

МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Кафедра Фармацевтичної хімії та технології ліків

ЗАТВЕРДЖУЮ



Проректор з науково-педагогічної роботи

Едуард БУРЯЧКІВСЬКИЙ

«01» вересня 2024 р.

**МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
ДО ЛЕКЦІЙ З НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

(назва навчальної дисципліни)

Рівень вищої освіти: другий (магістерський)

Галузь знань: 22 «Охорона здоров'я»

Спеціальність: 226 «Фармація, промислова фармація»

Спеціалізація: 226.01 «Фармація»

Освітньо-професійна програма: Фармація, промислова фармація

Затверджено:

Засіданням кафедри фармацевтичної хімії та технології ліків
Одеського національного медичного університету

Протокол № 1 від “29” серпня 2024 р.

Розробники:

Голубчик Христина Олегівна, к.х.н., асистент кафедри фармацевтичної хімії та технології ліків ОНМедУ

Нікітін Олексій Володимирович, старший викладач закладу вищої освіти кафедри фармацевтичної хімії та технології ліків ОНМедУ

Рецензенти:

Рекомендовано до друку Предметною цикловою методичною комісією з фармацевтичних дисциплін Одеського національного медичного університету

Протокол № 1 від “29” серпня 2024 р.

Рекомендовано до друку Центральною координаційною методичною радою Одеського національного медичного університету

Протокол № ____ від “ ____ ” _____ 20__ р.

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради Одеського національного медичного університету

Протокол № ____ від “ ____ ” _____ 20__ р.

Лекція № 1

Тема: Теоретичні основи аналітичної хімії. Аналітична хімія як наука. Предмет та завдання аналітичної хімії. Хімічний аналіз та його види. Аналітичні властивості речовин, аналітичні реакції та вимоги до них.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: ознайомити студентів з предметом, змістом та історією розвитку аналітичної хімії, сформулювати у студентів знання про використання різних хімічних та фізико-хімічних методів для якісного та кількісного аналізу лікарських речовин.

Основні поняття: аналітична хімія, якісний аналіз, кількісний аналіз, хімічний метод аналізу, фізичний метод аналізу, фізико-хімічний метод аналізу, мікроаналіз, мікроаналіз, напівмікроаналіз, ультрамікроаналіз, аналітична реакція, аналітичний ефект, аналітичний реагент

План і організаційна структура лекції:

1. Предмет аналітичної хімії, її місце і роль серед інших хімічних дисциплін
2. Методи аналітичної хімії
3. Якісний аналіз. Аналітичні реакції
4. Якісний аналіз катіонів

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Предмет аналітичної хімії, її місце і роль серед інших хімічних дисциплін

Аналітична хімія - це фундаментальна хімічна наука про методи визначення якісного та кількісного складу сполук та їх сумішей, а також встановлення хімічної структури речовин. Предметом аналітичної хімії є дослідження теоретичних засад методів аналізу, розробка аналітичних методів та практичне виконання аналізів.

Основні завдання аналітичної хімії:

1. Розвиток теорії хімічних процесів, розрахунок складних хімічних систем на основі термодинамічних та квантохімічних уявлень з використанням алгоритмів та обчислювальної техніки.

2. Вивчення взаємозв'язку між будовою речовин та їх хіміко-аналітичними властивостями: створення на основі аналітичних властивостей та аналітичних реакцій речовин методів хімічного аналізу; підвищення точності та правильності результатів аналітичних визначень та розробка методів оцінки їх точності та правильності

3. Дослідження структури найважливіших біологічно активних сполук, розвиток біоаналітичної хімії.

4. Розвиток інструментальних методів аналізу; вирішення проблеми хімічної метрології - розробка та вдосконалення одиниць виміру, відтворюваність їх у вигляді еталонів, використання стандартних зразків хімічного складу речовин та матеріалів.

5. Хіміко-технологічний контроль виробництва всіх його етапах

Аналітична хімія найтіснішим чином пов'язана не тільки з хімічними, а й іншими науками: фізикою, біологією, геохімією, металургією, медициною, агрохімією і т.д. Так, наприклад, жодний висновок про цінність родовища мінералів або якість металічних сплавів не може робитись без попереднього хімічного аналізу. Чого варті були б дослідження Місяця без ретельного дослідження хімічного складу його ґрунту?

Велику роль аналітична хімія грає в тих галузях промисловості і транспорту, де необхідний постійний ретельний контроль хімічного складу вихідної сировини, напівпродуктів і готової продукції. Наведемо лише один з безлічі прикладів, близький до вибраного вами фаху.

2. Методи аналітичної хімії

Основним методом аналітичної хімії є аналіз.

Хімічний аналіз — сукупність дій, у результаті яких отримують інформацію про хімічний склад об'єкта. Засоби хімічного аналізу — реактиви, прилади, стандартні зразки тощо.

Метод аналізу — універсальний і теоретично обґрунтований спосіб визначення складу, в основу якого покладений зв'язок між складом і властивістю, яка визначається.

