії різних елементів. Для якісного аналізу фотопластинку безпосередньо проєцирують на атлас ліній спектра заліза, спектри сполучають за положенням якої-небудь відомої лінії і далі ідентифікують невідомі лінії, керуючись атласом.

Отже, узагальнюємо основні характеристики атомно-емісійного методу:

1. Багатoeлементність і універсальність (визначають метали і неметали).
2. Можливість повної автоматизації.
3. Експресність.
4. Низькі межі виявлення – 10^{-3} - $10^{-5}\%$, а з попереднім концентруванням – до 10^{-5} - $10^{-7}\%$.
5. Відтворюваність 0,01 – 3%.

Полуменева фотометрія

Методи фотометрії полум'я обмежені використанням розчинів. Їх найчастіше використовують для аналізу вод, біологічних об'єктів і рідин, ґрунтів і т.д. Цим методом звичайно визначають Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca, In, Ag. Для інших елементів краща чутливість досягається іншими методами. Переваги методу полуменевої фотометрії – простота апаратури та прості спектри, одержувані в полум'ї. Як монохроматор використовують світлофільтри. Число ліній у спектрі менше, ніж у спектрах, отриманих при використанні електричних джерел збудження, тому що температура полум'я нижче. Це полегшує й спрощує аналіз, але разом з тим звужує можливості методу відносно числа визначуваних елементів.

Використовують полум'я:

пропан-бутан – повітря	1950°C
ацетилен – повітря	2300°C

Кількісний полуменево-фотометричний аналіз виконують методом градуювального графіка. Для малих концентрацій формула Ломакіна має вигляд

$$I = k \cdot C,$$

де k – коефіцієнт пропорційності.

Спосіб знаходження концентрації визначуваного компонента в аналізованому розчині C_x за градуювальним графіком ілюструє рис. 16.7.

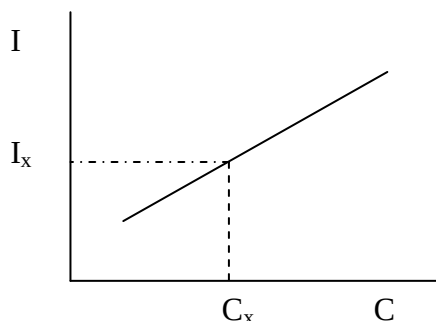


Рис. 16.7. Визначення концентрації аналізованого компонента за градуювальним графіком

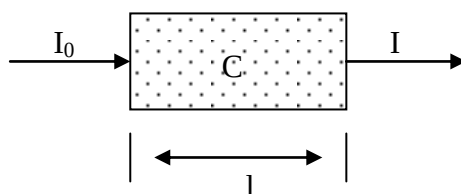
16.3. Атомно-абсорбційний метод аналізу

Метод заснований на поглинанні світла вільними незбудженими атомами, що перебувають у газовій фазі, після їх опромінення електромагнітним випромінюванням із частотою, що задовольняє умові $E_i - E_0 = h\nu$. Таке електромагнітне випромінювання називається **резонансним**. Воно випромінюється атомами при переході їхніх збуджених електронів на основний рівень E_0 .

Цей же вираз $E_i - E_0 = h\nu$ лежить в основі **якісного атомно-абсорбційного аналізу**, тобто лінійчастий спектр поглинання атома так само індивідуальний і специфічний, як і його емісійний спектр.

Ослаблення резонансного випромінювання, яке падає на атомну пару, з інтенсивністю I_0 до інтенсивності I для вихідного світлового потоку відбувається за експоненціальним законом.

Це закон Бугера – Ламберта – Бера або основний закон світлопоглинання:



$$I = I_0 \cdot 10^{-k l C},$$

де k – атомний коефіцієнт поглинання; l – товщина поглинаючого шару, см; C – концентрація поглинаючих частинок, моль/л.

Прологарифмуємо

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot l \cdot C$$

Величина A називається **оптичною густиною або абсорбційністю** поглинаючого шару вільних атомів. Наведена вище формула справедлива лише для монохроматичного випромінювання і під час відсутності хімічних і фізичних перешкод.

Коефіцієнт k пропорційний імовірності переходу електрона в атомі з одного рівня на інший. Хімічний смисл цього коефіцієнта – чутливість (адсорбційність для одномолярних розчинів при товщині поглинаючого шару 1 см).

Блок-схема приладу для атомно-абсорбційного методу приведена на рис. 16.8.

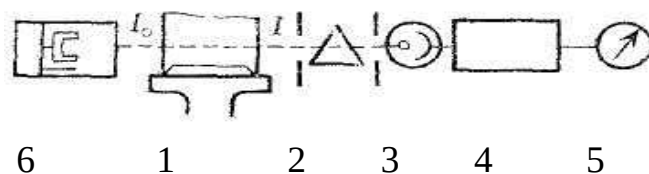
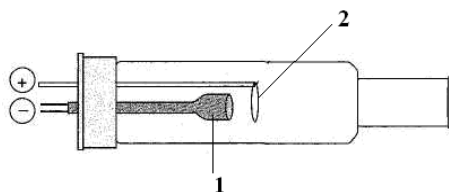


Рис. 16.8. Блок-схема приладу для атомно-абсорбційного аналізу:
1 – атомізатор; 2 – монохроматор; 3 – детектор; 4 – підсилювач; 5 – пристрій, що реєструє; 6 – джерело світла
Розглянемо окремі вузли приладу.

І. Джерела резонансного випромінювання

1.1. Лампи з порожнистим катодом.

Катод у цій лампі виготовлений зі сплаву або матеріалу, що містить аналізований елемент. Між катодом (1) і анодом (2), яким служить вольфрамовий дротик, проходить постійний струм напругою 400 – 600 В. Лампа усередині заповнена інертним газом.



Інколи катод може включати декілька металів (багатоелементні лампи). Якщо метал стабільний на повітрі, має достатньо високу температуру плавлення, то для виготовлення катода використовують чистий метал, наприклад, алюміній. Якщо метал крихкий, як марганець або вольфрам, то для виготовлення катода використовують його пудру. У випадку, коли метал окислюється киснем повітря або має відносно високий тиск парів, наприклад, натрій або кадмій, то зазвичай використовують оксиди або галогеніди цього елемента.

Для легкоплавких і легколетких металів катод лампи виробляють з графіту або металу з високою температурою плавлення, великим коефіцієнтом катодного розпилення і малолінійчастим спектром випромінювання (як правило, це мідь або срібло). Легкоплавкий або легколеткий метал вводиться як домішка у вигляді мікрочастинок в основний метал, що дає можливість поверхні катода тривалий час зберігати постійний елементний склад. У ряді випадків, наприклад, для РЗЕ, сполуки визначуваного елемента включають у керамічний катод. Катод і анод розділені скляним циліндром. Між катодом і анодом проходить постійний струм напругою 400-600 В, сила струму в лампах коливається в інтервалі 3 –40 мА. При цих умовах в порожнині катода

виникає розряд. Лампа наповнена інертним газом (аргоном або неоном) з тиском 130-400 Па (1-3 мм рт. ст.).

Неон більш прийнятний для елементів з високим потенціалом іонізації. Аргон зазвичай використовується, коли лінії спектру неону виявляються занадто близько до резонансної лінії визначуваного елементу. Плазма розряду, що жевріє в лампі, має температуру біля 800 К, тому термічного збудження світіння атомних парів не спостерігається. Внаслідок прикладеної між електродами напруги благородний газ всередині лампи іонізується.

Позитивно заряджені іони газу з великою швидкістю ударяють в катод, вибивають з нього атоми визначуваного елементу і, співударяючись з ними, збуджують їх до більш високого енергетичного рівня. Менше ніж через 10^{-7} секунд збуджені атоми повертаються до основного стану, випромінюючи вузькі, інтенсивні лінії атомів й іонів елементів, що утворюють плазму (рис. 16.9).

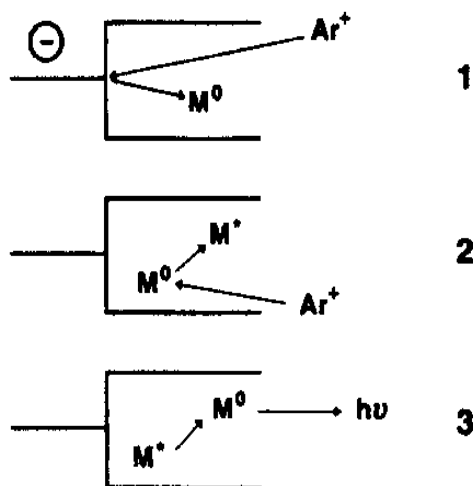


Рис. 16.9. Механізм дії лампи з порожнистим катодом:

1 – бомбардування катода і катодне розпилення; 2 – збудження атомів іонами газу, що заповнює лампу; 3 – випромінювання збуджених атомів

Лампи з порожнистим катодом створені приблизно для 70 елементів. Найбільша довжина хвилі визначається лінією Cs 852 нм, найменша – лінією As 193,7 нм.

У цілому всі лампи з порожнистим катодом мають ряд загальних недоліків: 1) порівняно низька інтенсивність резонансного випромінювання; 2) спектр їхнього випромінювання достатньо складний, так як зазвичай окрім атомних ліній наявні лінії іонізованих атомів; 3) порівняно короткий термін служби ламп для визначуваних легколетких і легкоплавких металів.

1.2. Високочастотна безелектродна лампа.

При визначенні легколетких і легкоплавких металів та неметалів (Pb, As, Ga, Sb, Bi, Se, Te, Na, K та ін.) ширше використовують безелектродні лампи високочастотного розряду. Балон такої лампи виробляють з кварцу або спеціального скла. Всередину балона вводяться сполуки визначуваного елементу в вигляді легколеткої солі (звичайно йодиду). Балон заповнюється інертним газом під тиском у 100-400 Па (декілька мм рт. ст.). Для живлення лампи використовують генератори високочастотного електромагнітного поля, що працюють при частоті біля 200 МГц. При ввімкненні поля в інертному газі виникає розряд, і під дією тепла, що виділяється, метал випаровується, його атоми збуджуються, і виникає випромінювання, у спектрі якого присутні здебільшого атомні лінії. Інтенсивність резонансних ліній, що випромінюються високочастотними лампами, в 1–3 рази вища, ніж інтенсивність ліній, що випромінюються лампами з порожнистим катодом, однак стабільність випромінювання нижча.

На сьогодні створені високочастотні лампи майже для всіх елементів, але найкращою стабільністю й інтенсивністю володіють лампи для летких металів. Безелектродні газорозрядні лампи не замінюють, а вдало доповнюють лампи з порожнистим катодом у ряді спектральних джерел. До недоліків безелектродних ламп можна віднести наступні: 1) необхідність мати спеціальний блок живлення – високочастотний генератор; 2) стабільність роботи нижча, ніж у ламп з порожнистим катодом; 3) час прогрівання для досягнення оптимальних параметрів випромінювання у межах 30-40 хвилин, у той час як у ламп з порожнистим катодом 10-15 хвилин.

Для того, щоб відділити випромінювання лампи з порожнистим катодом або безелектродної лампи від випромінювання атомізатора (полум'я або розпеченої трубки) випромінювання первинного джерела модулюють шляхом подачі імпульсної напруги на лампу або шляхом встановлення механічного переривника на шляху світлового пучка перед атомізатором (модулятор). Спеціальний підсилювач налаштовується на частоту модуляції і постійна, не модульована, складова електричного сигналу, зумовлена випромінюванням самого атомізатора, не проходить до системи реєстрації. У ряді випадків при роботі зі збагаченим полум'ям, яке світиться, частота флуктуацій випромінювання може збігтися з частотою модуляції первинного випромінювання. У цьому випадку світлові перешкоди від полум'я можуть проходити через усю систему реєстрації, не відокремлюючись синхронним детектором. Це впливає на величину отриманого сигналу. Такі перешкоди можна виявити й усунути тільки шляхом зміни режиму горіння полум'я.

Поряд з описаними джерелами в атомно-абсорбційному методі використовують діодні лазери і безперервні джерела випромінювання.

Безперервне джерело складається з ксенонової дугової лампи високого тиску, що випромінює безперервний спектр. Таке джерело дозволяє гнучко вибирати необхідну резонансну лінію і найчастіше використовується у багатоелементній атомно-абсорбційній спектроскопії. Діодні лазери, певно, є ідеальними джерелами для атомно-абсорбційного метода, бо випромінюють дуже інтенсивні, вузькі лінії. Однак на сьогодні їхній діапазон обмежений довжиною хвилі 620 нм, що перешкоджає їхньому використанню.

2. Атомізатори:

- полум'я;
- електротермічні атомізатори;
- атомізація в холодних парах для ртуті.

Полум'я. У полум'ях різноманітного типу атомізація досягається нагріванням проби до 2000 – 3000°C. У цьому температурному інтервалі більш 90% атомів знаходяться у незбудженому стані. В атомній спектроскопії використовують полум'я горючих газів у суміші з окислювачами. На відміну від методу емісійної фотометрії полум'я пальник має довжину 5 – 10 см для збільшення довжини поглинаючого шару. У цьому випадку одержують ламінарне полум'я. Будова пальника і розпилюючої камери запобігає блокуванню щілини пальника солями при їхній високій концентрації. Для визначення елементів, що не утворюють тугоплавких оксидів (Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Sr, Mo, Cd, Cu й ін.), найчастіше використовують полум'я ацетилен-повітря. Для тугоплавких, важколетких металів та неметалів, що утворюють при атомізації тугоплавкі оксиди і інші сполуки (Al, Si, Ta, Ti, V, Zr, РЗЕ і ін.), використовують полум'я ацетилен-закис азоту. У ряді випадків використовується низькотемпературне полум'я пропан+бутан – повітря. Основні реакції в зоні горіння і температура полум'їв, що використовуються в атомно-абсорбційному методі, наведені в табл. 16.2.

Таблиця 16.2. Характеристики полум'їв

Горючий газ	Окислювач	Реакції в зоні горіння	Температура, °C
$C_3H_8 - C_4H_{10}$	O_2 повітря	$C_3H_8 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 3CO + 4H_2$ $C_4H_{10} + 2O_2 \rightarrow 4CO + 5H_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 + h\nu$ – хемілюмінесцентна реакція, що зумовлює синьо-фіолетовий колір вторинної реакційної зони полум'я	1700

C_2H_2	O_2 повітря	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow 2CO + H_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO + O_2 = 2CO_2 + h\nu$	2300
C_2H_2	N_2O	$C_2H_2 + 2N_2O \rightarrow 2CO + H_2 + 2N_2$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	2950

Поряд з цими основними процесами в різноманітних зонах полум'я протікає безліч фізичних і хімічних процесів, утворюється велика кількість нових сполук, молекул, радикалів. Так, після внесення розчину проби у полум'я у вигляді аерозолі за допомогою пневматичного розпилювача відбувається випаровування розчинника з утворенням твердих часток речовини, випаровування твердих часток з утворенням атомної пари, дисоціація молекул на атоми і асоціація різноманітних атомів у молекули, часткова іонізація атомів і рекомбінація іонів і т.д. У полум'ї присутні різноманітні частки (молекули, іони, радикали), що взаємодіють з вільними атомами визначуваного елемента. Так, у зоні внутрішнього конуса переважають радикали і молекули з відновною дією – $C_2^{\cdot}$, $CN^{\cdot}$, $CO^{\cdot}$, $CH^{\cdot}$, $H_2^{\cdot}$, $NH^{\cdot}$. У вторинній реакційній зоні, збагаченій киснем, переважають радикали з окислювальною дією – $CO^{\cdot}$, $O^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, $NO^{\cdot}$, $HSO^{\cdot}$. Для досягнення ефективної атомізації співвідношення горючого газу й окислювача можна міняти. Так, у відновному (такому, що світиться) полум'ї визначають Sn, Mo. Оптимальним вибирають також висоту аналітичної зони над рівнем пальника. Атомізація в полум'ї протікає або термічно внаслідок впливу високої температури, або за радикальним механізмом внаслідок взаємодії з вільними радикалами. Якщо визначуваний елемент утворює термостійкі оксиди, гідроксиди або карбіди, ступінь атомізації різко зменшується і, відповідно, зменшується атомно-абсорбційний сигнал. Тому елементи, що утворюють термостійкі оксиди і гідрооксиди (наприклад, Al, Mo та ін.), слід визначати у відновній зоні внутрішнього конуса. Елементи, що дають у полум'ї карбіди (Si, V, W та ін.), майже завжди утворюють і термостійкі оксиди. Сполуки цих елементів найкраще атомізуються у верхній половині внутрішнього конуса, що містить частинки з відновною дією. Такі елементи, як Cu, Ag, Zn, Mn, лужні метали не утворюють термостійких сполук у полум'ї. У принципі, їх можна було б визначати в будь-якій зоні, але більш прийнятною є вторинна реакційна зона, що має найкращу стабільність і, отже, вносить найменші шуми в атомно-абсорбційні виміри.

Як і в емісійній полуменевій фотометрії, проба розпорошується за допомогою пневматичного розпилювача в камеру, змішується з горючим газом і окислювачем, і ця гомогенна суміш подається у пальник. Швидкість засмоктування розчину проби звичайно складає 3 – 5 мл/хв. Подача проби проста і відтворювана – похибка складає біля 0,2%. Основний недолік таких розпилювальних систем – низька ефективність: тільки 3-10% проби досягають полум'я, а більш 90% не використовується і

йде у дренаж. Таким чином, чутливість полуменевого атомно-абсорбційного аналізу обмежена наступними чинниками:

- низькою ефективністю розпилення;
- стислим часом перебування атомів у реакційній зоні (кілька мілісекунд);
- побічними реакціями, що відбуваються в полум'ї;
- розбавленням атомних парів газами полум'я, що розширюються і можуть також давати власні смуги поглинання емісії (фонові шуми).

Чутливість визначення деяких елементів у полум'ї можна підвищити, якщо вводити пробу в полум'я в газоподібній формі. При такому способі введення проби в полум'я втрати у розпилюючій камері виключаються, це дозволяє підвищити атомно-абсорбційний сигнал не менше, ніж у 10 разів. Процес атомізації протікає повніше, бо відсутні порівняно повільні стадії десольватації і випаровування. Так як сама досліджувана проба рідко буває газом, визначуваний елемент зазвичай переводять у газ хімічним методом. Прикладом є гідридні системи, де визначуваний елемент переводиться у газоподібний гідрид дією сильних відновлювачів у кислому середовищі (найчастіше для цієї мети використовують тетрагідроборат натрію NaBH_4). Газоподібні гідриди виділяються інертним газом з реактора, змішуються в камері з горючим газом (найчастіше з воднем), і отримана гомогенна суміш подається в полум'я (рис. 16.10).

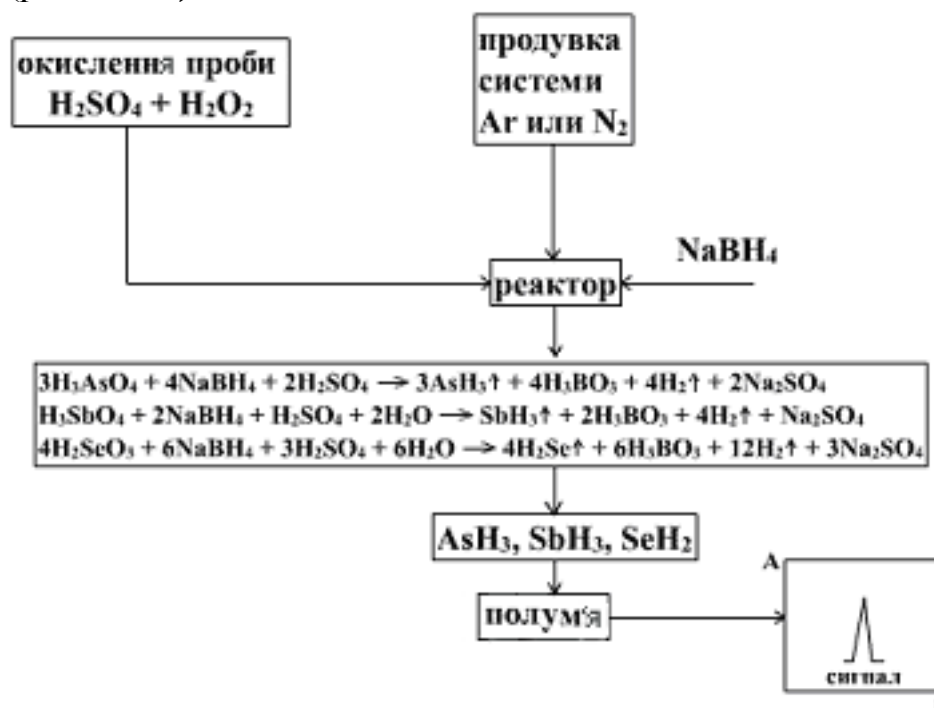


Рис. 16.10. Схема гідридної системи

Інколи замість дифузного повітряно-аргоноводневого полум'я з гідридною системою використовують полум'я закис азоту-ацетилен. Це

полум'я прозоре в області від 190 нм, що особливо важливо, бо резонансні лінії основних елементів, що визначаються за допомогою гідридних систем, лежать в короткохвильовій області спектру. Це елементи, що утворюють легколетучі гідриди, такі як арсен (193,7 нм), селен (196,0 нм), стибій (217,6 нм), вісмут (223,1 нм), телур (214,3 нм), олово (224,6 нм).

Запропоновано й інші прилади для переведення проби у газоподібний стан. Так, чутливість визначення Si збільшується на порядок, якщо він вводиться в полум'я у вигляді фториду SiF_4 . Бор також визначається зі значно більшою чутливістю, якщо він вводиться у полум'я у вигляді фториду BF_3 або у вигляді триметилового ефіру борної кислоти.

При введенні у полум'я газоподібної проби на виході атомно-абсорбційного спектрометра виникає пік, що зростає разом із прискоренням реакції утворення гідриду, після чого знову спадає по мірі вилучення з системи визначуваного елемента і завершення реакції. Площа під кривою сигналу пропорційна вмісту визначуваного елемента. Гідридні атомно-абсорбційні системи використовуються при визначенні Se у стічних водах (міжнародний стандарт ISO 9965), As у питній, поверхневих і ґрунтових водах (ISO 11969) і т.д.

Електротермічний атомізатор (графітову кювету) уперше запропонував Б.В. Львов. Замість полум'я, як вмістилища атомної пари, він запропонував використовувати невелику графітову трубку (*кювету*), що нагрівається електричним струмом (рис. 16.11).

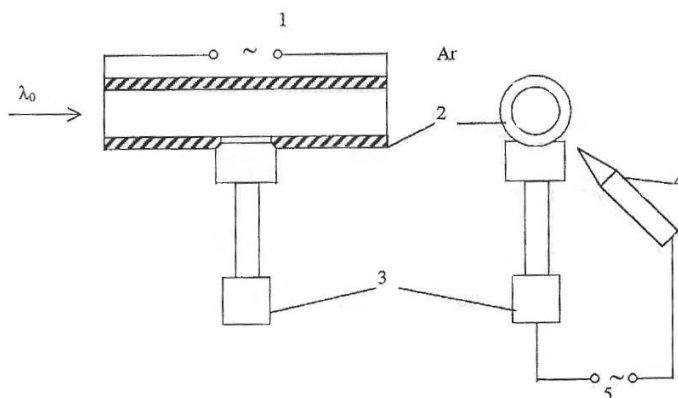


Рис. 16.11. Графітова кювета Львова: 1 і 5 – блоки живлення; 2 – графітова трубка; 3 – електрод із пробою; 4 – підставний графітовий електрод

Аналізовану пробу у вигляді невеликої крапельки розчину наносили на верхній торець графітового електроду 3 (рис. 16.10). Після висушування крапельки електрод установлювали в отвір нижньої частини графітової трубки 2. Розігрівали трубку до температури 2000-2500°C за допомогою

електричного струму від блоку живлення 1. Потім за допомогою іншого джерела живлення 5 створювали дуговий розряд змінного струму між електродом із пробю 3 і додатковим графітовим електродом 4, заточеним на конус. При запалюванні дугового розряду електрод із сухим залишком пробі швидко розігрівався, вся маса пробі імпульсно випаровувалася, і її пари надходили усередину нагрітої трубчастій печі, заповненої аргоном. Тобто графітова трубка була вмістилищем (кюветою) атомних парів.

Через простір трубчастій печі проходило світло від зондувального джерела резонансного випромінювання λ_0 (рис. 16.10), за допомогою якого відбувався вимір імпульсного сигналу атомного поглинання.

Графітова кювета відкрила новий етап у розвитку атомно-абсорбційної спектроскопії – досягнуті із цим атомізатором межі виявлення становили $10^{-12} - 10^{-15}$ г, що порівняно з межами виявлення активаційного та мас-спектрального методів.

Причини зниження межі виявлення:

1. Збільшення часу перебування атомів в аналітичній зоні з 10^{-4} секунд у полум'ї до 2-10 секунд.

2. Збільшення густини атомних парів, тому що відсутнє розведення атомних парів газами полум'я, які розширюються.

3. Відсутність полум'я, тобто шуму, тому світло від лампи легше відрізнити від фонового сигналу, це сприяє кращому співвідношенню сигнал/шум. Електротермічна атомізація, що використовує атомізатор у вигляді графітової трубчастій печі, значно зменшує фізичні і хімічні обмеження, пов'язані з процесом полуменевої атомізації. На відміну від атомізації в полум'ї весь дозований у графітовий атомізатор об'єм розчину зразка бере участь у формуванні аналітичного сигналу, і, отже, втрати фактично виключаються. У графітовій трубчастій печі випаровування пробі відбувається у квазізамкнутому об'ємі при її нагріванні електричним струмом. Атомна пара визначуваного елемента утримується в порожнині графітової печі протягом досить тривалого інтервалу часу (до 5 с) на відміну від короткого часу їхнього перебування в аналітичній зоні полум'я (10^{-4} с). Це виявляється у значному збільшенні чутливості визначення.

Іншою важливою перевагою електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії є малий видаток зразка для аналізу (5 – 100 мкл). Полуменеві засоби зазвичай вимагають 2 – 5 мл. Безумовно, атомно-абсорбційний аналіз з електротермічною атомізацією має й певні недоліки:

1. Електротермічна атомізація є аналітичною технікою одного вимірювання – фіксований обсяг зразка аналізується один раз на відміну від полуменевої атомізації, де зразок розпильнюється протягом тривалого

часу, за який може бути виконано кілька вимірювань. Це призводить до погіршення відтворюваності.

2. Більша густина атомних парів веде до збільшення неселективного (неатомного) поглинання. Перешкоди в цьому випадку, як правило, є більш значними, ніж у полум'ї. Тому при аналізі у графітовій печі, на відміну від більшості полуменевих аналізів, обов'язково вимагається корекція фону.

3. Час аналізу в декілька разів більший, ніж у полуменевій атомно-абсорбційній спектроскопії.

4. Тривалість одного визначення в 10 – 20 раз більше (1 – 4 хв.), ніж у полуменевому методі. Електротермічні методи мають вищу вартість одного елемент-визначення і вимагають більш високої кваліфікації оператора.

Електротермічні атомізатори, що використовуються в комерційних приладах, можна поділити на 2 типи:

- металеві;
- графітові.

До металевих атомізаторів належать вольфрамові спіральні атомізатори і графітові печі, футеровані фольгою різноманітних металів (тантал, лантан, цирконій та ін.). У більшості вітчизняних і зарубіжних комерційних приладів реалізовані графітові атомізатори – печі. Конструкції високотемпературних печей значно розрізняються, однак всі вони генерують вільні атоми аналіту таким чином, щоб могла бути виміряна абсорбційність. Зазвичай це досягається трьома кроками:

1. Сушка – стадія, на якій видаляється розчинник зі зразка.
2. Піроліз – стадія, на якій видаляються основні компоненти матриці, а аналіт переводиться у передатомізаційні сполуки.
3. Атомізація – стадія, на якій утворюються вільні атоми визначуваного елемента.

Сигнал поглинання, одержуваний на стадії атомізації, має форму різкого піка, висота (або площа) якого пов'язані з кількістю присутнього визначуваного елемента. При аналізі багатокомпонентних складних проб кількість стадій значно збільшується.

Принцип вибору температурно-часової програми нагрівання графітової печі ілюструє рис. 16.12.

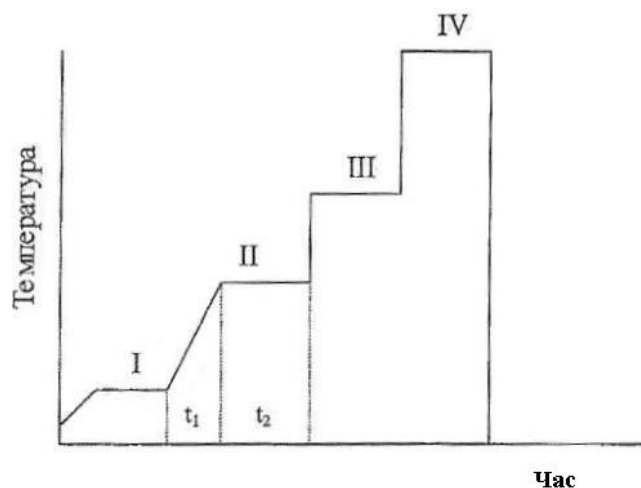


Рис. 16.12. Приклад звичайної температурно-часової програми нагрівання для циклу електротермічної атомізації, що включає наступні стадії: I – висушування проби, II – піроліз, III – атомізація, IV – очищення (час набору максимальної температури стадії – t_1 , час підтримки максимальної температури стадії – t_2)

Конструкція комерційного електротермічного атомізатора, який забезпечує технологічність аналітичних вимірів, була запропонована Массманом. У даній конструкції використовується тільки одна графітова трубка, що нагрівається за допомогою електрики (трубчаста піч). Для введення проби є дозувальний отвір у центрі трубчастої печі. Потім трубку нагрівають відповідно з заданою температурно-часовою програмою (рис. 16.12). Програма розробляється індивідуально для кожного визначуваного елемента та виду проб.

Проба в вигляді розчину або зависі, суспензії (так звана slurry-техніка) за допомогою автосамплера (автомата пробоподачі) або дозатора дозується на стінку трубки або на платформу, розташовану всередині графітової трубки з піролітичним покриттям довжиною 16-28 мм з зовнішнім діаметром 6 – 7,6 мм (рис. 16.13).

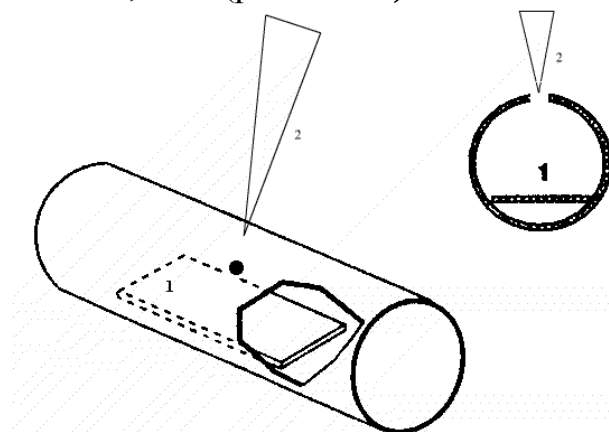


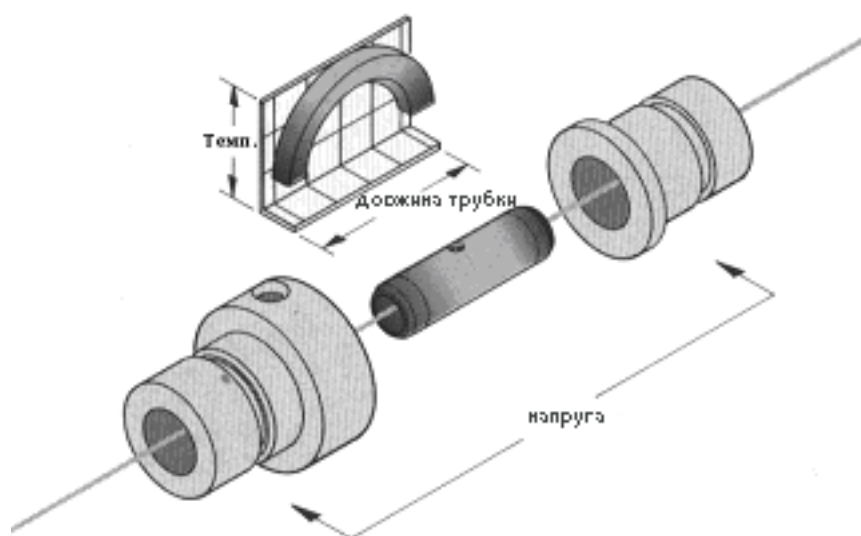
Рис. 16.13 – Графітова піч з платформою:
1 – платформа; 2 – наконечник дозатора.

Платформа, що являє собою графітове коритце, була запропонована Б.В. Львовим. Графітова трубка нагрівається при проходженні через неї сильного струму (до 400 А) при низькій напрузі. Інертний газ (зазвичай аргон або азот) протікає через графітові втулки, що утримують пічку, і захищає внутрішню і зовнішню поверхню трубки від швидкого окислення. Швидкість інертного газу у внутрішній порожнині пічки програмується.

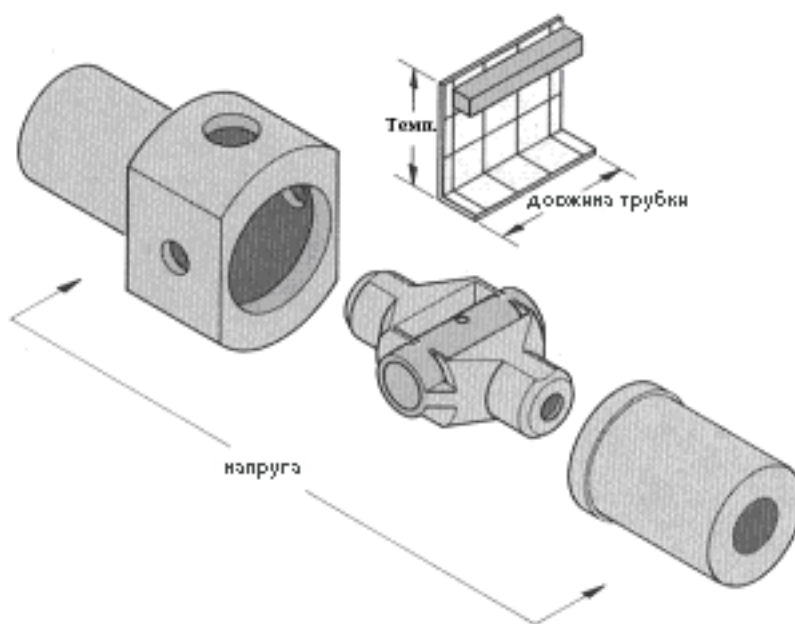
Піролітичне покриття, товщина якого біля 30 мкм, зменшує втрати аналіту внаслідок дифузії у пори графіту, запобігає окисленню і руйнуванню графіту внаслідок хімічної інертності, знижує ймовірність утворення карбідів, збільшує термін служби печі і аналітичну чутливість визначення. Дія платформи полягає в тому, щоб затримати випаровування зразка до тих пір, доки графітова трубка не нагріється до постійної температури, тобто до ізотермічних умов.

Подібні електротермічні прилади HGA (heated graphite atomizer) використовують не тільки в атомно-абсорбційному методі. Так, контрольований комп'ютером електротермічний атомізатор HGA-600MS повністю інтегрується з мас-спектрометром і дозволяє менше ніж за 1 хв. виконати визначення біля 70 елементів проби об'ємом 5 мкл. У графітовій печі аналізована проба висихає, підлягає піролізу і випаровується. Пари транспортуються інертним газом до мас-спектрометра з індуктивно-зв'язаною плазмою, для чого дозувальний отвір у графітовій печі перекривається. Стадія піролізу дозволяє частково відігнати матрицю і мінімізувати її вплив на умови утворення плазми.

Сучасні атомно-абсорбційні спектрометри обладнуються графітовими печами не з поздовжнім (рис. 16.14, а), а поперечним (рис. 16.14, б) розташуванням графітових трубок відносно втулок-утримувачів.



а



б

Рис. 16.14. Порівняння температурних профілів вздовж (а) і впоперек (б) розташованих графітових печей

Графітова трубка додатково обладнується графітовою платформою. Подібна конструкція атомізатора дозволяє виконати аналіз в умовах температурно-стабілізованої печі з платформою Львова (stable temperature platform furnace STPF) – в оптимальних умовах при атомно-абсорбційних вимірах соляних концентрованих розчинів. В умовах STPF матричний вплив практично не позначається на результатах вимірів, оптимальними є процеси утворення вільних атомів, відсутні також втрати аналіту і конденсація проби на холодних кінцях графітової трубки. Це дозволяє у багатьох випадках усунути хімічний вплив, що має місце у поздовжніх атомізаторах.

Атомізація способом *холодної пари* є найбільш успішною для визначення ртуті (один з найнебезпечніших і розповсюджених токсикантів) завдяки дуже низьким межам виявлення ($10^{-12} - 10^{-6}$ г), високій відтворюваності та точності результатів аналізу. Використання його ґрунтується на тому, що ртуть частково перебуває в атомарному виді навіть при кімнатній температурі.

Схема установки для визначення ртуті атомізацією у холодних парах представлена на рис. 16.15.

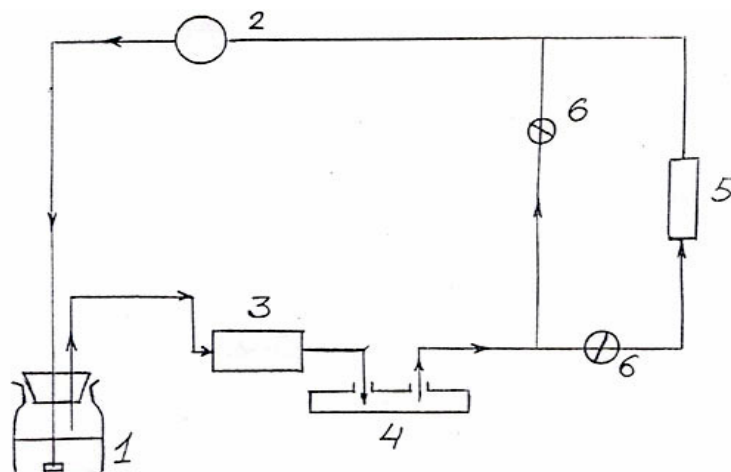
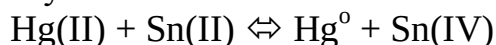


Рис. 16.15. Установка для визначення ртуті методом холодних парів із замкнутою системою комунікацій:

1 – реактор; 2 – насос; 3 – фільтр; 4 – кювета; 5 – поглинач; 6 – крани

Аналізовану пробу обробляють окислювачем (найчастіше азотною кислотою або перманганатом калію), що переводить ртуть у двовалентний стан. Надлишок окислювача відновлюють гідроксиламіном. Отриманий розчин, що містить іони Hg^{2+} , поміщають у реакційну посудину 1, у якій міститься кислий розчин хлориду двовалентного олова, що відновлює двовалентну ртуть до металу:



Компресор (2) транспортує пари ртуті через осушувач у скляну трубку (4) (кювету), через яку проходить світло від високочастотної лампи. На виході з кювети ртуть поглинається розчином сильного окислювача – перманганату калію (5).

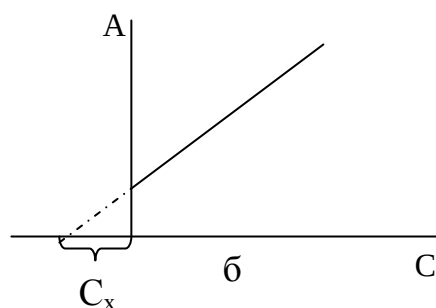
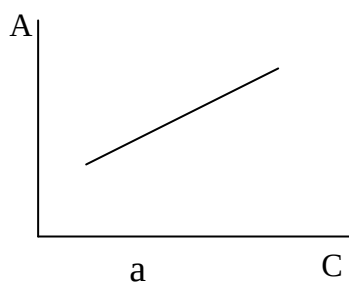
3. Монохроматори

В атомно-абсорбційному методі монохроматорами є дифракційні решітки.

4. Детектори

Детекторами служать фотоелектропомножувачі (ФЕП), які переводять світловий сигнал в електричний і підсилюють його.

Способи визначення концентрації – метод градувального графіка (а) і метод добавок (б):



Отже, узагальнюємо характерні особливості атомно-абсорбційного методу.

1. Висока специфічність і відсутність спектральних перешкод за рахунок накладення спектральних ліній.

2. Метод дозволяє визначати мікрокількості в основному елементів-металів, а також кремнію, фосфору, бору, миш'яку, селену, телуру.

3. Можливий аналіз мікрокількостей проб в електротермічних атомізаторах. У піч дозують для одного визначення спеціальним дозатором або з використанням автомата пробоподачі кілька мікролітрів аналізованого розчину.

4. Низькі межі виявлення. Електротермічна атомна абсорбція має більш низькі межі виявлення, ніж атомно-емісійний метод з індуктивно зв'язаною плазмою.

5. Слід зазначити й недолік цього методу – це метод послідовний, а не одночасний, як атомно-емісійна спектроскопія. Роботи по використанню суцільного джерела випромінювання в атомно-абсорбційній спектроскопії ведуться.

16.4. Атомно-флуоресцентний аналіз

Метод заснований на вимірі довжини хвилі і інтенсивності вторинного випромінювання атомів у вільному стані після їхнього фотонного збудження від стороннього світлового джерела.

При опроміненні атома ультрафіолетовим світлом атом поглинає енергію, переходить у збуджений стан, а потім повертається в основний стан і випромінює світло з довжиною хвилі, що відповідає резонансному переходу. При цьому, як і в атомно-абсорбційному методі, збуджуються електрони зовнішніх і незавершених внутрішніх орбіталей – оптичні електрони.

Блок-схема приладу атомно-флуоресцентного методу представлена на рис. 16.16.

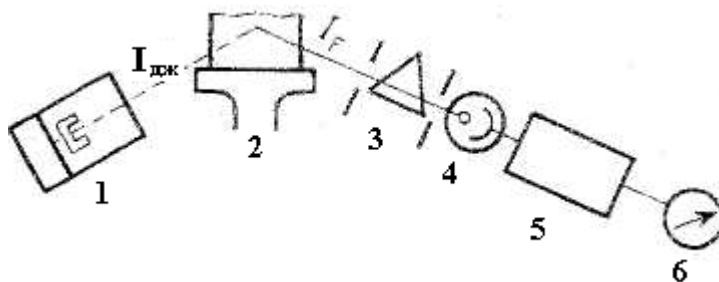


Рис. 16.16. Атомно-флуоресцентний спектрофотометр:

1 – джерело світла; 2 – атомізатор; 3 – монохроматор; 4 – детектор; 5 – підсилювач; 6 – відліковий пристрій

Принципова схема атомно-флуоресцентного спектрофотометра включає ті ж основні вузли, що і атомно-абсорбційний спектрофотометр, але реєстрацію флуоресценції роблять під прямим кутом до напрямку збуджуючого випромінювання.

Інтенсивність флуоресцентного випромінювання пропорційна концентрації C :

$$I_F = I_{\text{джер}} \cdot k \cdot C,$$

де $I_{\text{джер}}$ – інтенсивність випромінювання джерела при відповідній довжині хвилі; k – коефіцієнт пропорційності, характерний для даного елементу та даного переходу.

Чутливість атомно-флуоресцентного визначення залежить від інтенсивності збуджуючого випромінювання. З огляду на існуючі джерела збуджуючого світла, атомно-флуоресцентний метод дозволяє досягти більш низьких меж визначення, ніж атомно-абсорбційний, для Ag, Zn, Cd, Hg, Bi, Mn, Co і деяких інших елементів.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Складіть таблицю, що характеризує взаємодію електромагнітного випромінювання та речовини, за запропонованою формою:

Довжина хвилі	Назва діапазону випромінювання	Типи внутрішньоатомних або внутрішньомолекулярних взаємодій

2. Опишіть приготування градуювальних розчинів при атомно-абсорбційному визначенні елементів, використовуючи такі дані:

Визначуваний елемент	Масова концентрація елементу в стандартному розчині, г/дм ³	Діапазон робочих концентрацій, мг/дм ³
Fe	1,000	0,5-50
Cu	1,000	0,05-10
Ag	1,267	0,2-20
Sn	1,957	100-500
Cd	1,056	0,02-2
Ni	0,5000	0,1-10
Pb	1,500	0,2-10
Zn	1,100	0,05-2

3. Запишіть класифікацію емісійних та абсорбційних методів атомної спектроскопії за запропонованою формою:

Назва методу	Спосіб атомізації	Джерело випромінювання	Спосіб введення проби

4. Наведіть приклади використання атомної спектроскопії для визначення токсикантів та біогенних елементів в біорідинах.
5. В яких координатах будують градувальну залежність при кількісному фотоелектричному атомно-емісійному аналізі?
6. Вкажіть аналітичний сигнал, а також його якісні та кількісні параметри в атомно-емісійному методі аналізу.
7. Аналітичні можливості та метрологічні характеристики джерел збудження в атомно-емісійному аналізі.
8. Поясніть характер фізико-хімічних процесів, що відбуваються у кожному з блоків атомно-емісійного приладу.
9. Які фактори впливають на інтенсивність емісійної спектральної лінії?
10. Засоби реєстрації електромагнітного випромінювання.
11. Сформулюйте переваги і недоліки індуктивно-зв'язаної плазми, як джерела збудження, у порівнянні з електричними розрядами.
12. Переваги та обмеження приладів автоматів – квантометрів – при аналізі металів і сплавів.
13. Які елементи і в яких концентраціях визначають методом фотометрії полум'я?
14. Аналітичний сигнал в методі полуменевої фотометрії. Який параметр сигналу використовують для якісного аналізу і який для кількісного аналізу?
15. Полум'я як джерело збудження. Структура, склад, температура різних видів полум'я.
16. Як буде впливати іонізація атомів визначуваного елементу в полум'ї на чутливість визначення?
17. Як побудувати градувальний графік в методі полуменевої фотометрії?
18. На прикладі атому натрію розкажіть, що таке резонансні абсорбційні та емісійні лінії в спектрі.
19. Аналітичний сигнал атомно-абсорбційного методу, його якісні та кількісні характеристики.
20. Чому в блок-схемі атомно-абсорбційного приладу монохроматор розташовано після атомізатора?
21. Порівняйте аналітичні можливості і метрологічні характеристики різних способів атомізації в атомно-абсорбційному методі аналізу.
22. Які параметри характеризують поглинання електромагнітного випромінювання вільними атомами, їх зв'язок з концентрацією елементу в пробі?

23. Чому як джерело світла в атомній абсорбції використовують спеціальні газорозрядні лампи?
24. Причини збільшення чутливості атомно-абсорбційного визначення елементів в електротермічних атомізаторах у порівнянні з полумєневими.
25. Чи можливий речовинний аналіз ртуті в довкіллі за допомогою атомно-абсорбційного методу?
26. Як перевірити правильність результатів атомно-абсорбційного методу?

Розділ 17

МОЛЕКУЛЯРНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

17.1. Спектрофотометрія

Спектрофотометричний метод відноситься до *молекулярних абсорбційних* методів. Молекулярна абсорбційна спектроскопія заснована на поглинанні електромагнітного випромінювання речовинами. Залежно від енергії фотонів, що поглинаються, розрізняють абсорбційну спектроскопію у видимих, ультрафіолетових, інфрачервоних, мікрохвильових, рентгенівській областях. Спектроскопію у видимій і УФ-областях традиційно називають *спектрофотометрією*. Енергія фотонів у цих областях спектра достатня для переходів електронів у молекулі з одного енергетичного рівня на інший.

Молекули складаються із двох і більше атомів, з'єднаних між собою в певному порядку хімічними зв'язками, що утворюються при взаємодії зовнішніх електронів. При цьому атоми зближаються, але так, що їхні завершені оболонки не стикаються. Енергетична будова молекули складніше, ніж в атома. Поряд з рухом електронів відбувається коливальний рух самих атомів, вірніше їхніх ядер, і обертання молекули як цілого. Тому в будь-якому стаціонарному стані енергія молекули складається з *електронної, коливальної та обертальної енергій*:

$$E = E_{\text{ел}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{оберт.}}$$

Найбільший внесок у повну енергію вносить енергія електронів, найменший – енергія обертання молекули:

$$E_{\text{ел}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{оберт.}}$$

Обертання молекул проявляється у речовин лише в газоподібному стані, у конденсованих станах (рідкий і твердий) обертання утруднене.

Так само як і атом, молекула може існувати тільки в певних енергетичних станах, які називаються енергетичні рівні. Кожному електронному стану відповідають коливальні рівні, а кожному коливальному рівню – обертальні (рис. 17.1).

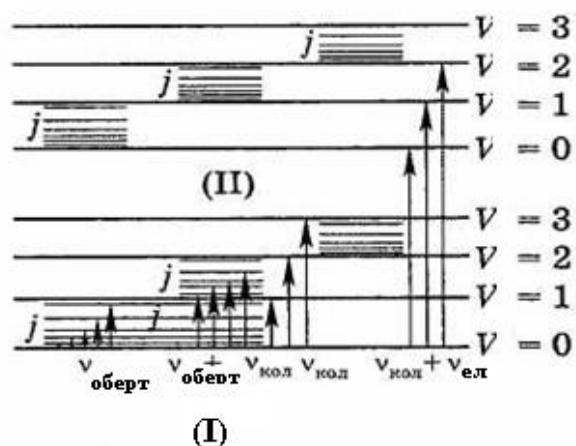


Рис. 17.1. Схема енергетичних рівнів молекули в основному (I) і першому збудженому (II) електронному станах

Основному електронному стану (I) відповідає система коливальних рівнів, що характеризується коливальними квантовими числами $v = 0, 1, 2, \dots$. Збуджений електронний стан (II) має систему коливальних рівнів із квантовими числами $v = 0, 1, 2, \dots$. У кожного коливального стану є система обертальних рівнів, енергія яких пропорційна обертовому квантовому числу j .

При звичайних умовах більшість молекул перебуває в основних електронних і основному коливальному станах. Переходи $\nu_{\text{оберт}}$ у цих умовах (рис. 17.1) характеризують чисто обертальні спектри, лінії яких з'являються в самій далекій довгохвильовій частині ІЧ-спектра в області мікрохвиль.

Чисто коливальні переходи $\nu_{\text{кол}}$ (рис. 17.1) відбуваються при незмінному електронному стані молекули. У випадку розріджених газів спостерігаються коливально-обертальні спектри молекул $\nu_{\text{кол}} + \nu_{\text{оберт}}$, що характеризують переходи між обертальними рівнями різних коливальних станів.

Електронні переходи є найбільш складними у зв'язку з накладенням коливальних, а за певних умов і обертальних переходів. Накладення великої кількості коливальних переходів часто приводить до істотного розширення смуг електронних спектрів.

Відповідно до положень методу молекулярних орбіталей електрони в молекулі можуть перебувати на зв'язуючих, не зв'язуючих і розрихлюючих орбіталях. Різні електронні переходи вимагають неоднакової енергії, тому смуги поглинання розташовуються при різних довжинах хвиль. Схема відносного розташування енергетичних рівнів, що відповідають різним молекулярним орбіталям, показана на рис. 17.2.

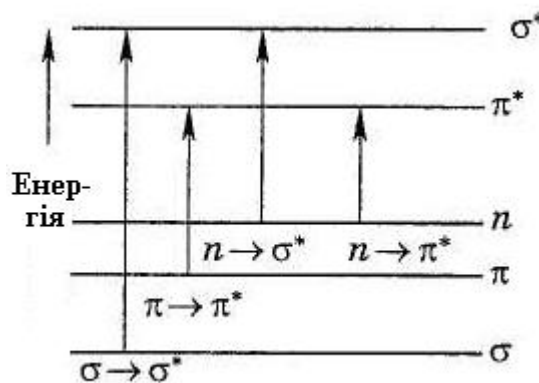


Рис. 17.2. Схема електронних рівнів і енергія можливих електронних переходів

Найбільшої енергії вимагає $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехід, пов'язаний зі збудженням внутрішніх електронів. Він відповідає поглинанню в далекій ультрафіолетовій області ($\lambda \leq 200$ нм). Такі переходи характерні, наприклад, для метану, етану та інших насичених вуглеводнів. Перехід $n \rightarrow \sigma^*$ зв'язаний уже з меншими витратами енергії. Смуги, викликані цим переходом, розташовані у звичайному (невакуумному) ультрафіолеті ($\lambda = 200 - 300$ нм). Ще менша енергія потрібна для переходу на розрихлюючі π^* -орбіталі. $n \rightarrow \pi^*$ і $\pi \rightarrow \pi^*$ переходи мають для аналітичної хімії найбільше значення. Переходи $n \rightarrow \pi^*$ і $\pi \rightarrow \pi^*$ зустрічаються в молекулах сполук зі супряженими зв'язками і молекулах ароматичних сполук. Цими ж переходами можна пояснити, наприклад, інтенсивне забарвлення іонів MnO_4^- , CrO_4^{2-} (перехід зі зв'язуючої орбіталі кисню).

Типи сполук, застосовуваних у спектрофотометричному аналізі:

1. *Одноріднолігандні комплекси з неорганічними лігандами:*

- роданідні і галогенідні комплекси (визначення Fe(III), Mo, W, Bi, Re, Co);
- аміакати (визначення Cu^{2+});
- комплекси металів з пероксидом водню (визначення Ti, V, Nb, Ta, Ce);
- гетерополікислоти (визначення P, Si, As, Nb, V, Ge).

2. *Одноріднолігандні хелатні комплекси:*

- сполуки металів з поліфенолами і оксикислотами (Fe^{3+} , Ti, Nb, Ta);
- сполуки металів з органічними барвниками типу алізарин (Al, PЗЕ, Zr, Hf);
- сполуки металів з органічними реактивами, що містять амінний азот (Hg, Al, Mg, Co);
- сполуки металів з органічними реагентами, що містять нітро- і нітрозогрупи (Co, Fe^{3+});

– сполуки металів з органічними реагентами, що містять тіонну- і тіольну групи (визначення Hg, Ag, Pb, Cd, Cu, Bi, Sn, Sb, Zn, As, Fe, Ni, Co).

3. *Різнолігандні і різнометальні комплекси.* До цієї групи віднесені також іонні асоціати, які близькі до неї, але відрізняються за природою хімічного зв'язку.

4. *Забарвлені сполуки, отримані при реакціях окислення – відновлення* (визначення Mn, Cr, Ni, As, Se, Te).

5. *Малорозчинні сполуки і сполуки адсорбційного характеру* (визначення NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Sb^{3+}).

6. *Органічні сполуки, одержувані при реакціях синтезу за участю неорганічних речовин* (визначення NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-).

7. *Аква-іони та інші прості сполуки, що володіють власним поглинанням* (визначення Fe^{3+} , Ni, Co, Cu, Cr, оксидів азоту і ін. за власним поглинанням).

8. *Кислотно-основні індикатори* (визначення pH).

Кількісно поглинання системою випромінювання описується законами Бугера – Ламберта – Бера і адитивності.

Основний закон світлопоглинання (закон Бугера - Ламберта - Бера)

Закон зв'язує зменшення інтенсивності світла, яке пройшло через шар речовини, що поглинає світло, з концентрацією речовини і товщиною шару.

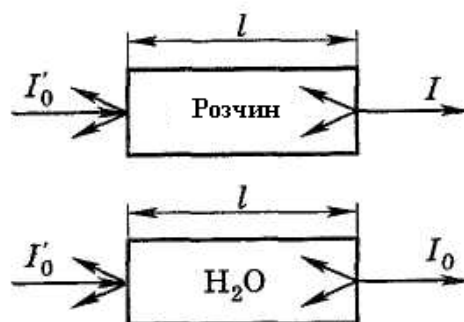


Рис. 17.3. Проходження світла через забарвлений розчин і розчинник

Щоб урахувати втрати світла на віддзеркалення й розсіювання, порівнюють інтенсивність світла, яке пройшло через досліджуваний розчин і розчинник (рис. 17.3).

Зменшення інтенсивності світла, що пройшло через розчин, характеризується **коефіцієнтом пропускання** (або просто **пропусканням**) T :

$$T = \frac{I}{I_0},$$

де I і I_0 – відповідно інтенсивності світла, що пройшло через розчин і розчинник.

Узятий зі зворотним знаком логарифм T називається **оптичною густиною** A :

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A$$

Зменшення інтенсивності світла при проходженні його через розчин підкоряється закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l c},$$

$$\text{або } \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon l c},$$

$$\text{або } A = \varepsilon l c,$$

де ε – молярний коефіцієнт поглинання; l – товщина шару розчину, що поглинає світло; c – концентрація розчину.

Якщо прийняти $l = 1$ см і $c = 1$ моль/л, тоді $A = \varepsilon$. Отже, молярний коефіцієнт поглинання дорівнює оптичній густині одномолярного розчину при товщині шару 1 см і характеризує *чутливість* визначення. Величини молярного коефіцієнта поглинання різних забарвлених сполук неоднакові.

Закон адитивності:

поглинання світла якою-небудь речовиною не залежить від присутності в розчині інших речовин. При наявності в розчині декількох забарвлених речовин кожна з них буде давати свій адитивний внесок в експериментально визначувану оптичну густину A :

$$A = A_1 + A_2 + \dots + A_k.$$

Обмеження і умови застосовності закону Бугера – Ламберта – Бера:

1. Закон справедливий для монохроматичного світла. Щоб підкреслити це обмеження, у вираз закону вводять індекси:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l c$$

2. Коефіцієнт ε залежить від показника заломлення середовища. Зміна показника заломлення у висококонцентрованих розчинах може стати причиною відхилень від основного закону світлопоглинання.

3. Температура при вимірах повинна залишатися постійною хоча б у межах декількох градусів.

4. Пучок світла повинен бути паралельним.

5. Прямолінійна залежність оптичної густини від концентрації дотримується тільки для систем, у яких центрами, що поглинають світло, є

частинки лише одного сорту. Наприклад, при розведенні розчину дихромату калію відбувається не просто зменшення концентрації іона дихромату, а протікають процеси хімічної взаємодії:



Замість дихромат-іонів у розчині з'являються гідрохромат- і хромат-іони. Тому що $\epsilon_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$ й $\epsilon_{\text{CrO}_4^{2-}}$ різні, залежність оптичної густини від загальної концентрації хрому в розчині не буде лінійною.

6. Інтенсивність розсіяного світла, виникаючого в оптичній системі приладу, повинна бути зведена до мінімуму за рахунок обмежень при зміні ширини щілини в різних ділянках спектра.

Спектрофотометр – це прилад для вимірювання пропускання або поглинання зразка як функції довжини хвилі електромагнітного випромінювання. Ключові компоненти спектрофотометра такі:

- джерело, що генерує широку смугу електромагнітного випромінювання;
- дисперсійний пристрій, що вибирає з широкої смуги випромінювання джерела особливу довжину хвилі (або, коректніше, смугу хвилі);
- зона зразка;
- один чи більше детекторів для вимірювання інтенсивності випромінювання.

Інші оптичні компоненти – лінзи та дзеркала – пропускають світло через прилад.

Апаратура для спектрофотометричного методу представлена на рис. 17.4.

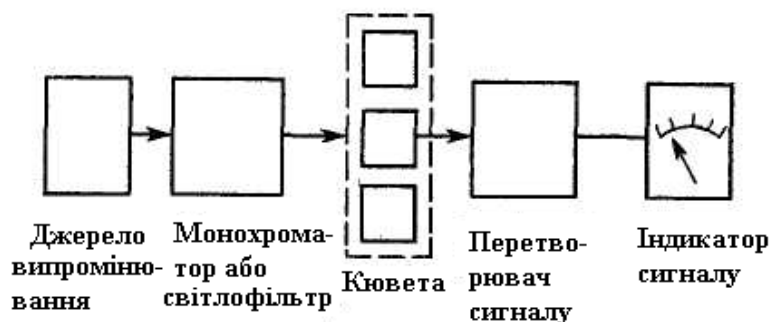


Рис. 17.4. Блок-схема приладу для спектрофотометричного методу аналізу

Наведені на рис.17.4 основні вузли та блоки типові і обов'язкові для приладів, використовуваних для виміру поглинання світла; залежно від досліджуваної області спектра використовують різні джерела, монохроматори і детектори. Матеріал, з якого виготовлені оптичні деталі,

не повинен поглинати випромінювання в досліджуваній області спектра, тобто повинен бути прозорим.

Джерела випромінювання

Джерелом є вольфрамова лампа накаливання. Вольфрамова спіраль, яка світиться, випромінює світло в широкому спектральному інтервалі 350 – 1000 нм. В УФ області інтенсивність лампи накаливання мала, тому тут застосовують водневі, дейтерієві, ксенонові лампи (рис. 17.5) Це газорозрядні трубки, що представляють собою балони із кварцу, заповнені газом під високим (кілька атмосфер) тиском. У результаті електророзряду молекули газу збуджуються (частково дисоціюють) і повертаються у початковий стан, випромінюючи безперервний спектр.

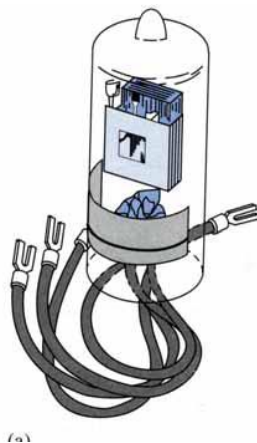


Рис.17.5. Дейтерієва лампа

Для калібрування спектрофотометрів і при визначенні однотипних органічних сполук, що поглинають в УФ-області, використовують ртутну лампу (кварцовий балон з парами ртуті). Збуджені атоми ртуті випромінюють лінійчатий спектр, у якому переважає випромінювання з $\lambda = 254, 302, 334$ нм.

Монохроматори

У *фотоелектроколориметрах* для виділення потрібної довжини хвилі з безперервного спектра джерела використовують світлофільтри, а в *спектрофотометрах* – призми та дифракційні решітки.

Кювети

УФ-видима спектроскопія застосовується головним чином для вимірювання рідин або розчинів. Цей спосіб простий і дозволяє проводити більш акуратний кількісний аналіз, ніж вимірювання у випадку твердих речовин. У цій методиці в кювету вміщують рідину або розчин. В ідеалі,

кювети повинні бути повністю прозорими при всіх довжинах хвиль, оскільки будь-яке поглинання за рахунок кювети зменшує ефективний лінійний динамічний діапазон для зразка.

Найдешевші кювети роблять з пластмаси, зазвичай з акрилу. Ці кювети не резистентні до всіх розчинників і сильно поглинають світло нижче 300 нм, що робить їх непридатними для вимірювання в цій області. Скляні кювети дещо дорожчі від пластикових, але більш стійкі у використанні (можуть використовуватися протягом декількох років). Скло сильно поглинає нижче 320 нм і тому непридатне для вимірювань у цій області. Сплавлені кварцеві кювети помірно прозорі до 210 нм. Найкращі кювети виготовляють із сплавленого синтетичного кремнезему високої чистоти, вони помірно прозорі до 190 нм.

Найчастіше використовують прямокутні кювети (рис. 17.6 а). Вони можуть мати товщину від 1 до 100 мм. Майже всі прямокутні кювети мають товщину 12,5 мм. Якщо об'єм зразка лімітований, часто використовують кювети з віконцем (рис. 17.6 б).

Коли об'єм зразка занадто лімітований, можна використати мікрокювети, які зменшують область знаходження зразка до малесенької ділянки (зазвичай 2х2,5 мм). Для вимірювання потрібно всього приблизно 60 мкл зразка (рис. 17.6. в). В спеціальних мікрокюветах можна виміряти об'єм зразка до 5 мкл. При автоматичному вимірюванні використовують проточні кювети (рис. 17.6 г). Вони бувають різних розмірів і геометричної форми.

При використанні кювет з віконцем і мікрокювет частина пучка світла блокується, вихід зменшується і чутливість вимірювання коливається. Втрата чутливості залежить від розміру віконця та від оптичної геометрії кювети.

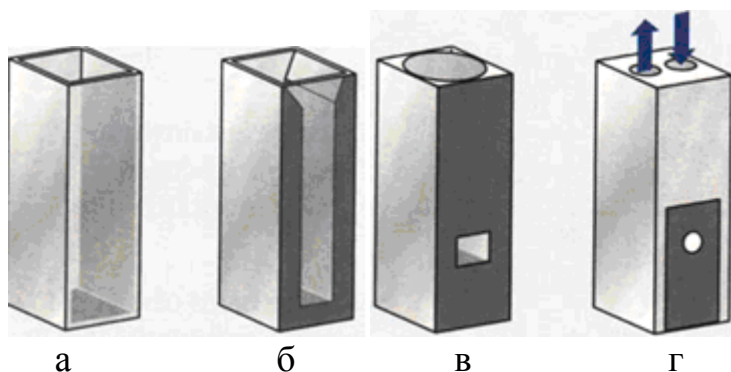


Рис. 17.6. Кювети для УФ-видимої спектроскопії

У спектрофотометрії вимірюють не абсолютне значення оптичної густини, а різницю оптичних густин досліджуваного розчину і розчину

порівняння, оптична густина якого прийнята за нуль. Кювету з досліджуваним розчином називають робочою, а з розчином порівняння – кюветою порівняння.

Детектори

Для прийому сигналу у видимій і Уф-областях застосовують сурм'яно-цезієвий (180 – 650 нм) і киснево-цезієвий (600 – 1100 нм) фотоелементи, а також фотоелектропомножувачі.

Помилки виміру світлопоглинання. При вимірі оптичної густини неминуча похибка. Найбільша відносна похибка спостерігається на початку і наприкінці шкали, тобто при дуже малих і дуже великих значеннях оптичної густини. На рис. 17.7 наведена залежність похибки фотометричного виміру концентрації від значення оптичної густини:

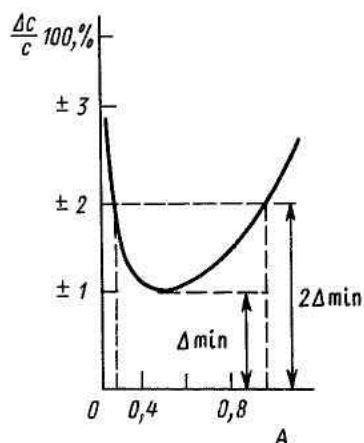


Рис. 17.7. Залежність відносної похибки від величини оптичної густини розчину

Видно, що існує оптимальне значення оптичної густини, при якому похибка мінімальна. Це значення $A_{\text{опт}} = 0,434$. Для виміру концентрації з похибкою, що не перевищує подвоєної мінімальної, потрібно проводити вимір A в інтервалі 0,1 – 1,0. Для зниження випадкової похибки виміру в області великих і малих значень A існують спеціальні прийоми, один з них – диференціальний метод аналізу.

Способи визначення концентрацій

1) Метод градуювального графіка.

Готують серію з 4 – 6 розчинів визначуваної речовини з відомою концентрацією, яка постійно збільшується, вимірюють оптичну густину цих розчинів при однакових умовах, будують графік залежності оптичної густини A від концентрації C .

2) Метод добавок.

Спочатку вимірюють оптичну густину A_x розчину з невідомою концентрацією (C_x), а потім до аналізованого розчину послідовно додають певні кількості розчину визначуваного компонента, вимірюють оптичну густину і будують градувальник графік (рис. 17.8).

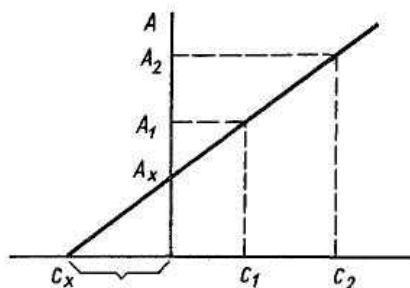


Рис. 17.8. Градувальник графік у методі добавок

Відрізок, що відсікається, є визначуваною концентрацією C_x . Важливо правильно вибрати кількість добавки. Похибка буде найменшою, якщо перша добавка близька до визначуваної кількості, а друга – в 2 рази більше першої. Такі добавки повинні забезпечити кут нахилу прямої, близький до 45° . Метод добавок дозволяє врахувати вплив інших компонентів та матриці на результати визначення.

3) Диференціальний метод.

У цьому методі в кювету порівняння поміщають не розчинник або холостий розчин, а розчин визначуваної речовини з відомою концентрацією. Настроювання приладу на нуль проводять за допомогою поглинаючих розчинів. Причому як розчин порівняння може бути обраний як перший розчин серії еталонів, так і кожний з них. В останньому випадку говорять про метод двосторонньої диференціальної спектрофотометрії. Наприклад, на рис. 17.9 представлений градувальний графік при визначенні великих кількостей перманганату калію, де вимір оптичної густини проводився відносно передостаннього розчину №5 градувальної серії:

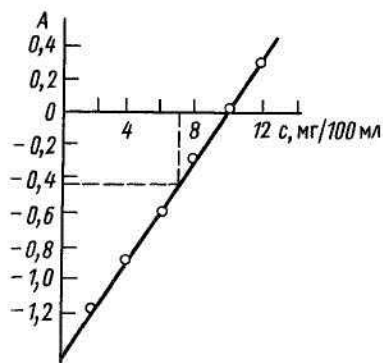


Рис. 17.9. Градувальний графік диференціальної фотометрії

Спектрофотометричний метод дозволяє провести аналіз суміші речовин, визначити число компонентів у суміші, дослідити склад комплексних сполук. Фотометричні методи розроблені для визначення практично всіх елементів. При моніторингу навколишнього середовища цим методом проводять визначення мікроелементів у ґрунтах, водах, живих організмах, рослинах. Визначення пігментів у сечі, крові (порфірін, урохром, уробілін) у клінічних лабораторіях проводять фотометричним методом. Жовчний пігмент білірубін вилучають спиртом і визначають фотометричним методом після обробки діазореактивом Ерліха (сульфанілова кислота). Вміст заліза в крові (гемоглобін) оцінюють фотометричним методом за інтенсивністю червоного забарвлення комплексу заліза з о-фенантроліном.

17.2. ІЧ-спектроскопія

Метод ІЧ-спектроскопії так само, як і спектрофотометрія, є молекулярним абсорбційним методом. Якщо молекула поглинає фотон з енергією менш 80 кДж/моль, то цієї енергії вистачає лише на зміну коливань атомів, але не на електронний перехід. Молекула переходить із одного коливального стану в інший, а відповідна спектральна лінія поглинання лежить в ІЧ-області. Необхідна умова коливального переходу – зміна дипольного моменту молекули при коливаннях атомів. Симетрична молекула, що не володіє дипольним моментом, не може поглинути ІЧ-випромінювання. Приклади таких молекул – двохатомні молекули з ковалентним зв'язком (H_2 , N_2 , галогени і т.д.). Коливальні переходи обов'язково супроводжуються обертальними, тому коливальна спектральна лінія перетворюється в смугу, що складається з безлічі ліній, а ІЧ-спектр являє собою набір смуг поглинання. Зазвичай ІЧ-спектр представляють у координатах «хвильове число у зворотних сантиметрах – пропускання T у відсотках» (рис. 17.10).

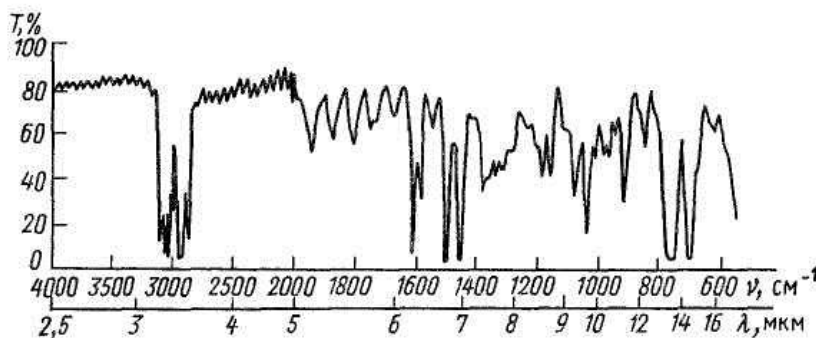


Рис.17.10. ІЧ-спектр

ІЧ-спектр речовини – неповторний і індивідуальний тільки для даної речовини. Спектри містять певні смуги, характерні для коливань певних атомів або груп атомів у молекулі. Частоти, що відповідають цим смугам, називають характеристичними. Різні молекули, що містять той самий зв'язок або ту ж саму атомну групу, будуть давати в ІЧ-спектрі смуги поглинання в області однієї й тієї ж характеристичної частоти. Наприклад, смуги в області спектра $3000 - 3600 \text{ см}^{-1}$ можуть бути приписані тільки О–Н або N–H зв'язкам. Відсутність смуг у цій області спектра свідчить про відсутність цих груп у речовині.

Невідому сполуку ідентифікують, порівнюючи її спектр зі спектрами відомих сполук, знятих у тих же умовах. ІЧ-спектри безлічі сполук зареєстровані і зібрані в спеціальних атласах.

Для роботи в ІЧ-області використовують ІЧ-спектрометри. В основі їхньої конструкції зазвичай лежить двопроточна схема (рис. 17.11).

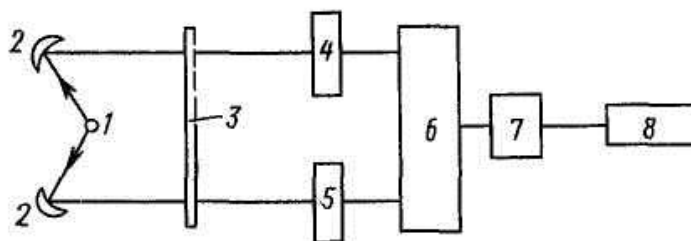


Рис. 17.11. ІЧ-спектрометр:

1 – джерело ІЧ-випромінювання; 2 – дзеркала; 3 – модулятор; 4 – вимірювальна кювета; 5 – кювета порівняння; 6 – монохроматор; 7 – детектор; 8 – індикатор

На відміну від спектрофотометрів для УФ- і видимої областей пробу поміщають перед монохроматором, що зменшує розсіяне випромінювання. В ІЧ-області не можна використовувати скляні і кварцові деталі і не можна працювати з водними розчинами, оскільки вода, скло і кварц поглинають ІЧ-випромінювання. Пробу розтирають із вазеліновим маслом або готують таблетки з KBr. Кювети та призми виготовляють із матеріалу, прозорого в ІЧ-області (LiF, NaCl, KBr). Зараз замість призм використовують решітчасті монохроматори завдяки їхній перевазі перед призмами (більш висока і рівномірна резольюційна здатність, механічна і хімічна стійкість, широкий робочий діапазон спектра).

Джерела випромінювання

В області 1–15 мкм застосовують штифт Нернста – стрижень із суміші оксидів РЗЕ (церій, цирконій, торій, ітрій). Для одержання ІЧ-випромінювання стрижень нагрівають до 1500°C . В області до 30 мкм використовують глобар – стрижень із карбіду кремнію, що нагрівається до 1300°C .

Монохроматори та кювети

Використовують призми з монокристалів NaCl, KBr, CsBr, а також дифракційні решітки. Для роботи з органічними розчинами використовують дві пластинки із хлориду натрію, закріплені в металевому кожусі. Для роботи з водними розчинами використовують пластини із хлориду срібла. Тверді сполуки розчиняють в органічному розчиннику, що не поглинає в досліджуваній області спектра (CCl_4 , CHCl_3 , CS_2). Якщо тверда проба не розчинна у звичайних розчинниках, її суспендують у вазеліні, нуйолі та інших маслах або змішують із порошком броміду калію і пресують у вигляді таблетки. Суспензію вводять у проміжок між пластинами із хлориду натрію, а таблетку поміщають прямо в кюветне відділення.

Детектори

Детектування сигналу в ІЧ-області засновано на виділенні теплоти при поверненні молекул із збудженого коливального стану в основний. Для цього теплову енергію перетворюють в електричний сигнал, частіше за допомогою термопари, болометра та термістора. У термопарах (термоелементах) застосовують термо-ЕРС, що виникає при зміні температури спаю між металами і сплавами (наприклад, мідь – константан, срібло – вісмут) під дією ІЧ-випромінювання. Принцип дії болометра заснований на зміні електроопору матеріалу при нагріванні.

Звичайна форма представлення спектра – залежність інтенсивності від частоти випромінювання. Однак спектр можна представити і як залежність інтенсивності від часу (Фур'є-перетворення). Тобто спектр реєструється в шкалі часу. В звичайних ІЧ-спектрометрах спектр реєструється послідовно. **Спектрометри з Фур'є-перетворенням** дозволяють одразу отримати всю інформацію про спектр у формі інтерферограми.

Застосування ІЧ-спектроскопії

ІЧ-спектроскопія залишається неперевершеним методом ідентифікації і дослідження будови органічних і деяких неорганічних сполук. За ІЧ-спектрами можна встановлювати склад різних сумішей органічних речовин. Так, метод широко застосовують при дослідженні органічних компонентів ґрунтів, з яких більшу частину становлять гумусові кислоти – азотовмісні оксикарбонові кислоти.

ІЧ-випромінювання підкоряється законам світлопоглинання, що можна використовувати для кількісного визначення речовин, зазвичай застосовують метод градуального графіка. При одержанні значення T , особливо для суміші речовин, часто користуються методом базисної лінії, оскільки фон в ІЧ-області може бути досить високим.

ІЧ-аналізатори широко використовуються для аналізу газів. Дві ідентичні газові кювети – вимірювальну і кювету порівняння –

опромінюють пульсуючими потоками ІЧ-випромінювання однакової інтенсивності. Пульсацію потоків здійснюють за допомогою механічного переривача, що обертається. Кювету порівняння заповнюють газом, який не поглинає в ІЧ-області (зазвичай азот). Пневматичний детектор складається із двох камер, розділених мембраною. Мембрана одночасно є одним з електродів конденсатора. Камери заповнюють чистим визначуваним газом, наприклад, СО. Пульсуюче випромінювання поглинається газом, який знаходиться в камерах. Це призводить до підвищення температури і, відповідно, періодичним коливанням мембрани. Якщо інтенсивності світлових потоків, що падають на обидві камери, різняться, мембрана зміщується відносно нейтрального положення. Це приводить до зміни ємності конденсатора, яке пропорційне величині поглинання. Приклади застосування бездисперсійних ІЧ-аналізаторів наведено в табл. 17.1.

Таблиця 17.1. Застосування бездисперсійних ІЧ-аналізаторів для визначення газів

Визначуваний газ	Довжина хвилі максимуму поглинання, мкм	Діапазон визначуваних концентрацій, %	Об'єкт аналізу, область застосування
СО	4,65	$1,2 \cdot 10^{-4} - 8,3$	Топкові, вихлопні гази
СО ₂	4,25	$8 \cdot 10^{-6} - 0,75$	Випробування засобів пожежегасіння
SO ₂	7,4	$1 \cdot 10^{-5} - 0,3$	Атмосферне повітря (екологічний моніторинг)
NH ₃	10,75	$2,2 \cdot 10^{-4} - 2,1$	Те ж саме

17.3. Люмінесцентний аналіз

Люмінесцентний метод аналізу заснований на вимірюванні інтенсивності світіння атомів, іонів, молекул і інших більш складних частинок при їхньому збудженні різними видами енергії, найчастіше квантами УФ- і видимого випромінювання.

Залежно від способу збудження частинок розрізняють:

<i>Спосіб збудження</i>	<i>Вид люмінесценції</i>
Електромагнітне випромінювання (УФ, видиме світло)	Фотолюмінесценція (флуоресценція та фосфоресценція)

Енергія хімічних реакцій	Хемілюмінесценція
Енергія хімічних реакцій, що протікають у живих організмах	Біоломінесценція
Рентгенівське випромінювання	Рентгенолюмінесценція
Електрична енергія	Електролюмінесценція

Молекула поглинає квант світла і переходить із основного стану S_0 у збуджений електронний стан S_1 (рис. 17.12).

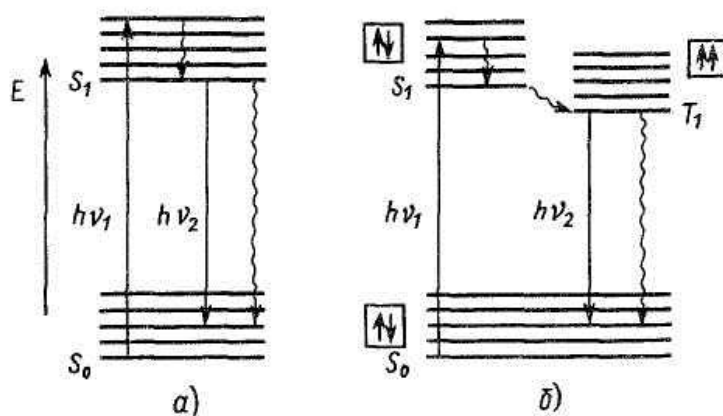


Рис. 17.12. Схема енергетичних переходів молекули, що ілюструє виникнення флуоресценції (а) і фосфоресценції (б)

При кімнатній температурі молекули перебувають в основному коливальному стані. Переходячи в збуджений стан, молекула попадає на один з його коливальних рівнів. Потім за 10^{-12} с відбувається перехід електрона на нижній коливальний підрівень збудженого стану (коротка хвиляста стрілка). Цей процес називають коливальною релаксацією. Повернення молекули з нижнього коливального стану S_1 у незбуджений стан S_0 може відбутися трьома шляхами:

1) втрата молекулою енергії у вигляді теплоти в результаті зіткнень із іншими частинками (довга хвиляста стрілка на малюнку а);

2) повернення молекули на будь-який коливальний підрівень основного стану з випромінюванням енергії у вигляді кванта світла без зміни спина електрона – **флуоресценція** (довга стрілка на малюнку а);

3) перехід молекули зі збудженого стану S_1 у метастабільний стан T_1 , а потім в основний S_0 або в результаті внутрішньої конверсії з виділенням теплоти (довга хвиляста стрілка на малюнку б), або з виділенням кванта світла – **фосфоресценція** (довга стрілка на малюнку б). Флуоресценція спостерігається набагато частіше фосфоресценції, особливо в рідких розчинах. Інтенсивна фосфоресценція спостерігається в органічних сполуках у замороженому або в склоподібному стані, коли дифузія мінімальна. Тобто різниця між флуоресцентною і фосфоресцентною

спектроскопією полягає у тривалості світіння частинок. Флуоресценція триває $10^{-9} - 10^{-7}$ секунд, фосфоресценція – від 10^{-3} до 10 секунд.

Розглянемо основні *закономірності молекулярної люмінесценції*.

1. *Незалежність спектрів люмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла.*

Залежність інтенсивності люмінесценції від довжини хвилі або частоти випромінювання називають спектром люмінесценції. Вид спектра не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла. Це зрозуміло, якщо згадати, що випромінювання завжди відбувається з нижчого коливального рівня першого збудженого стану (дивися рис. 17.11) незалежно від того, який квант поглинається молекулою і на який енергетичний рівень вона при цьому перейде.

У зв'язку з цією закономірністю виникає питання, наскільки ефективно збуджуюче світло перетворюється в речовині в люмінесценцію, адже частина поглиненої енергії при фотолюмінесценції витрачається на безвипромінювальні переходи. У зв'язку з цим енергія квантів, що випромінюються, ($h\nu_{lum}$) повинна бути менше енергії квантів, що поглинаються:

$$h\nu_{abs} > h\nu_{lum}.$$

Ефективність перетворення збуджуючої енергії в люмінесцентне випромінювання можна охарактеризувати енергетичним ($B_{ен}$) і квантовим ($B_{кв}$) виходами люмінесценції. **Енергетичний вихід** – це відношення випромінюваної енергії люмінесценції до енергії поглиненого світла; **квантовий вихід** – це відношення числа випромінюваних і поглинених квантів.

$$B_{ен} = \frac{E_{lum}}{E_{abs}} \quad B_{кв} = \frac{N_{lum}}{N_{abs}}$$

Залежність енергетичного виходу люмінесценції від довжини хвилі збуджуючого світла підкоряється **закону Вавілова**: енергетичний вихід люмінесценції зі збільшенням довжини хвилі збуджуючого світла спочатку зростає пропорційно довжині хвилі, потім залишається постійним, а після досягнення деякої граничної довжини хвилі різко падає.

Чим більше квантовий вихід люмінесценції, тим менша кількість люмінесціюючої речовини може бути виявлена по його світінню.

2. **Закон Стокса – Ломеля.**

Спектр випромінювання в цілому і його максимум завжди зміщені в порівнянні зі спектром поглинання і його максимумом у бік довгих хвиль (рис. 17.13). Втрата частини енергії квантів світла, що поглинаються, на безвипромінювальні процеси приводить до того, що квант, який випромінюється, має меншу енергію і, отже, більшу довжину хвилі, чим поглинений.

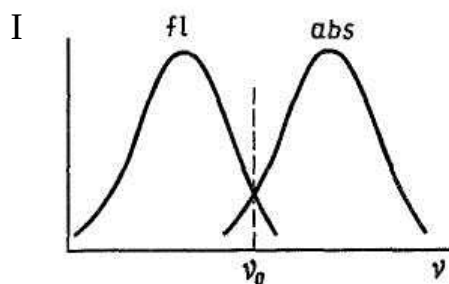


Рис. 17.13. Спектри поглинання (*abs*) і люмінесценції (*fl*), що ілюструють закон Стокса – Ломеля

3. **Правило дзеркальної симетрії В.Л. Левшина.**

Спектри поглинання і люмінесценції дзеркально симетричні відносно прямої, що проходить через точку перетинання перпендикулярно осі частот.

Спектри необхідно нормувати, тому що інтенсивність поглинання і випромінювання одержують у різних одиницях. Крім того, ця залежність дотримується в координатах I_{lum} (або I_{fl}) від частоти. Дзеркальна симетрія для ряду сполук (родамінові барвники) може виконуватися, якщо спектри зображувати в шкалі довжин хвиль.

Інтенсивність люмінесценції при постійності квантового виходу люмінесценції B_{kv} і інтенсивності збуджуючого випромінювання:

$$I_{lum} = kC,$$

де C – концентрація флуоресціюючої речовини.

При великій концентрації ця прямолінійна залежність може не виконуватися, спостерігається явище **гасіння люмінесценції**. Зменшення квантового виходу люмінесценції називають гасінням.

Причини гасіння:

- *концентраційне гасіння* внаслідок хімічних змін у системі. Наприклад, у результаті агрегації молекул можуть утворитися асоціати, які не володіють здатністю до люмінесценції або що мають інші змінені спектральні характеристики;

- *температурне гасіння*, що обумовлене збільшенням коливної енергії молекул і зростанням імовірності безвипромінювального переходу;

- *гасіння в присутності домішок*. Наприклад, залізо, нікель і кобальт значно пригнічують світіння кристалофосфорів ($CaSO_4$, CaS , SrS , ZnS , CdS і ін.) у концентрації $10^{-5} - 10^{-6} \%$. Їх називають люмінесцентними отрутами. Ефект, який спостерігається, дає можливість визначати залізо, нікель і кобальт з високою чутливістю. Люмінесценцію кристалофосфорів застосовують в аналітичній практиці як високочутливий і селективний метод визначення лантанідів, урану, деяких d-перехідних елементів.

Прилади для люмінесцентного аналізу називаються **флуориметри**. Схема флуориметра наведена на рис. 17.14.

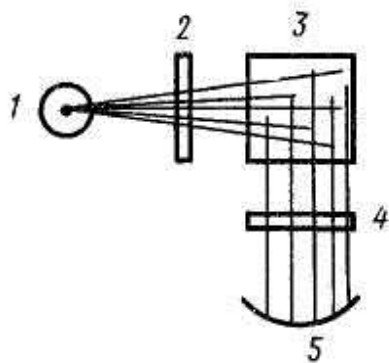


Рис. 17.14. Флуориметр:

1 – джерело (ртутно-кварцова лампа); 2 – первинний світлофільтр; 3 – кювети з пробою; 4 – вторинний світлофільтр; 5 – детектор (фотопомножувач)

Первинний світлофільтр пропускає випромінювання з довжинами хвиль збудження, вторинний світлофільтр пропускає люмінесцентне випромінювання і затримує збуджуюче та розсіяне випромінювання. Прилад для вимірювання люмінесценції відрізняється від абсорбційного спектрофотометра тим, що вимірювання здійснюється під кутом (зазвичай прямим) до променя світла, що падає. Високоякісний флуоресцентний спектрометр має два монохроматори. Це дозволяє незалежно реєструвати і спектр збудження, і спектр люмінесценції. Для реєстрації фосфоресценції додатково необхідний механічний або електронний переривач та прилад для охолодження проби до температури рідкого азоту, так як фосфоресценція спостерігається зазвичай лише при дуже низьких температурах.

Застосування люмінесценції

Метод використовують для виявлення і визначення багатьох неорганічних і органічних сполук. Іони деяких елементів у розчинах мають власну люмінесценцію (лантанойди Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; U(VI)).

Для аналітичних визначень неорганічних іонів використовують комплексні сполуки – 8-оксихінолінат алюмінію, комплекси алюмінію і берилію з поліоксипохідними флавонами, магнію з оксіазосполуками. Особливо інтенсивну флуоресценцію мають конденсовані поліароматичні системи, такі як в молекулах антрацену, флуоресцеїну, флуорену (екологічний моніторинг природних вод).

Великий клас люмінесцентних реагентів становлять родамінові барвники, які з металогалогенідними комплексами, наприклад, GaCl_4^- , InBr_4^- , утворюють флуоресціюючі асоціати.

Люмінесценція – один із самих чутливих методів аналізу, застосовується для визначення слідових кількостей елементів. Цей метод дозволяє визначати від 10 до 10^{-4} мкг/мл речовини.

Методи, засновані на власній люмінесценції речовин, винятково селективні на відміну від методів визначення елементів, що використовують органічні реагенти. Вибірковість люмінесцентного аналізу можна підвищити, варіюючи довжину хвилі збудження і реєстрації сигналу, час спостереження у фосфоресцентних методах, рН розчину, температуру і т.д.

Люмінесценція широко застосовується для визначення органічних речовин (вітаміни, ліки, наркотики). У неорганічному аналізі люмінесцентний аналіз використовують в основному для визначення рідкісноземельних елементів, а також малих кількостей домішок у напівпровідникових матеріалах.

Визначення озону у повітрі проводять з використанням хемілюмінесцентної реакції. *Хемілюмінесценція* спостерігається тоді, коли в ході хімічної реакції утворюється збуджена молекула, яка здатна люмінесцювати при переході до основного стану. Реагент – барвник родамін В, який іммобілізовано на поверхні силікагелю. Методика дозволяє визначати до 1 частини озону на мільярд.

17.4. Рентгеноспектральний метод аналізу і Оже-спектроскопія

При зіткненні електрона із твердою поверхнею може відбуватися збудження або іонізація атомів речовини, що піддається бомбардуванню. Відбувається вибивання електрона із внутрішніх К- або L-оболонки атомів (головні квантові числа відповідно $n=1$ і $n=2$). На місце, що звільнилося, переходить електрон з більш високого енергетичного рівня, що супроводжується характеристичним рентгенівським випромінюванням – Х-променями (рентгенівське випромінювання 10^{-4} – 100 нм, зазвичай 10^{-2} – 10 нм).

Окрім характеристичного в цьому процесі виникає рентгенівське випромінювання з безперервним спектром. Воно обумовлено перетворенням енергії гальмуючих електронів при зіткненні з мішенню в енергію випромінювання. Це випромінювання називають *гальмовим*. Таким чином, емісійний рентгенівський спектр – це безперервний фон, перекритий лініями характеристичного випромінювання. Характеристичне рентгенівське випромінювання спостерігається не тільки при бомбардуванні електронами, але також при опроміненні поверхні

електромагнітним випромінюванням великої енергії. Випромінювання безперервного спектра при цьому не відбувається, а характеристичний спектр, отриманий таким способом, називається **флуоресцентним**.

Внутрішньоатомний перехід електрона з верхнього енергетичного рівня на К- або L-рівень не завжди супроводжується характеристичним рентгівським випромінюванням. Можливий і безвипромінювальний перехід. При цьому відбувається перебудова електронної оболонки і один із зовнішніх електронів відривається від атома. Цей ефект відомий як **ефект Оже**, а електрони, що відриваються від атома, називають **оже-електронами**. Імовірність появи ефекту Оже в багатьох випадках дуже велика, а в легких елементів вона навіть більше, ніж імовірність рентгівського випромінювання, що викликає певні труднощі в рентгеноспектральному аналізі легких елементів.

Число ліній у рентгівському спектрі порівняно невелике. Відповідно до **закону Мозлі**, квадратний корінь із хвильового числа (або частоти ν) першої К-лінії пов'язаний з порядковим номером елемента в періодичній системі Z лінійною залежністю:

$$\sqrt{\nu} = K(Z - \sigma),$$

де σ – постійна екранування.

Інтенсивність ліній рентгівського спектра залежить від: а) інтенсивності джерела збудження; б) від числа випромінюючих атомів; в) від імовірності випромінювального переходу. Тому, як і в емісійній спектроскопії, використовують не абсолютну, а відносну інтенсивність двох спектральних ліній. Пряма пропорційність між інтенсивністю лінії і концентрацією елемента в пробі спостерігається досить часто.

Ослаблення рентгівського випромінювання при проходженні через пробу підкоряється закону світлопоглинання:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\mu \rho l},$$

де I_0 і I – інтенсивність падаючого і такого, що пройшло через пробу, рентгівського випромінювання відповідно; μ – масовий коефіцієнт поглинання; ρ – густина речовини; l – товщина шару.

Конструкції приладів, використовуваних у рентгеноспектральних методах аналізу, включають наступні основні вузли: джерело збудження (рентгівська трубка); диспергуючий елемент (кристали-аналізатори); приймач випромінювання (іонізаційні, сцинтиляційні лічильники, фотоелектропомножувачі ФЕП).

Кристали-аналізатори є своєрідними дифракційними решітками. Дифракція рентгівських променів у кристалі відбувається відповідно до **закону Вульфа – Брега**:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta,$$

де n – ціле число, що показує порядок спектра (зазвичай обмежуються розглядом спектрів першого порядку); d – найкоротша

відстань між сусідніми площинами кристала; θ – кут падіння паралельного пучка рентгенівського випромінювання на площину кристала (його називають кутом ковзання).

Від площини кристала під кутом θ буде відбиватися випромінювання з довжиною хвилі λ , що задовольняє умові Вульфа-Брега. Випромінювання, що не задовольняє цій умові, розсіюється і частково поглинається кристалом. Таким чином, залежно від кута ковзання даний кристал буде відбивати промені з різною довжиною хвилі, що задовольняє цій умові. Кут ковзання змінюють поворотом площини кристала-аналізатора.

Ця ж формула є основою рентгеноструктурного і якісного рентгеноспектрального аналізу. Якщо відомо довжину хвилі падаючого випромінювання, то можна знайти постійну решітки d , що використовується в рентгеноструктурному аналізі. Якщо відомо d , то розраховують довжину хвилі λ і проводять якісний і кількісний рентгеноспектральний аналіз.

Кристали-аналізатори:

кварц, слюда, флюорит CaF_2 , кальцит CaCO_3 , кам'яна сіль NaCl .

Приймачі випромінювання

Параметри рентгеноспектральних приладів багато в чому визначаються рентгенівськими детекторами. У рентгеноспектральному аналізі зазвичай застосовують детектори, середня амплітуда імпульсів на виході яких пропорційна енергії поглиненого фотона. До цих детекторів відносяться в першу чергу сцинтиляційні (сцинтилятори NaI , ZnS , антрацен), газові пропорційні та напівпровідникові лічильники. Детектори, не чутливі до енергії квантів (гейгеровські лічильники, струмові іонізаційні камери, фотоплівки й ін.), у сучасній апаратурі практично не використовуються, тому що відсутність енергетичного розрішення приводить до істотного погіршення параметрів спектрометра в цілому.

Рентгенівські спектри малочутливі до хімічного оточення елемента і практично не залежать від того, у вигляді якої сполуки перебуває аналізований елемент у пробі. Метод дозволяє проводити аналіз зразка без його руйнування. Для проведення кількісного рентгеноспектрального аналізу частіше використовується вторинне (флуоресцентне) випромінювання (відсутній фон безперервного рентгенівського спектра). Рентгенофлуоресцентним методом аналізують головним чином тверді зразки – порошкоподібні, склоподібні, металеві. Існує принципова можливість визначати 83 елементи від фтору ($Z = 9$) до урану ($Z = 92$). Однак визначення легких елементів викликає труднощі, оскільки для елементів з малими порядковими номерами вихід флуоресценції малий. Крім того, випромінювання легких елементів лежить у довгохвильовий

області. Таке випромінювання характеризується малою проникною здатністю (лише біля 1 мкм), тому інтенсивність випромінювання, що реєструється, мала. Навіть натрій ($Z = 11$) можна визначати лише на окремих типах приладів.

У методах внутрішнього стандарту порівнюється інтенсивність ліній визначуваного елемента з лінією стандартного, спеціально введенного в пробу елемента в точно відомій кількості. Зручним стандартним елементом є сусідній з визначуваним елемент періодичної системи. Відносна інтенсивність ліній значно менше залежить від складу проби, умов одержання і реєстрації спектрів. Відношення інтенсивності ліній визначуваного елемента і елемента-стандарту передбачається пропорційним їх концентрації:

$$\frac{I_x}{I_{cm}} = k \frac{C_x}{C_{cm}},$$

де I_x і I_{cm} інтенсивності ліній визначуваного й стандартного елементів; C_x і C_{cm} – їх концентрації.

Через неможливість точного обліку всіх факторів коефіцієнт k визначається емпірично за інтенсивністю ліній стандартних зразків. Це рівняння є також основою градувального графіка. В аналізі по методу зовнішнього стандарту інтенсивність лінії визначуваного елемента порівнюється з інтенсивністю цієї лінії в спектрах стандартних зразків з відомим вмістом.

Рентгеноспектральні методи аналізу застосовують у геології, гірничій промисловості, металургії для визначення складу мінералів, руд, гірських порід і продуктів їх переробки – шлаків, концентратів. Широко використовуються ці методи для аналізу кераміки, скла, пластмас, абразивів, каталізаторів. В екологічному моніторингу цим методом визначають вміст різних елементів в аерозолях, ґрунтах, воді, рослинних і тваринних тканинах. За допомогою спектрометричної апаратури РІФМА (рентгенівський ізотопний флуоресцентний метод аналізу), встановленої на «Місяцеході-1», був визначений вміст основних породоутворюючих елементів безпосередньо на поверхні Місяця. Метод використовують для визначення великих вмістів компонентів досліджуваного зразка (десятки відсотків) і домішок ($10^{-2} - 10^{-3}\%$). Середня квадратична похибка методу становить 2 – 5%, при сприятливих умовах вона знижується до $\pm 0,5\%$.

Оже-спектроскопія – це метод вивчення хімічного складу поверхневих шарів твердих тіл, заснований на емісії оже-електронів. Як було відзначено вище, при опроміненні атомів досліджуваної речовини первинними електронами, іонами або рентгенівським випромінюванням з енергією E_0 відбувається збудження електрона однієї із внутрішніх оболонок X (наприклад, K -оболонки атома). Енергія зв'язку цього електрона $E_x < E_0$. На вакансію, що утворилася, переходить електрон з енергією зв'язку E_y з більш віддаленої від ядра оболонки Y (наприклад, L -

оболонки). Надлишок енергії ($E_x - E_y$) може привести до емісії оже-електрона однієї із зовнішніх оболонок (з енергією зв'язку $E_w = E_x - E_y$). Імовірність емісії оже-електронів зменшується при збільшенні E_0 і атомного номера визначуваного елемента Z . Якщо $3 \leq Z \leq 14$, для хімічного аналізу використовують переходи типу KLL, а при $14 \leq Z \leq 38$ – типу LMM.

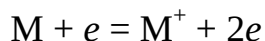
Кінетичну енергію оже-електронів $E_{\text{кін}}$ вимірюють за допомогою електронних спектрометрів. У приладі підтримується вакуум $10^{-7} - 10^{-8}$ Па. Для локального аналізу застосовують растровий оже-мікросонд із розрішенням по поверхні 50 – 200 нм. Реєструють функцію розподілу оже-електронів по енергіях $N(E_{\text{кін}})$ або її похідну.

Кінетична енергія оже-електронів для даного атома визначається рівнянням $E_{\text{кін}} \approx E_x - E_y - E_w$ і становить 30 – 2000 еВ. Значення енергії зв'язку електронів табульовані, що дозволяє проводити якісний аналіз. Концентрацію елементів визначають за інтенсивністю відповідних піків оже-спектра.

Методи оже-спектроскопії застосовують для аналізу без руйнування поверхневих шарів твердого тіла товщиною 0,4 – 2,5 нм. Відносні і абсолютні межі виявлення становлять відповідно $10^{-1} - 10^{-3}\%$ і $10^{-12} - 10^{-16}$ г. Відносне стандартне відхилення при кількісних визначеннях $\geq 0,2$. Оже-спектроскопію використовують для вивчення розподілу легких елементів по поверхні і глибині зразка (у сполученні з катодним розпиленням), встановлення характеру хімічних зв'язків, дослідження зонної структури речовини, виміру товщини плівок.

17.5. Мас-спектрометрія

Мас-спектральний аналіз заснований на здатності газоподібних іонів розділятися в магнітному полі залежно від відношення m/e , де m – маса, e – заряд іона. Іонізація молекул у газі відбувається під дією потоку електронів. Найбільш імовірними є процеси утворення однозарядних позитивних іонів:



Утворення двох- і більше високозаряджених іонів, а також захоплення електрона з утворенням негативних іонів є менш імовірними процесами. За величиною m/e визначають масове число іона, а за інтенсивністю відповідного сигналу судять про концентрацію іонів. Принципова схема мас-спектрометра наведена на рис. 17.15:

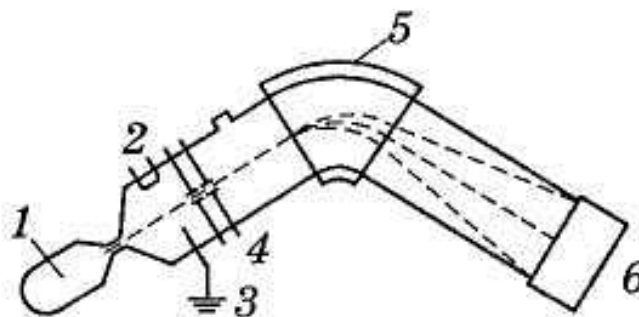


Рис. 17.15. Принципова схема мас-спектрометра:

1 – газоподібна проба; 2 – катод; 3 – анод; 4 – прискорювальні пластинки; 5 – магнітне поле; 6 – детектор

У камері аналізована речовина переводиться в газоподібний стан при тиску $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. Режим роботи камери встановлюється залежно від того, важко- або легколеткі сполуки входять до складу аналізованого зразка. При аналізі газоподібних проб стадія випаровування, природно, відпадає. Рідкі або тверді зразки нагрівають до температур приблизно 500°C в умовах вакууму ($\sim 10^{-4}$ Па). Пробу випаровують в спеціальній камері, звідки пари у вигляді молекулярного пучка надходять через отвір в іонізатор. Існує ще один спосіб вводу проби – аналізована речовина надходить до мас-спектрометру в ході хроматографічного розділення. Сполучення мас-спектрометрії з хроматографією вже давно використовують в газовій хроматографії, а в останній час – і в рідинній (**метод хромато-мас-спектрометрії**). Далі молекулярний пучок іонізується. Для іонізації використовують потоки швидких частинок – електронів, іонів, атомів, фотонів, а також теплову або електричну енергію. Нерідко для аналізу твердих проб застосовуються і джерела з поверхневою іонізацією, у яких процеси випаровування та іонізації не розділені. На виході з іонізатора проба знаходиться головним чином у вигляді позитивно заряджених іонів.

Утворені позитивно заряджені іони проходять через прискорювальні пластини, здобувають енергію і їхня швидкість зростає. Після прискорення в електричному полі іони під прямим кутом перетинають магнітне поле напруженістю H . Прискорений іон у магнітному полі рухається по колу, яке має радіус r :

$$r = \frac{1}{H} \sqrt{2V \frac{m}{e}},$$

де H – напруженість магнітного поля; V – відцентрова швидкість; m/e – відносна маса іона.

Оскільки відносна маса іонів різна, то іони в потоці розділяються – кожний рухається за своїм радіусом. Іони, що описують дугу радіуса r ,

попадають у детектор. Це може бути фотопластинка, на якій пучок іонів викликає почорніння, пропорційне їх кількості. В електричних детекторах іонний струм вимірюється електрометром, електронним помножувачем (його діоди покриті шаром Cu/Be) або іншим аналогічним пристроєм. Крім того, використовують і фарадеївські детектори. Це високоомний ($10^9 - 10^{11}$ Ом) опір. Потік іонів, який попадає на такий детектор, створює різницю потенціалів, яка є пропорційною силі іонного струму. Радіус r зазвичай не змінюється, він задається конструкцією приладу і залишається постійним для всіх іонів. Змінюючи H при постійному V або змінюючи V при постійному H , можна направляти на детектор іони з різною величиною m/e . Мас-спектр представляють залежністю у вигляді спектрограми або таблиці, що містить величини m/e і відповідні їм інтенсивності.

Більш надійні і компактні, ніж прилади з магнітними аналізаторами, є прилади з квадрупольними мас-аналізаторами (**квадрупольні мас-спектрометри**). Іони прискорюються під дією постійної напруги 5 – 15 В і спрямовуються у простір між чотирма паралельними електродами (металеві стрижні розміром приблизно 0,6 x 15 см). Одна пара розташованих по діагоналі електродів заряджена позитивно, друга – негативно. Окрім постійної напруги на електроди накладають також високочастотну перемінну напругу. Для однієї пари електродів перемінна напруга зміщена за фазою на 180° по відношенню до другої. Сумісна дія постійного і перемінного електричного поля викликає відхилення траєкторій іонів від початкового напрямку. При проходженні потоку іонів в каналі аналізатора напругу підбирають таким чином, щоб увесь шлях між електродами пройшли тільки іони з певним значенням масового числа.

Якісний аналіз проводять по положенню лінії на фотопластинці. Це положення можна зафіксувати, вимірюючи відстань між лініями з відомою відносною масою і аналізованою лінією. Мас-спектри багатьох речовин добре вивчені і складені спеціальні атласи.

Кількісний аналіз у мас-спектрометрії проводять за струмом, що фіксується детектором. Пік іонного струму пропорційний вмісту компонента C або його парціальному тиску P :

$$I = kC = \chi P,$$

де k , χ – коефіцієнти пропорційності.

Мас-спектрометричний метод застосовують для аналізу твердих, рідких і газоподібних проб. Це багатоелементний метод аналізу. Значне поширення він одержав в органічній хімії для аналізу багатьох класів сполук, у нафтохімії для аналізу складних багатокомпонентних сумішей вуглеводнів, у технології неорганічних речовин, в аналізі напівпровідників і т.д. Метод дає можливість визначати гази в металах (після вакуумного плавлення). Великі перспективи відкриває метод, що поєднує хроматографічне розділення і мас-спектрометричне визначення отриманих продуктів. Мас-спектрометрія застосовується також для встановлення

будови молекул, визначення термодинамічних характеристик газоподібних речовин. Метод застосовний для визначення майже всіх елементів періодичної системи із середньою межею виявлення $10^{-3} - 10^{-4}\%$, а при сприятливих умовах і до $10^{-7}\%$ при використанні малих наважок (1 мг і менше). Похибка методу 5 – 10%.



1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Химия, 1990. – Кн. 1. – С. 292-368; Кн. 2. – С. 756-769, 778-785.
2. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2-х частях. – М.: Высшая школа, 1982. – Ч. 2. – С. 151-153, 172-183, 211-217.
3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 2. – С. 303-370.
4. Основы аналитической химии. В 2-х книгах/ Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. – Кн. 2. – С. 273-328, 360-372.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х книгах. – М.: Дрофа, 2002. – Кн. 2. – С. 50-92, 98-127.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. До якої групи методів відноситься спектрофотометричний метод? В чому полягає суть даної групи методів?
2. Типи сполук, які використовуються в спектрофотометричному методі аналізу.
3. Основний закон світлопоглинання (закон Бугера – Ламберта – Бера). Суть закону, його математичне описання і характеристика величин, що входять до нього.
4. В чому полягає зміст закону адитивності?
5. Назвіть обмеження та умови застосування закону Бугера – Ламберта – Бера.
6. Намалюйте блок-схему приладу для спектрофотометричного методу аналізу. Опишіть основні блоки приладу.
7. Похибки вимірювання світлопоглинання. В яких випадках спостерігається найбільша відносна похибка?
8. Як визначають концентрацію досліджуваних речовин в розчинах в спектрофотометричному методі аналізу?

9. В чому особливість диференціального методу вимірювання концентрації?

10. Можливості спектрофотометричного методу і його використання в аналізі різних об'єктів, моніторингу довкілля, біохімічних дослідженнях.

11. Який процес лежить в основі методу ІЧ-спектроскопії?

12. Особливості виникнення аналітичного сигналу в ІЧ-спектроскопії. Який параметр використовують для представлення ІЧ-спектрів?

13. Як проводять ідентифікацію невідомих сполук методом ІЧ-спектроскопії? На чому базується кількісний аналіз цим методом?

14. Блок-схема ІЧ-спектрометра. Назвіть основні блоки приладу і опишіть їх.

15. Які відмінності підготовки проб і техніки роботи в ІЧ-спектроскопії?

16. Для вирішення яких аналітичних завдань використовують метод ІЧ-спектроскопії?

17. На чому ґрунтується люмінесцентний метод аналізу? Які існують види люмінесценції?

18. Поясніть причину виникнення аналітичного сигналу в люмінесцентному методі.

19. Основні закономірності молекулярної люмінесценції: закон Вавілова, закон Стокса – Ломеля, правило дзеркальної симетрії В.Л. Левшина.

20. Поясніть термін «гасіння люмінесценції». Перелічіть причини гасіння аналітичного сигналу в люмінесцентному методі.

21. За допомогою яких приладів виконують люмінесцентний аналіз? Наведіть схему цього приладу.

22. Використання люмінесцентного методу.

23. Умови виникнення аналітичного сигналу в рентгеноспектральному методі аналізу.

24. Яка відмінність між емісійним рентгенівським та флуоресцентним спектрами?

25. Що таке ефект Оже і оже-електрони?

26. Закон Мозлі.

27. Від чого залежить інтенсивність ліній рентгенівського спектра? Яким законом описується ослаблення рентгенівського випромінювання?

28. Основні вузли приладів, які використовуються в рентгеноспектральних методах аналізу.

29. Кристали-аналізатори, їх властивості. Закон Вульфа-Брега.

30. Основа рентгеноструктурного та якісного рентгеноспектрального аналізу.

31. Опишіть методи внутрішнього та зовнішнього стандарту в кількісному рентгеноспектральному аналізі.

32. Области використання рентгеноспектрального методу аналізу.
33. На чому ґрунтується метод оже-спектроскопії?
34. Як вимірюється кінетична енергія оже-електронів?
35. Особливості використання методів оже-спектроскопії в аналізі.
36. Яку властивість повинні мати іони, щоб їх можна було визначити мас-спектральним методом?
37. Як відбувається процес іонізації молекул в газі?
38. Принципова схема мас-спектрометра. Опишіть принцип дії основних його вузлів.
39. Як проводять якісний аналіз методом мас-спектрометрії?
40. Кількісний аналіз в мас-спектрометрії.

Розділ 18

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

18.1. Аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання

Розсіювання світла на макроскопічних частинках називають ефектом Тіндаля, а на окремих молекулах – ефектом Релея. При опромінюванні світлом молекули зразка розсіюється приблизно 1/1000 енергії випромінювання, що падає. Причому розсіювання відбувається головним чином без зміни довжини хвилі світла. Однак в 1/1000 випадків розсіювання відбувається із зміненням довжини хвилі. Явище зміни довжини хвилі при розсіянні називається **комбінаційним, або раманівським, розсіюванням**.

Спектроскопія комбінаційного розсіювання вивчає розсіювання монохроматичного світла, що супроводжується зміною його частоти (довжини хвилі). Комбінаційне розсіювання відбувається в результаті непружного зіткнення фотона з молекулою. При цьому частина енергії фотона може витрачатися на збудження молекули, що переходить на більш високий коливальний або обертальний рівень. Тоді енергія розсіяного світла буде менше енергії падаючого світла на величину енергії переходу. У спектрі розсіяного світла, крім лінії джерела із хвильовим числом ν_0 , з'являються лінії із хвильовими числами $\nu_i < \nu_0$ (**стоксові лінії**). Енергія переходу характеризується різницею $\Delta\nu_i = \nu_0 - \nu_i$. Якщо молекула перебувала в збудженому стані, то при зіткненні з фотоном вона може віддати йому свою енергію збудження і перейти в основний коливальний або обертальний стан. Тоді енергія розсіяного випромінювання зростає, і в спектрі з'являються лінії з $\nu_i > \nu_0$ (**антистоксові**). Стоксові і антистоксові лінії розташовані симетрично щодо лінії джерела та представляють спектр комбінаційного розсіювання, що простирається до $\Delta\nu \sim 4000 \text{ см}^{-1}$ в обидва боки від ν_0 (рис. 18.1):

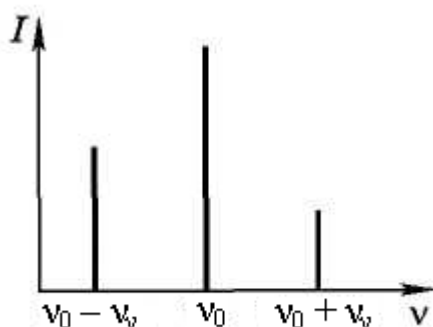


Рис. 18.1. Схема спектра комбінаційного розсіяння світла

При кімнатній температурі більша частина молекул перебуває на основному незбудженому рівні, тому стоксові лінії завжди більш інтенсивні, ніж антистоксові. З підвищенням температури число збуджених молекул збільшується, і інтенсивність антистоксових ліній зростає. Інтенсивність ліній комбінаційного розсіяння також пропорційна інтенсивності падаючого світла.

Для спостереження явища комбінаційного розсіяння непридатні ІЧ-спектрометри, які дозволяють реєструвати поглинання ІЧ-випромінювання при опромінюванні зразка поліхроматичним світловим потоком. В спектроскопії комбінаційного розсіяння використовують монохроматичні світлові потоки з довжиною хвилі, що не поглинається зразком. Зазвичай для цього використовують лазери, які випромінюють у видимому діапазоні.

Для спостереження спектрів комбінаційного розсіювання кювету з досліджуваною рідиною або розчином освітлюють випромінюванням лазерів (гелій-неонового, аргонного і т.д.). Лінії спектра відповідають певним коливанням молекули або її обертанням як цілого, при яких змінюється її здатність до поляризації (тобто її здатність до деформації в полі електромагнітної хвилі, коли електрони молекули зрушуються в одну сторону, а позитивно заряджені ядра – в іншу). Тому на відміну від ІЧ-спектроскопії комбінаційне розсіювання дозволяє вивчати коливання та обертання бездипольних молекул, наприклад, H_2 , N_2 , O_2 . Чисто обертальні спектри комбінаційного розсіяння одержують головним чином для газів. По них можна визначити міжатомні відстані і валентні кути щодо простих молекул, що дозволяє визначити їх структуру.

Вивчення комбінаційного розсіяння спостерігають під прямим кутом до падаючого світлового променя. Його розкладають за допомогою монохроматора і реєструють з використанням ФЕП. Суттєвим технічним спрощенням методу є те, що на відміну від ІЧ-спектроскопії, оптичним матеріалом може бути скло замість нестійких галогенідів лужних металів.

Таким способом була підтверджена лінійна будова молекул N_2O , HCN і CO_2 . Спектри комбінаційного розсіяння дозволяють ідентифікувати зв'язки $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, наявність в молекулі функціональних груп

ОН (OD), NH і більш складних, встановлювати утворення водневих зв'язків (за зниженням частоти і розширенням смуги ОН). Важливу інформацію дає застосування методу для вивчення координації в хімії металоорганічних сполук, якщо при комплексоутворенні змінюється симетрія ліганду. Об'єктами дослідження можуть бути як безбарвні, так і забарвлені речовини – гази, рідини, кристалічні і аморфні тіла (у тому числі полімери), якщо в них немає речовин, що люмінесціюють. Комбінаційне розсіяння використовується також для вивчення хімічної рівноваги, якісного й кількісного молекулярного аналізу продуктів хімічних реакцій, бензинових фракцій нафти, біологічних об'єктів і т.д., однак при цьому межі виявлення відносно високі. Метод відрізняється більш високою вибірковістю, ніж ІЧ-спектроскопія; крім того, він дозволяє вивчати водні розчини і інші об'єкти, які сильно поглинають ІЧ-випромінювання.

Якісний аналіз за спектрами комбінаційного розсіяння проводять, використовуючи різницю хвильових чисел ліній, одна з яких вивчається, а друга є збуджуючою і не залежить від хвильового числа збуджуючого випромінювання.

Методи кількісного аналізу засновані на використанні лінійної залежності між інтенсивністю I лінії і концентрацією речовини C :

$$I = kC$$

Для градування використовують еталонні проби відомої сполуки, метод добавок і градувального графіка. Похибка аналізу за спектрами комбінаційного розсіяння зазвичай не перевищує $\pm 3\%$ відносних.

18.2. Радіоспектроскопія

Радіоспектроскопія використовує для фізико-хімічних досліджень і в аналітичній хімії найбільш довгохвильову частину електромагнітного спектра – мікрохвилі та радіохвилі. Явища електронного і ядерного магнітного резонансу характеризують взаємодію молекули з магнітним полем. **Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР)** характеризує взаємодію з магнітним полем магнітного моменту електрона. Явище **ядерного магнітного резонансу (ЯМР)** відображає взаємодію з полем магнітного моменту ядра. Обидва явища засновані на **ефекті Зеемана**, що полягає в розщепленні спектральних ліній або рівнів енергії в магнітному полі на окремі компоненти.

18.2.1. Ядерний магнітний резонанс

Якщо елемент має непарний порядковий номер, ядро такого елемента (або ізотопу з непарним масовим числом) володіє спіном,

відмінним від нуля. Наявність неспареного спіна викликає появу у атома або ізотопу ядерного магнітного моменту. Зовнішнє магнітне поле буде впливати на розподіл за енергією ядер таких атомів або ізотопів.

Ядерний магнітний резонанс спостерігається в постійному магнітному полі напруженістю H_0 , на яке накладається радіочастотне поле напруженістю H_1 , перпендикулярне H_0 . Для діаманітних речовин, у яких спін атомних ядер дорівнює $\frac{1}{2}$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P і ін.), у постійному магнітному полі дозволені дві орієнтації магнітного дипольного моменту ядра μ : «за полем» (α -стан) і «проти поля» (β -стан). Виникаючі два рівні енергії взаємодії ядра з полем розділені інтервалом:

$$\Delta E = 2\mu H_0,$$

де μ – магнітний момент ядра; H_0 – напруженість зовнішнього магнітного поля.

За умови $h\nu = \Delta E$, або $\nu = \gamma H_0$ (h – стала Планка, ν – частота поля H_1 , γ – так зване гіромагнітне відношення ядра), спостерігається резонансне поглинання енергії поля (ЯМР). Для нуклідів ^1H , ^{13}C , ^{31}P значення γ дорівнюють, відповідно, 42,58, 10,68 і 17,24 МГц/Тс.

Зі збудженого стану в нормальне ядра можуть повертатися, передаючи енергію збудження навколишньому середовищу – «решітці», під якою розуміються електрони або атоми іншого сорту, ніж досліджувані. Цей механізм передачі енергії називається спін-решітковою релаксацією. Збуджене ядро може також передати енергію збудження ядру такого ж сорту, що перебуває в нижчому енергетичному стані. Цей процес називають спін-спіною релаксацією. Час релаксації T_1 і T_2 пов'язаний з фазовим станом речовини, будовою молекул і характером теплового руху. У рідинах малої в'язкості $T_1 \approx T_2 \sim 1$ с, $\Delta\nu \sim 0,1$ Гц, а розрішення $(\Delta\nu/\nu) \sim 10^{-10}$ (ЯМР високого розрішення). У багатоатомних молекулах ядра однакових атомів, що займають хімічно нееквівалентні положення, розрізняються частотами ЯМР. При цьому

$$\Delta E = 2\mu H_0 = 2\mu H(1 - \sigma),$$

де H_0 – резонансне магнітне поле вільного ядра; σ – так зване **хімічне зміщення або константа діаманітного екранування**, значення якого змінюється від 10^{-6} (для важких ядер) до 10^{-2} (для протонів).

Сукупність сигналів ЯМР, тобто залежність інтенсивності поглинання від напруженості магнітного поля (або від частоти) називають зазвичай спектром ЯМР. Основними його характеристиками є висота (максимальна інтенсивність) і ширина, змійяна на половині максимальної висоти сигналу. Хімічне зміщення практично вимірюють стосовно деякого стандарту і виражають в умовних одиницях – мільйонних частках магнітного поля (м. ч.):

$$\delta = \frac{H_x - H_{cm}}{H_{cm}} 10^6 \text{ м. ч.}$$

Хоча метод ЯМР можна використовувати для вивчення багатьох ядер, найбільше значення мають дослідження на ядрах ^1H , ^{19}F , ^{31}P , до яких відноситься більшість виконаних експериментальних робіт. Найбільш докладно вивчений ЯМР протонів, що входять у різні сполуки. Назву ЯМР протонів часто скорочують як ПМР – протонний магнітний резонанс.

Рівняння $h\nu = 2\mu H_0$ показує, що резонансне поглинання може бути досягнуто або зміною напруженості магнітного поля H_0 при постійній частоті, або зміною накладеної частоти в постійному магнітному полі. Стабілізувати частоту простіше, ніж поле. Схема ЯМР-спектрометра представлена на рис. 18.2.

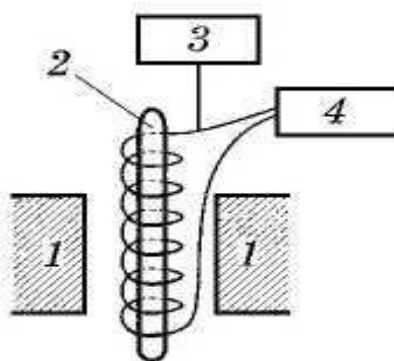
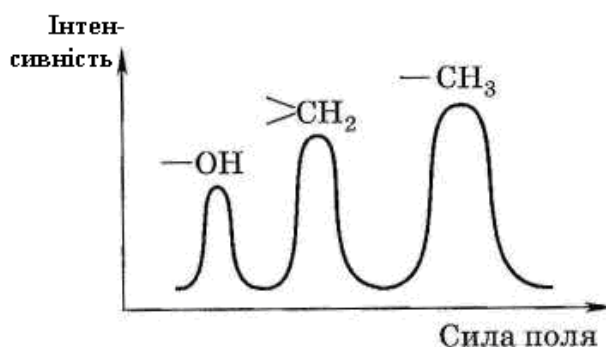


Рис. 18.2. Схема ЯМР-спектрометра: 1 – магніт; 2 – досліджувана речовина; 3 – детектор; 4 – генератор радіочастоти

Ампулу з досліджуваною речовиною поміщають у котушку радіочастотного генератора, що перебуває між полюсами електромагніта. При виконанні умови $h\nu = 2\mu H_0$, тобто при поглинанні енергії поля, детектор реєструє деяку зміну напруги в контурі, що записується у вигляді сигналу ЯМР на самописному потенціометрі. З ЯМР-спектра етилового спирту видно, що протони $-\text{OH}$, $>\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ -груп розрізняються дуже чітко:



Таким чином, за табличним значенням резонансних зміщень або за даними попереднього калібрування можна встановити наявність тих або

інших атомних груп у досліджуваній молекулі, тобто одержати інформацію про її структуру, а за площею піка визначити число ядер.

Застосування методу ЯМР у неорганічному аналізі засноване на тому, що в присутності парамагнітних речовин відбувається скорочення часу ядерної релаксації. Зміну швидкості релаксації можна виконати декількома методами, наприклад, методом спінової луни, магнітно-релаксаційним титруванням. Основна перевага методу ЯМР – можливість визначати концентрації в широкому інтервалі (від 10^{-5} - 10^{-6} до 1-2 моль/л і вище), використовуючи для аналізу невеликі об'єми розчину (0,1 – 0,5 мл). Занурення яких-небудь датчиків в аналізований розчин не потрібно.

ЯМР високого розрішення один з найважливіших методів якісного і кількісного аналізу складних сумішей, а також дослідження будови та реакційної здатності молекул. Форма мультиплетів спін-спінової взаємодії дозволяє визначати ізомерну сполуку речовини. Залежність хімічного зміщення і констант спін-спінової взаємодії від будови молекул – основа конформаційного аналізу, вивчення взаємного впливу атомів в молекулі, сольватації та інших ефектів. Температурні зміни форми ліній ЯМР і їх числа дозволяють визначати кінетичні параметри рідиннофазних хімічних реакцій, вивчати їх механізми, таутомерні і обмінні рівноваги та інші процеси з характеристичним часом від 10 до 10^{-4} с; розроблені методики, що дозволяють розширювати цей інтервал від 100 до 10^{-9} с. Для підвищення інформативності спектрів ЯМР застосовують все більш сильні поля; найбільш великі H_0 потрібні для дослідження структури білків у розчинах. Розробляються хромато-ЯМР методи аналізу, а також методи одержання за допомогою ЯМР зображень довільних перерізів непрозорих об'єктів. (ЯМР-інтроскопія). ЯМР-інтроскопія дозволяє виявити розподіл концентрацій біологічних рідин у плодах і стеблах рослин, розрізняти нормальні і хворі тканини, розробляти методи ЯМР-діагностики пухлин. Локальна ЯМР-спектроскопія високого розрішення дозволяє одержувати спектри з певної точки нормально діючого або хворого органа.

18.2.2. Електронний парамагнітний резонанс

У методі ЕПР, так само як і в ЯМР, використовується резонансне поглинання електромагнітних хвиль речовиною в постійному магнітному полі. Однак ЕПР зв'язаний вже з магнітними властивостями електрона. Магнітне поле електрона приблизно на три порядки перевищує поле ядра. Під час відсутності магнітного поля спінові енергетичні стани електрона вироджені. При накладенні магнітного поля виродження знімається і з'являються два енергетичних рівні: верхній рівень, що має спін $m_s = \frac{1}{2}$, і нижній зі спіном $m_s = -\frac{1}{2}$. Різниця енергій ΔE в цих станах становить

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot H,$$

де g – *фактор спектроскопічного розщеплення*, що зазвичай називають *g -фактором*; β – *магнетон Бора*; H – напруженість магнітного поля.

Магнетоном називають одиницю виміру магнітного моменту, що іноді розглядають як «квант» магнітного моменту системи. Магнетон Бора використовується при описі магнітних властивостей електрона. У вільного електрона магнітний момент дорівнює одному магнетону Бора, а g -фактор дорівнює 2,0023.

Різниця енергій електрона на кожному енергетичному рівні невелика, тому заселеність обох рівнів при кімнатній температурі буде приблизно однакова. При накладенні на цю систему змінного магнітного поля із частотою ν , що задовольняє умові

$$h\nu = g \cdot \beta \cdot H,$$

почнеться резонансне поглинання енергії поля, і електрони з нижнього рівня будуть переходити на верхній.

Спектр ЕПР часто представляють не тільки у вигляді залежності інтенсивності поглинання від напруженості поля (а), але й у вигляді залежності першої похідної поглинання за напруженістю від напруженості магнітного поля (б), як це показано на рис. 18.3.

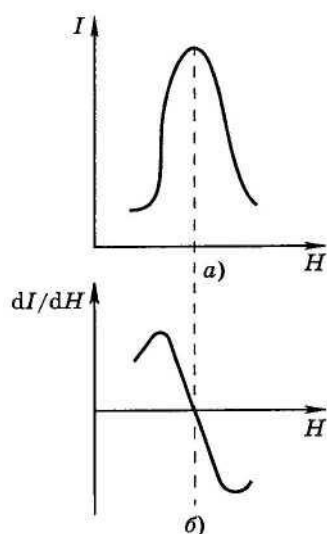


Рис. 18.3. Сигнал ЕПР: а – крива поглинання; б – диференціальна крива поглинання

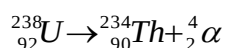
Взаємодія спінів електрона і ядра викликає так зване надтонке розщеплення спектра ЕПР на окремі компоненти. Надтонке розщеплення дає цінну інформацію про природу зв'язку, електронної структури і т.д. Чутливість спектрів ЕПР дуже висока: у сприятливих умовах може бути зареєстровано до 10^{-12} г речовини і виявлено в розчині до 10^{-9} моль/л домішок. ЕПР є унікальним методом дослідження кінетики і механізму реакцій, у яких беруть участь парамагнітні речовини, найціннішим

методом вивчення процесів за участю радикалів, процесів комплексоутворення в розчинах, будови комплексних сполук і т.д.

18.3. Методи аналізу, засновані на вимірі радіоактивності

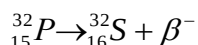
Відомо кілька типів радіоактивного розпаду і радіоактивного випромінювання.

α -Розпад. Розпад ядра з виділенням α -частинок, які є ядрами He^{2+} . Наприклад,



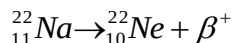
Відповідно до закону радіоактивного зсуву, при α -розпаді виходить атом, порядковий номер якого на дві одиниці, а атомна маса на чотири одиниці менше, ніж у вихідного атома.

β -Розпад. Розрізняють кілька видів β -розпаду: *електронний* β -розпад; *позитронний* β -розпад; *K-захоплення*. При електронному β -розпаді, наприклад,



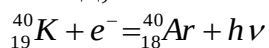
нейтрон усередині ядра перетворюється в протон. При випромінюванні негативно зарядженої β -частки порядковий номер елемента зростає на одиницю, а атомна маса практично не змінюється.

При позитронному β -розпаді з атомного ядра виділяється позитрон (β^{+} -частинка), а протон усередині ядра перетворюється в нейтрон. Наприклад:



Тривалість життя позитрона невелика, тому що при зіткненні його з електроном відбувається анігіляція, що супроводжується випромінюванням γ -квантів.

При K-захопленні ядро атома захоплює електрон із прилеглої електронної оболонки (з K-оболонки) і один із протонів ядра перетворюється в нейтрон. Наприклад,



На вільне місце в K-оболонці переходить один з електронів зовнішньої оболонки, що супроводжується випромінюванням жорсткого рентгенівського випромінювання.

Спонтанне ділення характерне для елементів періодичної системи з $Z > 90$. При спонтанному діленні важкі атоми діляться на осколки, якими зазвичай є елементи середини таблиці Д.І. Менделєєва. Спонтанне ділення і α -розпад обмежують одержання нових трансуранових елементів.

Потік α - і β -часток називають відповідно α - і β -випромінюванням. Крім того, відомо γ -випромінювання. Це електромагнітні коливання з дуже короткою довжиною хвилі. У принципі, γ -випромінювання близьке до

жорсткого рентгенівського і відрізняється від нього своїм внутрішньоядерним походженням. У результаті радіоактивного розпаду виникають ізотопи – елементи з таким же порядковим номером, але з іншою атомною масою. Незмінність ізотопного складу в переважній більшості хімічних реакцій іноді називають законом сталості ізотопного складу.

Закон радіоактивного розпаду:

$$N = N_0 e^{-\lambda t},$$

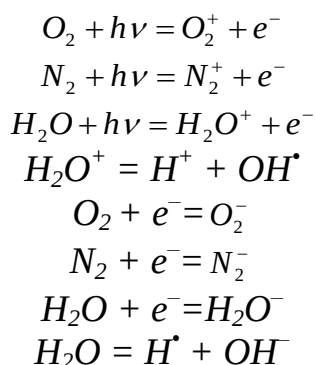
де λ – постійна розпаду; t – час; N і N_0 – кількість ядер, що розпалися, і вихідна кількість ядер.

В якості характеристики швидкості радіоактивного розпаду зазвичай вказують період напіврозпаду $T_{1/2}$, який так само, як і λ , є фундаментальною характеристикою процесу і не залежить від кількості речовини.

Періодом напіврозпаду називають проміжок часу, протягом якого кількість радіоактивної речовини зменшується наполовину.

18.3.1. Взаємодія радіоактивного випромінювання з речовиною

У результаті взаємодії радіоактивного випромінювання з речовиною відбувається іонізація і збудження атомів і молекул речовини, через яку воно проходить. Випромінювання має також світлову, фотографічну, хімічну і біологічну дію. Наприклад, первинним результатом дії радіоактивного випромінювання на повітря є поява іонів:



Радикали $H^\bullet$ і $OH^\bullet$, що утворюються при протіканні цих процесів, є однією з причин променевої хвороби, неокрів'я і т.д., тому що вони енергійно взаємодіють із ферментами та складовими частинами крові.

Радіоактивне випромінювання викликає велику кількість хімічних реакцій у газах, розчинах, твердих речовинах. Сюди відносяться,

наприклад, розкладання (радіоліз) води з утворенням водню, пероксиду водню і різних радикалів, що вступають в окисно-відновні реакції з розчиненими речовинами.

Радіоактивне випромінювання викликає різноманітні радіохімічні перетворення різних органічних сполук – амінокислот, кислот, спиртів, ефірів і т.д.

Для реєстрації радіоактивного випромінювання використовують лічильники. Залежно від принципу дії лічильники радіоактивного випромінювання підрозділяють на кілька груп.

Іонізаційні лічильники. Їх дія базується на виникненні іонізації або газового розряду, викликаного іонізацією, при попаданні в лічильник радіоактивних часток або γ -квантів. Серед десятків приладів, що використовують іонізацію, типовими є іонізаційна камера (рис. 18.4) і лічильник Гейгера – Мюлера, що одержав найбільше поширення в хіміко-аналітичних і радіохімічних лабораторіях.

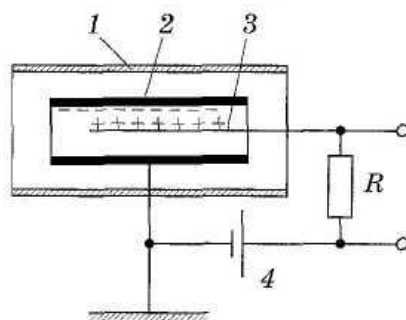
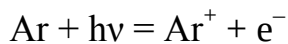


Рис. 18.4. Іонізаційний лічильник:

1 – скляна колба; 2 – катод; 3 – анодна нитка; 4 – джерело високої напруги

Лічильник являє собою пристрій із двох електродів: циліндричного катода і анода у вигляді металевої нитки, натягнутої уздовж осі циліндра. Лічильник заповнений аргоном при зниженому тиску. Дія лічильника заснована на іонізації газоподібного наповнювача. При невеликій напрузі струм через лічильник не йде. Під дією радіоактивного випромінювання атом аргону іонізується:



Електрон, що утворився, при зіткненні викликає іонізацію інших атомів аргону. Під дією прикладеної напруги іони Ar^+ будуть рухатися до катода, а електрони – до аноду. Виникає струм, що реєструється.

Сцинтиляційні лічильники. Дія цих лічильників базується на збудженні атомів сцинтилятора γ -квантами або радіоактивною частинкою, що проходить через лічильник. Збуджені атоми, переходячи в нормальний стан, дають спалах світла. Сцинтилятори – NaI, ZnS, антрацен і багато інших речовин. Схема сцинтиляційного лічильника показана на рис.18.5.

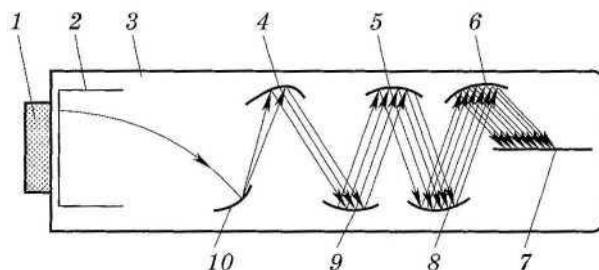


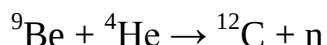
Рис. 18.5. Сцинтиляційний лічильник:

1 – сцинтилятор; 2 – фотокатод; 3 – фотоелектронний помножувач; 4, 5, 6, 8, 9, 10 – емітери; 7 – анод

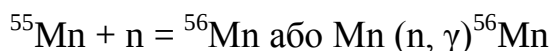
Радіоактивне випромінювання виникає при мимовільному розпаді атомного ядра. Елементи, що мають *природну радіоактивність*, можуть бути визначені за цією властивістю кількісно. Це U, Th, Ra, Ac, K і ін., усього більше 20 елементів. Визначення зазвичай проводять за допомогою градуювального графіка, що показує залежність активності від вмісту (%) визначуваного елемента або методом добавок. Велике значення мають радіометричні методи в пошуковій роботі геологів, наприклад, при розвідуванні родовищ урану.

18.3.2. Активаційний аналіз

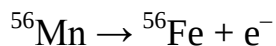
При опроміненні нейтронами, протонами і іншими частинками високої енергії багато нерадіоактивних елементів стають радіоактивними. **Активаційний аналіз** базується на вимірі цієї радіоактивності. Найбільше практичне застосування має процес опромінення нейтронами. Основним джерелом нейтронів для проведення активаційного аналізу є атомний реактор і портативні джерела (радієво-берилієвий і ін.). В останньому випадку α -частинки, утворені при розпаді якого-небудь α -активного елемента (Ra, Rn і ін.), взаємодіють із ядрами берилію, виділяючи нейтрони:



Нейтрони вступають у ядерну реакцію з компонентами аналізованої проби, наприклад,



Радіоактивний ^{56}Mn розпадається з періодом напіврозпаду 2,6 години:



Для одержання інформації про склад зразка якийсь час вимірюють його радіоактивність і аналізують отриману криву. При проведенні такого аналізу необхідно мати у своєму розпорядженні надійні дані про періоди напіврозпаду різних ізотопів, щоб провести розшифровку сумарної кривої.

На практиці зазвичай використовують відносний метод аналізу, коли в однакових умовах опромінюють аналізований зразок і еталон з відомим вмістом визначуваного елемента, що істотно спрощує аналіз. У багатьох випадках зразок після опромінення переводять у розчин, роблять хімічне виділення компонентів, що цікавлять, методом екстракції, хроматографії, осадженням або іншими методами і визначають активність продуктів розкладання. Операції хімічного розділення значно розширюють можливості методу, підвищують селективність.

Іншим варіантом активаційного аналізу є метод *γ-спектроскопії*, заснований на вимірі спектра γ -випромінювання зразка. Енергія γ -випромінювання є якісною, а швидкість рахунку – кількісною характеристикою ізотопу. Виміри роблять за допомогою багатоканальних γ -спектрометрів зі сцинтиляційними або напівпровідниковими лічильниками. Це значно більш швидкий і специфічний, хоча й трохи менш чутливий метод аналізу, ніж радіохімічний.

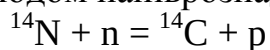
У теперішній час різні варіанти активаційного аналізу одержали широке і різноманітне застосування. Найбільше значення має аналіз речовин високої чистоти, використовуваних, наприклад, у напівпровідниковій і атомній промисловості, ракетній техніці і т.д. Він з успіхом застосовується для аналізу води та багатьох геохімічних об'єктів, для визначення складу біологічних і космохімічних матеріалів, матеріалів нової техніки.

Метод відрізняє низька межа виявлення (до 10^{-13} – 10^{-15} г речовини) і навіть нижче. Наприклад, з його допомогою контролюють чистоту кремнію і германію в промисловості напівпровідників, виявляючи вміст домішок до 10^{-8} – $10^{-9}\%$. Такі вмісти ніяким іншим методом, крім активаційного аналізу, визначити неможливо. При одержанні важких елементів періодичної системи, таких, як менделевій і курчатовій, вдавалося рахувати майже кожний атом отриманого елемента.

Основним недоліком активаційного аналізу є громіздкість джерела нейтронів, а також нерідко тривалість процесу одержання результатів.

Застосування активаційного аналізу дозволило вирішити багато геохімічних і загальнонаукових проблем, наприклад, пов'язаних із установленням віку мінералів і зразків органічного походження. Наприклад, добре відомий радіометричний спосіб визначення віку древніх предметів і виробів органічного походження заснований на тому, що в

атмосфері в результаті ядерної реакції постійно утворюється радіоактивний вуглець ^{14}C з періодом напіврозпаду 5300 років:



Нейтрони генеруються в атмосфері при взаємодії космічного випромінювання з речовиною, а азот є складовою частиною атмосфери. Радіоактивний ^{14}C утворює радіоактивний $^{14}\text{CO}_2$, що вступає в біологічний круговорот. Таким чином, речовини і організми, що беруть участь у цьому круговороті (рослини, тварини й т.д.), будуть мати приблизно постійну радіоактивність, пропорційну вмісту ^{14}C . В організмах, які випадають із круговороту в результаті загибелі, кількість радіоактивного ^{14}C не поповнюється і їх активність зменшується. Отже, якщо виміряти активність якого-небудь древнього виробу (предмета з дерева, шкіри і т.д.), то, знаючи період напіврозпаду вуглецю ^{14}C і загальний вміст вуглецю в зразку, можна розрахувати проміжок часу, що пройшов з моменту загибелі організму. Цей проміжок буде характеризувати приблизний вік виробу. Аналіз цим методом дозволив уточнити дати багатьох важливих подій далекої давнини.

Активаційний аналіз використовується для виявлення вибухівки. Відомо, що вибухові речовини – це часто різні нітросполуки. Спосіб виявлення заснований на тому, що вибухівка поряд з ^{14}N містить деяку кількість ^{15}N , що при опроміненні нейтронами перетворюється в ^{16}N . Цей ізотоп має період напіврозпаду 7 с і при його розпаді крім β -частинок відбувається випромінювання γ -квантів певної енергії. Поява β -квантів з енергією, характерною для розпаду ^{16}N після опромінення речовини нейтронами, є сигналом про наявність азотовмісної речовини, можливо вибухівки.

18.3.3. Метод ізотопного розведення

Це метод кількісного хімічного аналізу з використанням радіоактивних або збагачених стабільних ізотопів. Визначення компонента засноване на зміні питомої активності внаслідок розведення в ході аналізу. До аналізованого розчину додають відому кількість w визначуваної речовини, що містить радіоактивний ізотоп з активністю A і питомою активністю $S_1 = A/w$. Після досягнення рівноваги ізотопного обміну між радіоактивними і стабільними атомами з розчину виділяють тим або іншим способом (екстракцією, іонним обміном, осадженням і т.д.) частину визначуваної речовини, вимірюють її масу (гравіметричним, спектрофотометричним, титриметричним або іншим методом), радіоактивність і встановлюють питому активність $S_2 = A/(w + x)$, де x – вихідна кількість визначуваної речовини. Із представлених вище рівнянь для S_1 і S_2 можна знайти $x = w[(S_1/S_2) - 1]$. Межа виявлення обмежена

чутливістю виміру маси виділеної частки речовини і становить $10^{-2} - 10^{-3}\%$.

Застосування субстехіометричного виділення дозволяє уникнути визначення маси і знизити межу виявлення до $10^{-5} - 10^{-7}\%$. У цьому варіанті методу до еталонного і досліджуваного розчинів, що містять однакову кількість у радіоактивного ізотопу визначуваного елемента, у рівних кількостях додають реагент; при цьому кількість останнього повинна бути менше, ніж потрібно по стехіометрії для взаємодії з усією масою визначуваної речовини. Продукти реакції виділяють відповідним способом і вимірюють їхні активності $A_{\text{ет}}$ і A_x . Значення x розраховують по формулі: $x = e[(A_{\text{ет}}/A_x) - 1]$.

Метод ізотопного розведення застосовують для кількісного визначення елементів із близькими хімічними властивостями, елементів-домішок у напівпровідникових матеріалах, для аналізу радіоактивних речовин, а також складних сумішей органічних сполук (наприклад, амінокислот, лікарських засобів).

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Що вивчає спектроскопія комбінаційного розсіювання?
2. Як відбувається комбінаційне розсіювання?
3. Умови отримання спектрів комбінаційного розсіювання.
4. В чому відмінність спектроскопії комбінаційного розсіювання від ІЧ-спектроскопії?
5. Яку інформацію дають спектри комбінаційного розсіювання? Які речовини можуть бути об'єктом дослідження цим методом?
6. Як проводять якісний та кількісний аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання?
7. В чому полягає особливість радіоспектроскопії?
8. Які процеси характеризують електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) та ядерний магнітний резонанс (ЯМР)?
9. Яка умова появи у атома чи ізотопу ядерного магнітного моменту?
10. При яких умовах спостерігається ядерний магнітний резонанс?
11. Що таке ЯМР?
12. Схема ЯМР-спектрометра.
13. Якісний та кількісний аналіз методами ЯМР. Різновиди методу ЯМР.
14. В чому суть методу електронного парамагнітного резонансу?
15. Типи радіоактивного розпаду та радіоактивного випромінювання. Закон радіоактивного розпаду.
16. Як відбувається взаємодія радіоактивного випромінювання з речовиною?

17. Лічильники радіоактивного випромінювання. Іонізаційні та сцинтиляційні лічильники, принципи їх дії.

18. На чому ґрунтується активаційний аналіз? Особливості методу та його використання.

19. Метод ізотопного розведення.

Розділ 19 БІОАНАЛІТИЧНІ МЕТОДИ

19.1. Об'єкти дослідження і відбір проб

Основними об'єктами дослідження в клінічній аналітичній лабораторії є цільна кров, плазма, сироватка, сеча, піт, слина, шлунковий сік, кал, тканини і рідини.

Цільна кров відбирається шляхом уколу пальця або взяття крові з вени (або артерії). За своїм складом капілярна кров ближче до артеріальної, ніж до венозної крові. Незважаючи на всі обережності при відборі крові з пальця до капілярної крові домішується деяка кількість лімфи, що змінює склад досліджуваної крові. Артеріальну кров у людини беруть шляхом пункції променевої або стегнової артерії. У великих тварин (кінь, корова) кров беруть із вушної або яремної вени і сонної артерії, у собак – з підшкірної вени нижньої кінцівки, вушної або яремної вени. У кроликів кров зазвичай беруть із вушної вени за допомогою голки або надрізу вени ланцетом. Цільна кров містить велику кількість клітинних компонентів, включаючи еритроцити (червоні кров'яні тіลця), лейкоцити (білі кров'яні тілця) і інші формені елементи, велику кількість колоїдних макромолекулярних речовин і низькомолекулярних сполук.

Якщо для дослідження потрібна **сироватка**, то кров збирають у стерильну пробірку, закривають ватою і, нахиливши пробірку, залишають так, щоб вона по можливості зберігала свою температуру під час скипання. Для полегшення відділення сироватки пробірку злегка струшують або постукують по ній пальцем. Через 3 години сироватка зазвичай відділяється повністю. Її обережно зливають так, щоб при цьому не захопити червонокрівці. Від останніх у випадку потреби сироватку звільняють центрифугуванням.

Якщо дослідженню підлягає **плазма або еритроцити** (або цільна кров, що аналізують не відразу після взяття), то кров збирають у посудину, що містить невелику кількість речовини, яка попереджає скипання і гемоліз: для цієї мети зазвичай беруть щавлевокислі або лимоннокислі солі, фтористий натрій, гірудин, гепарин і ін., залежно від характеру

наступного визначення. Зазвичай на 10 мл крові беруть 0,01 – 0,02 г оксалату натрію або фтористого натрію або 3 – 4 краплі розчину гірудина.

Для дослідження **еритроцитів** кров центрифугують і осад еритроцитів відмивають фізіологічним розчином. Плазма, що залишилася, забарвлена в жовтий колір завдяки колоїдним протеїнам.

Для готування безбілкового фільтрату крові використовують осадження білків крові за допомогою вольфрамату натрію, трихлороцтової кислоти, фосфорномолібденової кислоти, солі цинку(II), міді(II).

Для визначення добової кількості **сечі** її починають збирати ранком з певної години (причому першу порцію сечі відкидають) у чисту велику колбу, закінчуючи збирання її в ту ж годину на наступний ранок. Об'єм сечі визначають у великому мірному циліндрі, куди повільно зливають весь вміст колби, уникаючи утворення піни.

Кисла сеча добре зберігається на холоді в герметично закритих посудинах, а також після додавання до неї на 1 л 5 мл толуолу або 2,5 мл хлороформу.

У сечі можуть міститися білки, кетонні тіла, білірубін, уробіліноген, лейкоцити, еритроцити, а в дуже малих кількостях – до тисячі компонентів, у тому числі іони металів у вигляді комплексів.

Видалення **тканини** з організму, порушення її зв'язку із центральною нервовою системою, порушення кровообігу і т.д. не можуть не робити значного впливу на перебіг біохімічних процесів і в ряді випадків приводять до повного викривлення прижиттєвої картини. Попередній забій тварини повністю спотворює дослідження лабільних біохімічних субстратів. При наркозі порушується нормальна нервова регуляція функцій. Тому запропоновано кілька методик відбору тканин і органів тварин (заморожування в рідкому повітрі або кисні і ін.). Застосування фіксації за допомогою швидкого заморожування є обов'язковим при дослідженні лабільних фосфорних сполук (аденозинтрифосфата, фосфокреатина, гексозофосфорних ефірів) і молочної кислоти в головному мозку, а також аденозинтрифосфата і молочної кислоти в м'язах. Проби тканин, легко доступних для дослідження (наприклад, шкіра, ектодермальні тканини), можуть бути взяті шляхом біопсії.

19.2. Визначення газів у цільній крові

У цільній крові в лабораторії визначають концентрацію розчинених газів, у першу чергу, кисню і вуглекислого газу. Для цього використовують амперометричні датчики і газочутливі іоноселективні електроди. Так, для визначення концентрації кисню використовується **електрод (сенсор) Кларка**, що представляє собою електрохімічну комірку,

що містить невеликий об'єм електроліту, у який поміщені платиновий електрод і електрод порівняння (рис. 19.1).

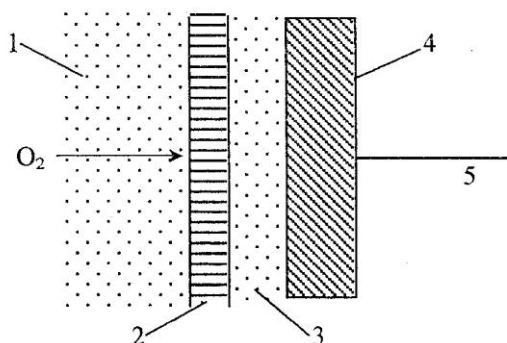


Рис. 19.1. Схема електрода для визначення кисню:

1 – зовнішній електроліт; 2 – пориста мембрана; 3 – внутрішній електроліт; 4 – індикаторний електрод; 5 – струмовідвід

Електроліт датчика відділяють від зовнішнього розчину мембраною, проникною для кисню. Якщо концентрація кисню із зовнішньої сторони мембрани перевищує концентрацію у внутрішньому розчині, то молекули кисню дифундують через мембрану, розчиняються в електроліті і дають відгук індикаторного електрода.

Кисень з навколишнього простору дифундує усередину датчика в розчин через газопроникну мембрану. В ході аналізу протікають наступні окисно-відновні реакції.

На катоді: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$

На аноді: $4Ag + 4Cl^- \rightleftharpoons 4AgCl + 4e$

Струм, що спостерігається, пропорційний концентрації розчиненого кисню, який можна визначити за градувальною кривою.

Застосовують тонкі пористі мембрани з поліетилену, тефлону, силіконової гуми. Чим вище проникність мембрани, тим більший сигнал може бути отриманий, завдяки чому можна визначати низькі концентрації кисню. Розроблено електроди з тонкою плівкою електроліту, товщина якої регулюється за рахунок капілярних сил. Такі датчики мають високу чутливість (до $0,1 \text{ млн}^{-1} O_2$), прості і застосовуються в автоматичних приладах – мультіаналізаторах у клінічних лабораторіях.

Подібні газочутливі сенсори використовують для визначення і інших газів. Наприклад, концентрація CO_2 визначається модифікованим рН-чутливим скляним електродом, покритим тефлоновою мембраною, проникною тільки для CO_2 .

Газочутливі електроди – це датчики, що поєднують індикаторний електрод і електрод порівняння і мають газопроникну мембрану або повітряний зазор для відділення аналізованого розчину від тонкої плівки проміжного розчину електроліту. Він взаємодіє з визначуваним газом, при цьому змінюється якийсь параметр проміжного розчину, наприклад рН, що і фіксує іоноселективний електрод. Відгук іоноселективного електрода

пропорційний парціальному тиску визначуваного компонента в аналізованому об'єкті. Схематичне зображення газочутливого електрода приведене на рис. 19.2.

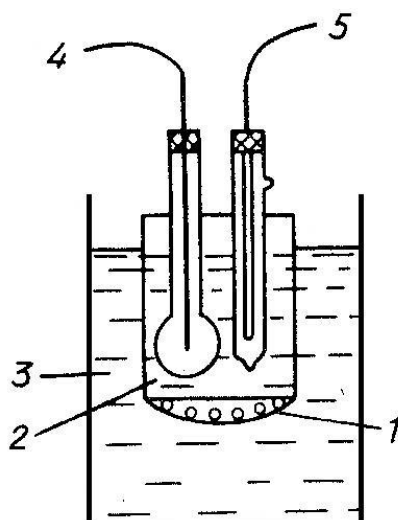


Рис. 19.2. Газоселективний електрод для визначення аміаку:

1 – гідрофобна газопроникна мембрана; 2 – внутрішній розчин електроліту; 3 – аналізований розчин; 4 – NH_4^+ -селективний електрод; 5 – електрод порівняння

У табл. 19.1 представлені приклади практичного застосування газочутливих електродів.

Таблиця 19.1. Застосування газочутливих електродів

Визначуваний газ	Індикаторний електрод	pH досліджуваного розчину	Склад внутрішнього розчину	Межа виявлення, М
CO_2	Скляний pH-чутливий	< 4	10^{-2} М NaHCO_3 + 10^{-2} М NaCl	10^{-5}
NH_3	Те ж	> 12	10^{-2} М NH_4Cl + 10^{-1} М KNO_3	10^{-6}
SO_2	Те ж	$< 0,7$	10^{-3} М NaHSO_3 , pH 5	$5 \cdot 10^{-6}$
HF	F^- -селективний	< 2	1 М H^+	10^{-8}
H_2S	S^{2-} -селективний	< 5	цитратний буферний розчин, pH 5	10^{-7}

19.3. Тест-методи в клінічних дослідженнях

У тест-методах використовуються спрощені прийоми і пристрої для швидкого виявлення і напівкількісної оцінки вмісту хімічних речовин у

різних об'єктах без відбору проби. Тест-методи можуть бути хімічними, біохімічними і біологічними. Конструктивно вони виконуються у вигляді індикаторних стрічок, смужок, трубок або спеціальних наборів розчинів реагентів з допоміжними пристосуваннями для проведення реакцій. Хімічні і біохімічні тест-набори, як правило, забезпечуються стандартними забарвленими шкалами, за якими оцінюють приблизний вміст визначуваного компонента в зразку.

Хімічні тест-методи використовують реакції з забарвленими неорганічними або органічними реагентами, які при контакті з визначуваним компонентом змінюють колір. Забарвлений реагент наносять на тверду матрицю, у якості якої використовують вбираючий целюлозний папір, полімерні матеріали або неорганічні сорбенти. Закріплення реагентів на матриці може бути адсорбційним або ковалентним.

Адсорбційне закріплення здійснюється просоченням матриці розчином відповідного реагенту. Матриця може додатково просочуватися буферними розчинами, сполуками, що маскують, емульгують, закріплюють, а також каталізаторами, стабілізаторами. Недоліком такого способу закріплення реагенту є можливість його вимивання водою і забруднення досліджуваного розчину. Тому подібні тести призначені для одноразового використання.

Інший спосіб нанесення реагенту полягає в його іммобілізації на матриці шляхом багатостадійного синтезу з використанням допоміжних реагентів. У результаті реагент ковалентно зв'язується з матеріалом матриці. Такий спосіб закріплення реагентів приводить до того, що тести можна довгостроково зберігати і багаторазово застосовувати, руйнуючи продукти реакції, що утворюються, промиванням водою або кислотою.

У біохімічних тест-методах на матриці іммобілізують різні ферменти, антигени або антитіла.

Найбільш поширені тест-методи визначення **глюкози** в крові і у сечі. Присутність глюкози в сечі – найбільш важливий хімічний симптом діабету. При ранній діагностиці діабету або висновку про лікування хворого необхідно визначати дуже малі вмісти глюкози в сечі, причому самому потенційному пацієнтові.

Хімічною основою практично всіх використовуваних тестів на глюкозу в сечі є специфічний ферментативний каталіз, окислювання глюкози киснем повітря або відновлення міді(II) цукром у гарячому лужному розчині (реакція Бенедикта). Реакція 2,2'-біцинхонінової кислоти для детектування появи міді(I) в 10^4 разів більш чутлива, ніж реакція відновлення міді(II) цукром. Реагент готують змішуванням еквівалентних кількостей двох розчинів: розчину 2,2'-біцинхонінової кислоти в присутності карбонату – гідрокарбонату натрію і розчину міді(II) у присутності L-серина. Першим біохімічним тестом на глюкозу в сечі був

тест на основі глюкозооксидази та пероксидази із субстратом о-толідином. Як хромогенні реагенти запропоновані тартразин, 4-аміноантипін, 3,5-дихлор-2-оксибензолсульфокислота, тетраметилбензидин. Селективність визначення глюкози залежить не стільки від хромогенного реагенту, що змінює колір в її присутності, скільки від селективності ферменту на глюкозу. Наприклад, при окислюванні D-глюкози киснем повітря в присутності глюкозооксидази (селективний фермент на глюкозу) утворюється β -D-глюконолактон і пероксид водню. Останній у присутності пероксидази, що входить у набір тест-реагентів, окислює хромогенний реагент (а не вихідна глюкоза, індиферентна до хромогенного реагенту). Продукт окислення забарвлений у характерний колір, за інтенсивністю якого оцінюють вміст глюкози. Зазвичай для аналізу достатньо однієї краплі крові. У той же час тестування передбачає усунення впливу плазми і відділення сироватки за допомогою спеціально підготовлених тест-смужок або найпростіших апаратів.

Зростаючі потреби у швидких, недорогих і надійних методах визначення глюкози у фізіологічних рідинах, головним чином у крові, стимулювали розробку нових тест-методів на глюкозу. Хороша тест-система для визначення глюкози повинна задовольняти ряду вимог – бути недорогою, легкою у використанні, що допускає масове виробництво, стійкою і простою у калібруванні, оперувати з малими кількостями нерозбавленої цільної крові і бути одноразовою. Деякі приклади визначення глюкози наведені в табл. 19.2.

Таблиця 19.2. Тест-методи визначення глюкози

Індикаторні системи, реагент	Діапазон визначуваних вмістів, мМ	Об'єкт аналізу
4-Аміноантипін, похідні піразолонів	200 – 30000 мг/л	розчини
4-Аміноантипін, 3-метил-2-бензтіазолінгідрозон, глюкозооксидаза	200 – 30000 мг/л	розчини
4-Аміноантипін, 3,5-дихлор-2-гідроксибензол, пероксидаза, тетраетилбензидин	1 – 40	кров
Глюкозооксидаза, пероксидаза, о-толідин, карбоксиметилцелюлоза	1 – 40	кров
Глюкозооксидаза, пероксидаза, о-толідин, полівінілацетат, триацетатцелюлоза	1 – 40	кров
Глюкозооксидаза, пероксидаза, п-діетиленфенілендіамін	1 – 40	кров, плазма
Глюкозооксидаза, пероксидаза,	1 – 10	сеча

аскорбат натрію, о-толідін		
Глюкозооксидаза, пероксидаза, ліпаза, 1-нафтол, фосфати	$C_{\min} = 250 \text{ мг/л}$	розчини

Для усунення впливу компонентів крові використовують різні додаткові прийоми. Наприклад, для виключення впливу еритроцитів на тест-смужку попередньо наносять декстрин з молярною масою $(1 - 5) \cdot 10^4$. Він перешкоджає проникненню еритроцитів в зону з реагентами на глюкозу.

З метою одночасного роздільного визначення глюкози і олігосахаридів використовували смужки, на один кінець яких наносили реагенти для визначення глюкози, а на інший кінець – фермент на олігосахариди.

Був розроблений мініатюрний одноразовий амперометричний сенсор для визначення глюкози в сироватці крові на основі електрополімеризованої поліпірольної плівки. В якості субстрату біосенсора використана промислово вироблена трьохелектродна система, зібрана на плоскій корундовій керамічній основі. Робочий платиновий електрод модифікували електрогенерованою переокисленою поліпірольною плівкою. Як фермент використовували глюкозооксидазу. Об'єм зразка, необхідний для аналізу, становить усього 50 мкл. Сенсор можна використати для проточно-інжекційного аналізу визначення глюкози.

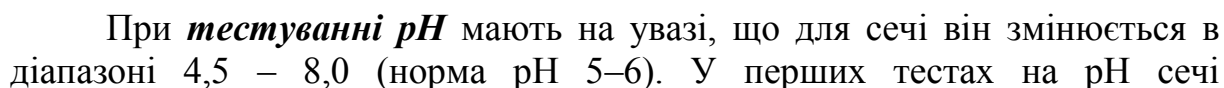
У лабораторних умовах **холестерин** визначають із використанням ферментативної колориметричної реакції і автоматичного аналізатора. При цьому для аналізу використовують цільну кров, плазму або сироватку. Цей спосіб не придатний для тестування холестерину в домашніх умовах.

Інший описаний тест-пристрій для визначення холестерину в плазмі або сироватці крові містить набір із трьох реагентів: реагент 1 містить поліаніон і полімер у рідині; реагент 2 – детергент у рідині; реагент 3 – ліофілізований порошок холінестерази, холестериноксидази. Пристрій дозволяє визначати ліпопротеїди високої густини на фоні ліпопротеїни низької густини. Нерозпечатаний пристрій при температурі $2 - 8^\circ\text{C}$ зберігається тривалий час, у розпечатаному вигляді – не більше 3 тижнів. Пристрій можна застосовувати тільки в лабораторіях, оскільки пробопідготовка включає центрифугування. Відносне стандартне відхилення – менш 0,015. Як реагенти використовують суміш 4-аміноантипірину і фенолу, які утворюють при дії H_2O_2 хінонімін червоного кольору, який має максимум світлопоглинання при 500 нм.

Тестовий варіант без центрифугування проби включає додатково декстрансульфат магнію (молекулярна маса $5 \cdot 10^4$), який осаджує ліпопротеїни дуже низької і низької густини, залишаючи в розчині ліпопротеїни високої густини.

При аналізі крові визначають також гемоглобін, лактати, активність холінестерази. При аналізі сечі визначають її густину, рН, білок, кетонів тіла, білірубін, уробіліноген, сліди крові, гемоглобін, фенілкетони, α -амілазу, лейкоцити, аскорбінову, молочну кислоти, нітрیتی, хлориди і мідь(II). Для всіх цих компонентів розроблені тест-методи.

Для визначення нітриту в сечі використовують реакцію Гріса. Сульфанілова кислота (1) у розведений оцтовій кислоті з нітритом дає червоне забарвлення. При цьому сульфанілова кислота діазотується азотистою кислотою, а діазосполучення, що утворилося (2), з нафтиламіном (3) утворює азобарвник (4) червоного кольору:



використовували лакмусовий папірець. Зараз використовують смужки паперу, змочені сумішшю метилового червоного і бромтимолового синього, що змінюють забарвлення з оранжевого в синє в діапазоні рН 5 – 9.

Для тест-визначення **хлоридів у сечі** використовують тест-смужки, змочені комплексом срібла з 2-(2-тіазолілазо)-*n*-крезолом, який утворюється у середовищі 2-(*N*-морфолін)етансульфоната і метанолу в присутності гуміарабіку. Для визначення хлорид-іонів у слині та інших рідинах організму з межею виявлення 2 мг/л використовують індикаторну реакцію з Ag_2CrO_4 . Для тестування **міді в сечі** рекомендовані тест-смужки, що містять 4-(3,5-дибром-2-піридилазо)-*N,N*-діалкіланілін, аскорбінову кислоту, ПАР і буферні речовини (рН 4,5 – 7,5).

Відомі тест-методи виявлення парів алкоголю, наркотиків, отруйних і вибухових речовин. Визначення наркотичних речовин часто проводять у клінічній і судовій медицині. Склад політестів на **наркотики** представлений у табл. 19.3.

Таблиця 19.3. Тест-методи для визначення наркотиків

Вид наркотику	Склад реагентів	Колір
Марихуана, гашиш	Порошок міцного синього Б; суміш (1:3) хлороформ – CCl_4	Від оранжевого до пурпурно-червоного
Опій, макова соломка	10%-ний розчин формаліну в сірчаній кислоті, CHCl_3 ; 5%-ний розчин K_2CO_3	Фіолетове забарвлення верхнього шару
Морфій, героїн, кодеїн, промедол, амфетаміни	2%-ний розчин формаліну в сірчаній кислоті, Al_2O_3 (нейтралізатор)	Фіолетовий (морфін, героїн), синьо-фіолетовий (кодеїн), червоний (промедол), оранжевий або коричнево-бурий (амфетамін)
Барбітурати	5%-ний розчин $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ в ізопропанолі; 10%-ний розчин піридину в ізопропанолі	Бузковий
Героїн	Бромфеноловий синій у буферному розчині (рН 5), CHCl_3	Пурпурний
Кокаїн	2%-ний розчин роданіду кобальту, CHCl_3	Голубе забарвлення нижнього шару
Амфетаміни	1%-ний розчин нітропрусиду натрію в 5%-ному водному	Темно-рожевий

	розчині ацетону; 2%-ний розчин K_2CO_3	
Ефедрин	0,5 М водний розчин $CuSO_4$; н-бутанол; 10%-ний розчин K_2CO_3	Фіолетове забарвлення верхнього шару
ЛСД	5%-ний розчин п-диметиламінобензальдегіду в суміші (1:1) етанолу і H_3PO_4 ; Al_2O_3	Червоно-фіолетовий
Морфін, кодеїн, героїн	0,3%-ний розчин молібдату амонію в H_2SO_4 ; Al_2O_3	Фіолетовий (морфін, героїн), темно-зелений (кодеїн)
Барбітурати	0,5%-ний розчин $CuSO_4$ в 5%-ному розчині піперидину; $CHCl_3$	Голубе забарвлення нижнього шару

Ці тести виготовлені у вигляді поліетиленової піни з напівпрозорими реакційними контейнерами, двома скляними ампулами з хімічними реагентами і двома поліетиленовими пробками. При натисканні на пробки ампули руйнуються і їхній вміст надходить у реакційний контейнер, у який попередньо поміщена проба досліджуваного об'єкта. Деякі тести додатково забезпечені стандартними тюрбиками-крапельницями з водними розчинами карбонату калію різних концентрацій. Тест на опій і соломку маку забезпечений додатковим контейнером для екстракцій. Тести, що містять ампули з концентрованими кислотами, забезпечені ампулами з оксидом алюмінію для нейтралізації середовища.

Для швидкого виявлення 0,005 – 1 мг/л **морфію в крові і сечі** в ургентній медицині використовують папір, змочений розчином, що містить антитіла проти морфію, глюкозооксидазу, 4-хлор-1-нафтол, фосфат натрію, альбумін, кон'югат пероксидази з морфієм, глюкозу. У тесті на амфетамін, кокаїн, марихуану, морфій папір обробляють сумішшю основного нітрату вісмуту, KI , K_2PtCl_4 . При тестуванні гашишу і марихуани силікагель імпрегнують міцним синім Б і $NaOH$.

19.4. Імунологічний тест вагітності

Імунологічна хімія дозволила створити велику кількість високочутливих тестів для швидкого аналізу під час операцій і для домашньої діагностики. Прикладом останнього є тест на наявність вагітності, що проводиться з використанням сечі. Всі подібні тести засновані на визначенні в сечі рівня людського гормону гонадотропіну, що з'являється в сечі жінки під час вагітності і може бути використаний для її раннього виявлення.

Принцип дії у всіх таких тестів абсолютно однаковий. Справа в тому, що із зиготи формується не тільки зародок, але й зародкові, а потім плодові, оболонки. Одна з оболонок – хоріон – виробляє власний гормон – хоріонічний гонадотропін. За допомогою тестів можна визначити вміст цього гормону в крові або сечі. Механізм визначення полягає в імунологічній реакції антиген-антитіло, що відбувається на поверхні паперової смужки. При наявності в досліджуваній рідині гонадотропіну відбувається каскадна активація імуноферментної реакції, у результаті якої досліджуваний матеріал (сеча) забарвлюється зазвичай в рожевий колір.

Антитіла до гонадотропіну нанесені у вигляді двох тонких ліній, одна з яких контрольна, і містить свідомо достатню кількість цього гормону. Тому при наявності в досліджуваній рідині (сечі) гонадотропіну відбувається забарвлення обох ліній, а при його відсутності - тільки однієї. Якщо жодна лінія не забарвилася, це означає, що тест дефектний, негідний для визначення вагітності.

Хоріонічний гонадотропін починає вироблятися із сьомої – восьмої доби вагітності, але діагностична його концентрація в сечі досягається тільки з десятої доби. І якщо умовно вважати, що тривалість лютеїнової фази в жінки 13-15 днів, то додавши з моменту овуляції 3 дні на можливе запліднення і ще 10 на досягнення діагностичного титру гонадотропіну, одержимо, що за допомогою тесту вагітність можна визначити з першого дня затримки менструації або навіть за 1-2 дня до неї. Надійність таких тестів > 99%.

19.5. Сенсори в аналізі

Сенсорами (від лат. *sensus* – почуття) називають чутливі елементи невеликих розмірів, що генерують аналітичний сигнал, інтенсивність якого залежить від концентрації визначуваної речовини в об'єкті. На відміну від тест-методів, сенсори дозволяють проводити не візуальний, а інструментальний кількісний вимір вмісту речовини, пов'язаний з попереднім градуванням приладу за стандартами.

Сенсори є основними елементами нового покоління аналітичних приладів, що включають пристрій для введення проби, чутливий елемент, обробку аналітичного сигналу і видачу кінцевого результату про концентрацію компонента. Для них характерні мала маса і габарити, автономний автоматизований режим роботи і мала витрата енергії.

Існує три **типи сенсорів**: фізичні, хімічні та біосенсори. В фізичних сенсорах під впливом аналізованої речовини змінюються електричні, теплові, магнітні або спектральні характеристики. Наприклад, для визначення CO₂ використовуються кондуктометричні сенсори, засновані на вимірі електричної провідності водного розчину діоксиду вуглецю. Провідність аналізованого розчину визначається концентрацією іонів H⁺ і

HCO_3^- , що у свою чергу залежить від парціального тиску CO_2 . Збільшення електропровідності аналізованого розчину в порівнянні з холостим (без CO_2) є аналітичним сигналом. В розділі 17 ми розглядали конструкцію ІЧ-сенсора на CO_2 , аналітичним сигналом в якому є зміна тиску в камері пневматичного детектора.

Відмітна ознака хімічних сенсорів і біосенсорів – наявність рецептора – шару молекул або частинок речовини, що беруть участь у хімічних, біохімічних або біологічних процесах, які протікають при контакті сенсора з визначуваним компонентом. Іншим необхідним елементом сенсора є перетворювач енергії зазначених аналітичних процесів в електричний або світловий сигнал. Далі цей сигнал обробляється в електронному блоці і подається на дисплей.

Прикладом біосенсорів можуть служити ферментні електроди – це датчики, у яких іоноселективний електрод покритий плівкою, що містить фермент, здатний викликати реакцію органічної або неорганічної речовини (субстрату) з утворенням речовин (іонів, молекул), на які реагує електрод. В основі роботи електрода лежить ферментативна реакція:



В результаті реакції утворюється частинка, що спричиняє відгук електрода. Селективність ферментних електродів дуже висока, оскільки кожний фермент каталізує тільки якусь певну реакцію. На рис. 19.3 показана схема електрода для визначення сечовини $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ на основі ферменту уреазу:

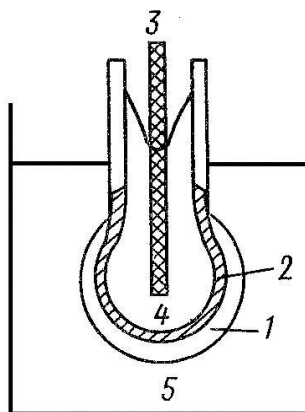
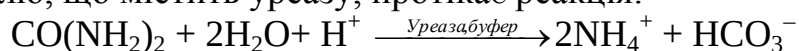


Рис. 19.3. Ферментний електрод для визначення сечовини: 1 – гель, що містить фермент уреазу; 2 – скляна мембрана, селективна до NH_4^+ -іонів; 3 – внутрішній електрод порівняння; 4 – внутрішній стандартний розчин NH_4^+ ; 5 – субстрат

У шарі гелю, що містить уреазу, протікає реакція:



Концентрацію іонів амонію, що утворюються, вимірюють за допомогою NH_4^+ -селективного скляного електрода. При постійній активності ферменту потенціал цього електрода є функцією логарифма активності $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

В табл. 19.4 наведені інші приклади використання ферментних електродів.

Таблиця 19.4. Використання ферментних електродів

Субстрат	Фермент	Електрохімічно активна частинка	Індикаторний електрод
Пеніцилін	Пеніциліназа	H^+	Скляний рН-чутливий
Сечовина	Уреаза	NH_4^+	Скляний NH_4^+ -чутливий
Мурашина кислота	Алкогольоксидаза	CO_2	CO_2 - газовий
Глюкоза	Глюкозооксидаза	H^+	Скляний рН-чутливий
Фосфат-іон	Лужна фосфатаза	O_2	Платиновий

Хімічні сенсори дають пряму інформацію про склад середовища без відбору проби і її якої-небудь попередньої підготовки. Вони можуть працювати автономно і зазвичай зв'язані із системою накопичення інформації і її обробки. На основі сенсорів конструюють сенсорні аналізатори, що представляють собою батарею окремих сенсорів, кожний з яких подає інформацію про вміст окремого компонента. За допомогою таких мультианалізаторів проводиться експресне визначення рівня електролітів крові і інших фізіологічних рідин, досліджується поведінка ліків, хімічно шкідливих речовин, наркотиків.

19.6. Ферментативні і імунохімічні методи

Методи визначення ферментів, їх субстратів і антитіл дозволяють вирішувати повсякденні задачі медичної діагностики, фармацевтичної та мікробіологічної промисловості. Головна перевага біохімічних методів – висока селективність, яка обумовлена специфічністю ферментативних та імунних процесів.

Ферменти – це білкові біологічні каталізатори з відносною молекулярною масою від 10000 до 2000000. Вони складаються з амінокислотних ланцюгів, в яких залишки амінокислот зв'язані пептидними зв'язками. Багато ферментів проявляють свою дію тільки

якщо вони зв'язані з кофактором. Щоб розрізнити діючий фермент та його білкову частину, використовують терміни «холофермент» та «апофермент», відповідно.



В якості кофакторів можуть бути:

1. іони металів, наприклад, Zn^{2+} в алкогольдегідрогеназі та карбоксипептидазі, Mn^{2+} в фосфотрансферазі, іони заліза в цитохромах.
2. органічні молекули – коферменти (коензими), наприклад, никотинамідаденіндифосфатаза (рис. 19.4), переносник гідроксильних груп і електронів, або коензим А, переносник ацильних груп.

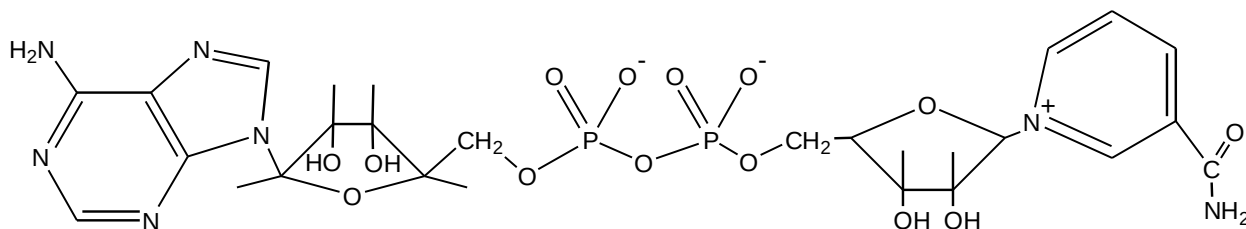


Рис. 19.4. Структурна формула коферменту никотинамідаденіндифосфатаза (NAD^+)

В організмі ферменти виконують роль каталізаторів біохімічних реакцій. Одна з особливостей ферментативних реакцій – явище насичення за субстратом, тобто при деяких умовах спостерігається відсутність залежності швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату. Рис. 19.5 ілюструє це явище.

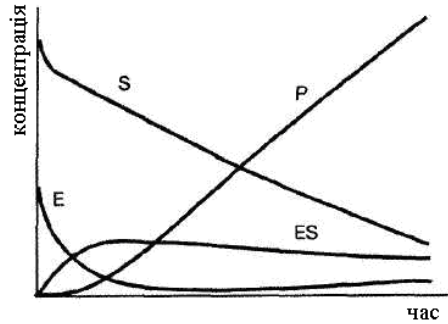
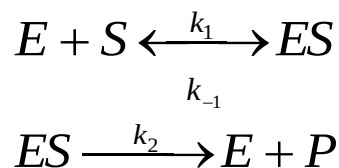


Рис. 19.5. Вплив концентрації субстрату на початкову швидкість ферментативної реакції

Якщо представити графічно залежність початкової швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату, то при невеликих концентраціях спостерігається лінійна залежність (перший кінетичний порядок). Далі порядок реакції має проміжне значення між першим та нульовим і, нарешті, при високих концентраціях спостерігається нульовий порядок.

Пояснити насичення за субстратом можна з позицій **кінетичної теорії ферментативних реакцій Міхаельса-Ментена**. У відповідності з цією теорією фермент E реагує з субстратом S з утворенням продукту P відповідно схемі:



На першій, оборотній, стадії утворюється комплекс ферменту із субстратом. Після другої стадії фермент визволяється. На рис. 19.6 показано зміну концентрацій окремих учасників реакції від часу.

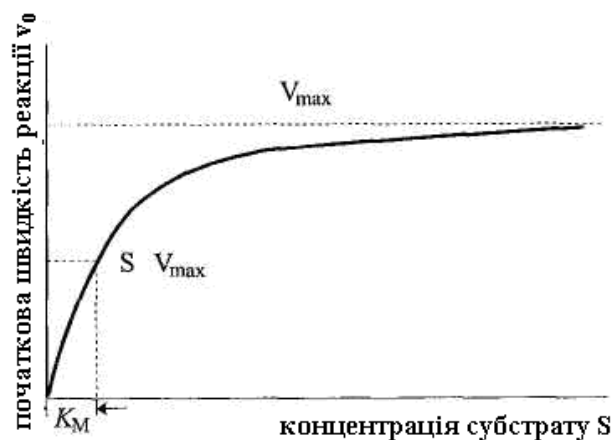


Рис. 19.6. Приблизний хід зміни концентрацій ферменту E, субстрату S, продукту реакції P та проміжного комплексу ES в залежності від часу

Результуючим рівнянням математичного апарату теорії є вираз для початкової швидкості утворення продукту ферментативної реакції:

$$V_0 = k_2 \frac{C_E [S]}{K_M + [S]},$$

де C_E – загальна концентрація ферменту; $[S]$ – рівноважна концентрація субстрату; K_M – стала Міхаельса-Ментена

Значення сталої Міхаельса-Ментена наведені в табл. 19.5.

Таблиця 19.5. Стала Міхаельса-Ментена для деяких аналітично важливих ферментативних реакцій

Фермент	Субстрат	K_M , мМ
Каталаза	H_2O_2	25
Гексокіназа	глюкоза	0,15
Глутаматдегідрогеназа	глутамат	0,12

Якщо концентрація субстрату достатньо велика $[S] \gg K_M$, то результуюче рівняння спрощується:

$$V_0 = V_{max} = k_2 C_E$$

В цих умовах швидкість реакції максимальна і залежить тільки від концентрації ферменту, але ж не субстрату (ми вже згадували явище насичення за субстратом). Таким чином, вимірювання швидкості реакції можна використати для визначення концентрації ферменту. Прикладом може бути визначення ферменту GOT – одного з ферментів класу трансaminaз, який каталізує реакцію:

Л-аспарагінова кислота + α -кетоглутарова кислота $\xrightarrow{GOT}$ щавлево-оцтова кислота + L-глутамінова кислота

Концентрація цього ферменту в сироватці крові людини є дуже важливим параметром, який характеризує протікання процесів метаболізму амінокислот.

При визначенні субстратів слід навпаки використовувати область концентрацій $[S] \ll K_M$. В цьому випадку рівняння початкової швидкості утворення продукту ферментативної реакції перетворюється на вираз

$$V_0 = \frac{k_2 C_E [S]}{K_M} = \frac{V_{max}}{K_M} [S] = const \cdot [S]$$

Визначення субстратів за допомогою ферментативних реакцій широко використовується в клінічному, промисловому, екологічному аналізі та в інших областях (табл. 19.6).

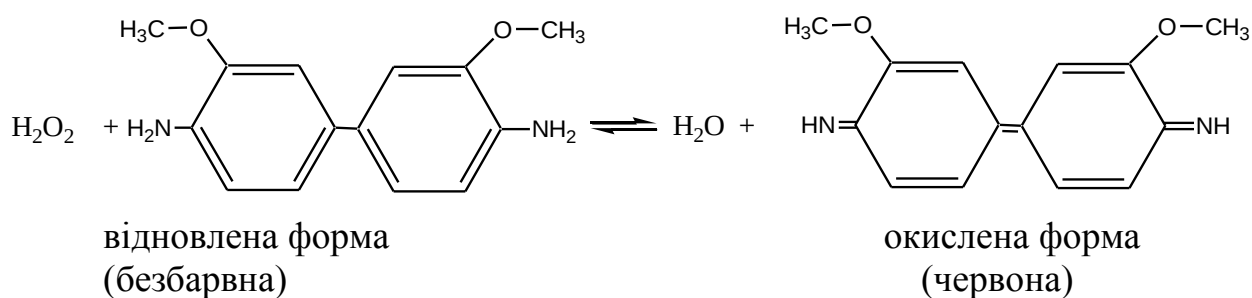
Таблиця 19.6. Приклади використання ферментативних реакцій для визначення субстратів

Субстрат	Ферментативна реакція	Фермент-каталізатор
<i>Медицина:</i>		
Глюкоза	глюкоза + O ₂ + H ₂ O = D-глюконолактон + H ₂ O ₂	глюкозооксидаза
Етанол (в крові)	етанол + НАД ⁺ = ацетальдегід + НАДН	алкогольдегідрогеназа
<i>Промисловість:</i>		
Пеніцилін	пеніцилін + H ₂ O ₂ = пеніцилінова кислота	пеніциліназа
Катехол	катехол + O ₂ = дикарбонова кислота	катехол-1,2-оксигеназа
<i>Екологія:</i>		
Фенол	фенол + O ₂ = о-бензохінон	поліфенолоксидаза

Способи детектування в ферментативних методах аналізу. В деяких випадках хід протікання ферментативних реакцій можна контролювати безпосередньо, спостерігаючи за зміною концентрацій любого з її учасників. Так, для вимірювання швидкості любой реакції з участю кисню можна використовувати кисневий датчик Кларка, а з участю іонів амонію – відповідний іоноселективний електрод.

Однак частіше використовують хімічні індикатори або додаткові індикаторні реакції. Так, для окисно-відновних реакцій як індикатор можна використовувати кофермент НАД⁺, оскільки УФ-спектри його окисленої (НАД⁺) та відновленої (НАДН) форм помітно розрізняються.

Використання індикаторних реакцій можна продемонструвати на прикладі визначення глюкози за допомогою глюкозооксидази (табл. 19.6). Одним з продуктів цієї реакції є пероксид водню. Додамо до системи додатковий реагент – о-діанізидин. Він безбарвний, однак у присутності пероксиду водню перетворюється до забарвленого продукту внаслідок реакції:

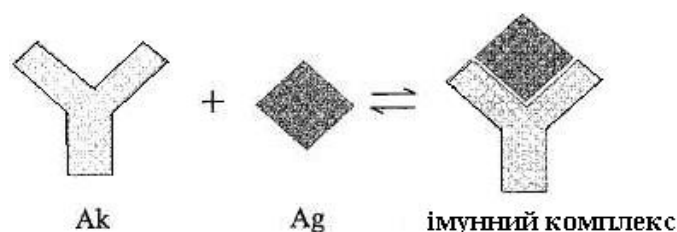


Продукт окислення – діїмін – інтенсивно поглинає світло при 460 нм. Це можна використовувати для фотометричного контролю перебігу ферментативної реакції.

Ще один напрямок розвитку біохімічних методів аналізу базується на використанні імунохімічних процесів. В основі методів **імуного аналізу** лежать взаємодії антиген-антитіло. Імунний аналіз використовує унікальну специфічність антитіла, що зв'язує антиген, з метою селективно розпізнати і визначити речовини, які є антитілами або антигенами.

Антитіло являє собою білок зі специфічним доменом, що зв'язує антигени, наприклад гамма-глобулін. **Антигени** – це біополімери (головним чином білки і полісахариди з молекулярними масами більш ніж 1000), здатні викликати імунну відповідь, тобто які викликають розвиток імунологічних реакцій. Можна домогтися високої селективності імуного аналізу, тому що інші сполуки в пробі розпізнаватися не будуть. Антитіла являють собою один з головних класів білків, об'єднаних назвою імуноглобуліни. Антиген не обов'язково повинен бути білком; це може бути будь-яка макромолекула, що здатна індукувати імунну відповідь і, у такий спосіб викликати утворення антитіл проти неї.

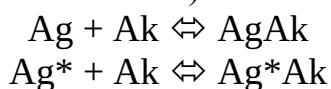
При попаданні в організм людини або тварини чужорідної високомолекулярної сполуки (антиген) природного походження вступає в дію імунна система. Вона виробляє спеціальну речовину «протиотруту» (антитіло), яка здатна зв'язати чужу речовину і знешкодити її. В результаті реакції антигена (Ag) з антитілом (Ak) утворюється імунний комплекс:



Вперше імунні реакції в аналітичній хімії було використано для визначення інсуліну в плазмі крові за допомогою антитіл проти інсуліну.

Основними принципами детектування в імунних методах аналізу є вимірювання люмінесценції, активності ферменту або радіоактивності. Існує два різновиди імуного аналізу – радіоімунний аналіз і гетерогенний імуоферментний аналіз.

Радіоімунні методи базуються на конкуруючому комплексоутворенні визначуваної речовини – природного антигену Ag – та синтетичного поміченого (радіоактивного) антигену Ag* – з антитілом Ak:



Концентрацію комплексу антитіла з поміченим антигеном визначають шляхом вимірювання радіоактивності. Для цього комплекс попередньо відділяють від надлишку поміченого антигену, що не прореагував. Для синтезу помічених антигенів зазвичай використовують ^{32}P , ^{35}S , ^3H , ^{14}C , ^{57}Co та ^{125}I . Використання цих ізотопів зручно, тому що відповідні елементи входять до складу більшості біологічних речовин, що визначаються радіоімунним методом. До того ж, це достатньо м'які випромінювачі, що зручно для роботи. Чутливість радіоімунного аналізу – декілька пікограмів в мл.

В методі *імуноферментного аналізу* використовують антиген, помічений не радіоактивним ізотопом, а ферментом. Молекули антитіла іммобілізують, часто шляхом простої адсорбції на активній поверхні. В результаті протікання конкуруючих реакцій з участю визначуваного і поміченого антигенів частина останнього виявляється зв'язаною у комплекс з антитілом і також сорбується на поверхні. Реакційний посуд відмивають від надлишку незв'язаного поміченого антитіла і додають необхідний субстрат для визначення ферменту, що адсорбований на поверхні разом з поміченим антитілом. Як і в інших ферментативних реакціях для визначення ферменту зазвичай використовують кінетичний метод з фотометричним детектуванням.

Межа виявлення різноманітних речовин методом гетерофазного імуноферментного методу знаходиться у діапазоні від нанограмів до мікрограмів в літрі.

Антитіла, які застосовують в імунохімічних методах аналізу, можна розглядати як специфічні реагенти на найрізноманітніші речовини, що створені самою природою. Здатність живих організмів до синтезу «аналітичних реагентів» відкриває можливості розробки імунних методів визначення навіть таких речовин, природу яких важко однозначно охарактеризувати з чисто хімічної точки зору, наприклад, гумусових речовин.

ПИТАННЯ ДЛЯ КОНТРОЛЮ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Назвіть основні об'єкти дослідження в клінічній аналітичній лабораторії та способи відбору їх проб.
2. Як визначають вміст газів в крові? Опишіть принципи дії електроду (сенсора) Кларка та газочутливих електродів. Замалюйте схему цих електродів.
3. В чому полягає суть тест-методів? Назвіть основні типи тест-методів.

4. Опишіть окремі приклади визначень за допомогою тест-методів в клінічних лабораторіях (визначення глюкози в крові, холестерину, білків, хлоридів, міді у сечі та її рН).
5. Імунологічний тест вагітності.
6. Що таке сенсори? Типи сенсорів.
7. Приклади біосенсорів. Схема ферментного електроду. Сенсорні аналізатори.
8. На чому ґрунтується імунний аналіз?

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

Абсорбційність – 330

Адсорбція – 122

Адсорбенти – 122

полярні – 123

неполярні – 124

Активність – 154

Амперометрія – 312

Аналіз – 10

активаційний – 384

атомно-абсорбційний – 330

атомно-флуоресцентний –
344

дробний – 10, 27

систематичний – 10, 27

електрогравіметричний –

315

імуний – 400

імуноферментний – 406

кількісний – 11, 227

кондуктометричний – 316

люмінесцентний – 360

нестандартні методи – 215

за спектрами

комбінаційного розсіювання – 374

рентгеноспектральний – 365

систематичний – 10, 27

стандартні методи – 215

якісний – 10, 29

якісний атомно-

абсорбційний – 330

якісний спектральний – 322

Аналіт – 10

Аналітична

група – 29

концентрація – 156

хімія – 10

Аналітичний сигнал – 12

Аніони – 140, 142

Аніонообмінники – 122

Антиген – 405

Антитіло – 405

Аргентометрія – 282

метод Мора – 284

метод Фольгарда – 284

метод Фаянса – 284

Асоціати іонні – 102

Атомізатори – 334

полум'я – 334

електротермічний – 337

холодного пару – 342

Атомізація – 342

Ауксохроми – 261

Баланс матеріальний – 156

Біосенсиори – 14, 398

Біохімічне споживання кисню
(БСК) – 267

Буферні розчини – 160

Буферна ємність – 163

Валіноміцин – 201

Відгонка – 106, 222

Відкриваний мінімум – 26

Відносне пересичення – 239

Відтворюваність – 230

Відхилення

стандартне – 232

відносне стандартне – 232

Вибірка випадкова – 230

Вибіркова сукупність – 230

Види люмінесценції – 360

Вимірювання

похибка – 227

правильність – 229

збіжність – 229

відтворюваність – 229

точність – 230

Випромінювання

- резонансне – 330
- радіоактивне – 381
- гальмове – 365
- Висота, еквівалентна теоретичній тарілці (BETT) – 116
- Вихід
 - енергетичний – 362
 - квантовий – 362
- Внутрішньокмплесні сполуки – 190
- Внутрішній електродізі – 316
- Вода
 - стехіометрична – 222
 - нестехіометрична – 222
- Вольтамперометрія – 304
- Гальванічний елемент** – 206
- Гасіння люмінесценції – 369
- Гемоглобін – 180
- Гетерогенні процеси – 119
- Генеральна сукупність – 230
- Гідроліз – 165
- Гіпотеза аналогій – 193
- Гравіметрія – 235
- Гравіметрична форма – 236
- Градуювальна функція – 17
- Градуювальний графік – 17
- Граничне розведення – 26
- Група
 - аналітична – 29
 - функціонально-аналітична – 193
 - хромофорна – 260
 - ауксохромна – 261
 - солетвірна – 193
 - комплексоутворююча – 193
- Групові реагенти – 29
- Датчик**
 - Кларка – 312
 - ферментативні – 312
- Декантація – 242
- Демаскування – 16, 186, 188
- Джерела випромінювання – 304
- Джерела резонансного випромінювання
 - лампа з порожнистим катодом – 331
 - високочастотна безелектродна лампа – 333
- Дентатність – 179
- Деполаризатор – 308
- Детектори
 - спектрофотометричні – 137
 - флюорометричні – 138
 - рефрактометричні – 136
 - кондуктометричні – 138
 - мас-селективні – 136
 - електронного захоплення – 132
 - полуменево-іонізаційний – 131
 - по теплопровідності – 131
 - універсальні – 130
 - селективні – 130
 - потоків – 130
 - концентраційні – 130
 - фотоелектропомножувачі – 343
 - візуальні – 325
 - фотографічні – 325
 - фотоелектричні – 325
- Диметилглюксим – 13, 195
- Дисперсія – 231
- Дистиляція – 106, 222
- Дитизон – 200
- Дифеніламін – 84, 269
- Діаліз – 106
- Дія однойменного іона – 172
- Добуток концентрацій – 172
- Добуток розчинності
 - термодинамічний – 169
 - реальний – 169
 - умовний – 170
- Довірчий інтервал – 233
- Довірча імовірність – 233

Еквівалент – 248
Екстрагент – 101
Екстракт – 101
Екстракція – 101
Електрогравіметрія – 244, 315
Електрод
 водневий – 205
 стандартний – 204
 індикаторний – 207, 291
 порівняння – 207, 292
 каломельний – 292, 293
 металевий – 291
 ртутний краплинний – 306
 скляний – 296
 хлорсрібний – 292
Електроди іоноселективні (ICE) – 293
 газочутливі – 303, 391
 з твердою мембраною – 296
 з рідкими мембранами – 298
 з пластифікованими мембранами – 299
 з біологічними мембранами – 302
 ферментні – 301
Електрод (сенсор) Кларка – 312, 389
Електродіаліз – 106
Електроліз внутрішній – 316
Електролітична комірка – 207
Електронний парамагнітний резонанс – 376, 379
Електропровідність питома – 316
Електрична провідність – 316
Електрофорез – 105
Електрофорез капілярний – 105
Елюат – 110
Елюент – 110
Елюювання – 110
Ефект
 сольовий – 170
 хелатний – 198

Оже – 366
Зеємана – 376
Ефективність – 120
Ємність іонообмінника – 142
Закон
 розподілу – 102
 діяння мас – 157
 нормального розподілу – 232
 еквівалентів – 246
 Фарадея – 244
 Бугера – Ламберта – Бера – 330, 350
 світлопоглинання – 330, 350
 адитивності – 351
 Вавілова – 362
 Стокса-Ломеля – 362
 Мозлі – 366
 Вульфа-Брега – 366
 радіоактивного розпаду – 382
Зміщення хімічне – 377
Зонна плавка – 107
Ізоморфізм – 99
Індекс R_f – 147
Індекс утримання Ковача – 113
Індикаторна помилка – 262
Індикатори титрування
 кисотно-основного – 257
 природні – 258
 синтетичні – 259
 окисно-відновного – 269
 комплексометрії – 279
 аргентометрії – 284
Індикатори
 металохромні – 279
 адсорбційні – 284
Інтервал переходу забарвлення індикаторів
 кисотно-основних – 259, 261

- окисно-відновних – 269
- Іонізаційні лічильники – 383
- Іонофор – 298
- Іонна сила – 154
- Іонообмінні смоли – 140
- Іонометрія – 303
- ІЧ-спектроскопія – 357
 - з Фур'є перетворенням – 359
- Йодометрія** – 271
- Катіони** – 140, 142
- Катіонообмінники – 140, 142
- Кваліфікація реактивів – 28
- Квантовий вихід – 362
- Квартування – 220
- Квантометри – 326
- Коефіцієнт
 - розподілу – 100, 103, 115, 143
 - активності – 154
 - конкурентної побічної реакції – 156
 - пропускання – 350
 - селективності – 119, 144
 - ємності – 121
 - рухомості – 148
- Кізельгур – 124
- Класифікація катіонів
 - кисотно-основна – 29
 - сірководнева – 31
- Класифікація аніонів – 32
- Колектор – 98
- Комірка
 - електролітична – 207
 - електрохімічна – 206
- Комплексонати – 187, 201
- Комплексні сполуки – 178
- Комплексони – 200
- Комплексон III (трилон Б) – 200, 276
- Комплекси
 - інертні – 181
 - лабільні – 181
- Константа**
 - розподілу – 103
 - екстракції – 103
 - рівноваги – 153
 - дисоціації – 153
 - термодинамічна – 157
 - концентраційна – 157
 - умовна – 158
 - загальна константа стійкості – 181
 - ступінчаста – 181
 - нестійкості – 182
 - рівноваги ОВР – 212
 - діамагнітного екранування – 377
- Концентрація**
 - рівноважна – 156
 - загальна (аналітична) – 156
- Концепція хелатного ефекту – 198
- Координаційне число – 179
- Крива титрування – 251
 - кисотно-основного – 251, 253, 255, 256
 - перманганатометрії – 268
 - комплексометрії – 278
 - аргентометрії – 283
 - потенціометрії – 304
 - амперометрії – 313
- Краун-ефіри – 201
- Криптанди – 202
- кристалізація керована – 106
- Критерій розділення – 121, 148
- Кулонометри – 314
- Кювети – 337, 353
- Лампа**
 - з порожнистим катодом – 331
 - високочастотна безелектродна – 333
- Лінії**
 - стоксові – 374

- антистоксові – 374
- Лічильники
 - іонізаційні – 383
 - сцинтиляційні – 384
- Макроаналіз** – 24
- Макроцикли – 201
- Маскування – 16, 185
- Мас-спектрометрія – 369
- Мас-спектрометрія квадрупольна – 371
- Матеріальний баланс – 156
- Межа виявлення – 18
- Мембрана – 293
- Мембранні електроди – 293
- 8-Меркаптохінолін – 197
- Меркурометрія – 287
- Метиловий оранжевий – 261
- Метод – 216
- Метод
 - градувального графіка – 21
 - стандартів – 21
 - добавок – 21
 - зовнішнього стандарту – 114
 - внутрішнього стандарту – 114
 - нормування – 114
- Методи аналізу
 - потенціометричний – 20, 207, 290
 - кулонометричний – 314
 - атомно-емісійний – 321
 - атомно-емісійний з ІЗП – 324
 - ізотопного розведення – 386
 - інструментальні – 12
 - біоаналітичні – 388
 - ферментативні – 400
 - імунні – 397
 - радіоімунні – 405
 - стандартні – 215
 - фізичні:
 - аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання – 374
 - радіоспектроскопія – 377
 - ядерний магнітний резонанс – 376
 - електронний парамагнітний резонанс – 379
- Методи спектрального аналізу
 - атомний – 321, 322
 - молекулярний – 347
 - абсорбційний – 30
 - емісійний – 321
 - флуоресцентний – 344
 - люмінесцентний – 360
 - полуменевофотометричний – 37, 329
- Методика – 216
- Метрологія – 229
- Мікроаналіз – 24
- Мольна частка – 156, 183
- Молярна концентрація еквівалента – 248
- Молярна маса еквівалента – 248
- Моніторинг – 13
- Монохроматори – 316, 325, 343, 353
- Напівмікроаналіз** – 24
- Невизначеність – 234
- α -Нітрозо- β -нафтол – 195
- Об'єкти** елементарні – 10
- оже-спектроскопія – 368
- оже-електрони – 366
- Оклюдія – 99
- 8-Осихінолін – 62, 196
- Оптична густина – 330, 351
- Осади
 - аморфні – 237, 240
 - кристалічні – 237, 240

Осадження – 97, 236

Осаджувач – 237

Пересичення відносно – 239

Період напіврозпаду – 382

Перенапруга – 305

Перманганатометрія – 265

Питома електропровідність – 316

Пік хроматографічний – 110

Піксель – 326

Плазма – 324

Полум'я – 323, 334

Полуменева фотометрія – 37, 329

Показник титрування
кисотно-основного – 260

Поліхроматор – 326

Полярограма – 307, 308

інтегральна – 310

диференціальна – 310

Полярографія – 305

осцилографічна – 310

диференціальна імпульсна –
310

переміннострумова – 311

інверсійна – 311

Поляризація – 305

Потенціал

дифузійний – 293

окисно-відновний – 204

стандартний – 205

напівхвилі – 308

Похибка – 227

систематичні – 227

випадкові – 227

грубі промахи – 227

Правило

гіпотези аналогій – 191

циклів – 198

добутку розчинності – 172

дзеркальної симетрії

Левшина – 363

Панета-Фаянса-Гана – 99

Приймачі випромінювання – 325,
343, 359

Проба

генеральна – 218

лабораторна – 219

аналітична – 219

арбітражна – 219

Провідність

електрична – 316

питома електропровідність –
316

Процес

рівноважний – 152

гетерогенний – 119

Радіоспектроскопія – 376

Радіоактивний розпад – 381

Реакції якісні – 23

Редокспара – 204

Реекстрагент – 102

Реекстракція – 102

Резонанс

електронний парамагнітний
(ЕПР) – 376, 379

ядерно магнітний (ЯМР) –
376

Рівняння

Нернста – 208

Ільковича – 309

Ломакіна – 322

Розріджувач – 101

Розпад

α – 381

β – 381

Розсіяння комбінаційне
(раманівське) – 374

Розчин

буферний – 160

ненасичений – 172

насичений – 172

пересичений – 172

титрований – 246

Розчинність – 171

- Рухливість – 105
- Самопоглинання** – 322
- Селективність
 - іонного обміну – 142
 - реакції – 25
- Сенсори – 14, 301, 398
- Сенсор хімічний – 14, 399
- Середнє лігандне число – 182
- Сигнал
 - аналітичний – 12
 - фізичний – 12
 - хімічний – 12
 - біологічний – 13
 - специфічний – 16
 - неспецифічний – 16
- Системи
 - рівноважні – 152
 - ідеальні – 153
 - реальні – 153
 - гетерогенні – 168
 - експертні – 224
- Сольовий ефект – 170
- Сорбенти – 125
 - нормально-фазові – 126
 - обернено-фазові – 127
 - іонообмінні – 140, 141
- Сорбція – 100
- Спектр – 321
- Спектр флуоресцентний – 344
- γ-Спектроскопія – 385
- Спектрофотометрія – 347
- Специфічність – 16, 25
- Співосадження
 - поверхнєве (зовнішнє) – 98
 - внутрішнє – 98
- Стандартизація розчинів
 - кислот – 250
 - лугів – 251
 - перманганату калію – 266
 - комплексну III – 276
 - тіосульфату натрію – 272
- Стандартні зразки – 229
- Стандартне відхилення – 232
- Старіння осадів – 240, 241
- Стійкість
 - кінетична – 181
 - термодинамічна – 181
- Стрибок титрування
 - кисотно-основного – 252
 - перманганатометрії – 268
 - комплексонометрії – 278
 - аргентометрії – 283
 - потенціометрії – 304
 - амперометричного – 313
- Струм
 - залишковий – 307
 - конденсаторний – 308
 - ємнісний – 308
 - дифузійний – 308
- Ступінь
 - екстракції – 103
 - гідролізу – 164
- Сублімація – 107
- Схема розділення катіонів – 33, 34
- Сцинтиляційні лічильники – 384
- Теорія**
 - дифузійна (кінетична) – 118
 - теоретичних тарілок – 116
 - кінетична ферментативних реакцій Міхаельса-Ментена – 402
 - індикаторів – 259, 260
- Термогравіметрія – 244
- Тест-методи – 391
- Тест імунологічний (вагітності) – 397
- Титр – 246
- Титр за визначуваною речовиною – 246
- Титрант – 246
- Титрування
 - пряме – 247
 - зворотне – 247
 - по заміщенню – 247

- кислотно-основне – 250
- окисно-відновне – 265
- комплексометричне – 274
- осаджувальне – 282
- потенціометричне – 304
- амперометричне – 312, 313
- Точка еквівалентності – 246
- Фаза** – 168
 - нерухома – 109
 - рухома – 109, 128, 134
- Фактор**
 - розділення – 119
 - еквівалентності – 248
 - спектроскопічного розщеплення – 380
 - гравіметричний – 236
 - утримування – 121
- Фенолфталеїн – 261
- Фермент – 400
- Фероїн – 270
- Фіксанал – 251
- Фільтрація – 107
- Флотація – 107
- Флуориметр – 363
- Флуоресценція – 361
- Фон (шум) – 19
- Фосфоресценція – 361
- Фотодіод – 326
- Фотодіодна лінійка – 326
- Функція**
 - градувальна – 17
 - утворення (Б'єрума) – 182
 - закомплексованості – 183
- Характеристики**
 - іоноселективних електродів (ІСЕ)
 - інтервал виконання електродної функції – 295
 - селективність – 295
 - час відгуку – 296
 - Хвиля полярографічна – 308
 - Хелатометрія – 274
 - Хелати – 190
 - Хемосорбція – 100
 - Хемілюмінесценція – 365
 - Хімічне зміщення – 377
 - Хімічне споживання кисню (ХСК) – 267
 - Хлорофіл – 109
 - Хроматограма – 111
 - Хроматограф
 - рідинний – 135
 - газовий – 129
 - Хроматографія – 109
 - адсорбційна – 146
 - високоєфективна рідинна (ВЕРХ) – 133, 146
 - газова – 128
 - газоадсорбційна – 111
 - газорідинна – 111
 - гель-проникаюча – 139
 - рідинна – 133
 - іонообмінна – 140
 - іонна – 144
 - надкритична флюїдна – 150
 - розподільна – 111, 125, 133
 - площинна – 147
 - тонкошарова – 147
 - паперова – 147
 - ситова – 138
 - молекулярно-ситова – 138
 - ексклюзивна – 138
 - Хромато-мас-спектрометрія – 370
 - Хромофори – 260
 - Частка мольна** – 156, 183
 - Чутливість**
 - методу – 17
 - реакції – 26
 - Ядерний магнітний резонанс** – 376