Методика аналізу — застосування методу аналізу до конкретного визначуваного об'єкта з докладним описом усіх аналітичних операцій.

Методика аналізу може включати наступні етапи:

- Відбір проби
- Пробопідготовка
- Отримання аналітичного сигналу
- Обробка та інтерпретація результатів

Щоб краще зрозуміти відмінність між наведеними поняттями розглянемо приклад. Уявимо, що на аналіз надійшов препарат кальцій хлорид 10% для інекцій. Хімічний аналіз пролягає в постановці загального питання — якісно та кількісно довести що в ампулах CaCl_2 10% .

Метод аналізу який застосовуємо:

1. для якісного визначення: катіонів кальцію у розчині — пробірочна реакція з карбонат-іоном, оксалат-іоном, гексаціаноферратом (II) калію; хлорид аніонів — пробірочна реакція з катіонами срібла.
2. для кількісного визначення кальцію хлориду у розчині можна використовувати титриметричні методи аналізу: аргентометрія та комплексонометрія.

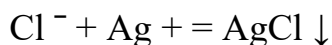
У методиці ми завжди наводимо конкретні значення: до 1 мл розчину кальцію хлориду додати 2 мл розчину амонію оксалату. Спостерігаємо утворення білого кристалічного осаду.

Методи аналізу класифікують за:

- 1) вимірюваною властивості аналізованої речовини: хімічні, фізичні та фізико-хімічні;
- 2) способам вирішення того чи іншого завдання – якісний аналіз (ідентифікація та виявлення) та кількісний аналіз.
- 3) масою речовини, взятої для аналізу
- 4) об'єктом аналітичного контролю та метою аналізу: маркування, швидкісні або експресні аналізи, арбітражні аналізи;

За методом визначають хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи аналізу.

У хімічних методах якісного аналізу визначається елемент або іон переводять в яку-небудь сполуку хімічним шляхом, що володіє тими чи іншими властивостями, на підставі яких можна встановити, що утворилася саме ця сполука. Хімічне перетворення називається аналітичної реакцією, а речовина, яка його викликала, - реагентом. Прикладом аналітичної реакції може бути реакція взаємодії хлорид -іонів з катіонами срібла, в результаті якої утворюється білий сирнистий осад $\text{AgCl} \downarrow$. При цьому можна сказати, що хлориди є реагентом на катіони срібла, і навпаки.



Фізичні методи аналізу - це методи, які дозволяють визначити склад речовини, не вдаючись до використання хімічних реакцій. Фізичні методи засновані на вимірі будь-яких параметрів системи (оптичних, електричних, магнітних, теплових), які є функцією складу. До фізичних методів аналізу відносяться спектральний, люмінесцентний, рентгеноструктурний, мас-спектрометричний методи аналізу. Наприклад, в спектральному аналізі досліджують спектри випромінювання, які виникають при внесенні речовини в полум'я пальника, електричної дуги та ін. За наявністю в спектрі ліній,

характерних для даних елементів, судять про присутність цих елементів у досліджуваній речовині, а по яскравості ліній - про їх кількісний вміст.

Фізико-хімічні методи аналізу засновані на вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях. Наприклад, колориметрія - використовує явище зміни кольору розчину в ході хім. реакції, кондуктометрія - зміна електропровідності і т.д. Між фізичними та фізико-хімічними методами не завжди можна провести строгу кордон. Іноді їх об'єднують під общім назвою «інструментальні» методи, так як для виконання тих чи інших вимірів потрібні «інструменти» - прилади, що дозволяють з великою точністю вимірювати значення певних параметрів, що характеризують ті чи інші властивості речовини.

Залежно від того, з якими кількостями речовини оперіують при виконанні аналітичних реакцій, розрізняють: макро-, полумікро-, мікро- і ультрамікрометоди якісного аналізу.

При макроаналізі досліджують порівняно великі кількості речовини (0,5-1 г) або 20-50 мл розчинів. Реакції проводять у звичайних пробірках (ємністю 10-20 мл), хімічних склянках.

При мікроаналізі звичайно мають справу з приблизно в 100 разів меншими кількостями досліджуваного речовини, тобто з декількома мілілітрами твердої речовини або з декількома десятими частинами мілілітра розчину. При цьому користуються високочутливими реакціями, що дозволяють виявити присутність окремих складових частин навіть при малому вмісті їх в досліджуваній речовині. Реакції виконують мікрокристалоскопічним або крапельним методом.

Аналіз тієї чи іншої речовини здійснюють з метою встановлення його якісного або кількісного хімічного складу. Відповідно до цього розрізняють, і так історично склалось, якісний і кількісний аналіз. Задачі якісного аналізу різноманітні, проте усі вони зводяться до якісного відкриття (виявлення).

Отже, за допомогою якісного аналізу знаходять, з атомів яких елементів, іонів, груп атомів, в тому числі функціональних груп органічних сполук, і молекул (кристалів) складається аналізуємий об'єкт.

Кількісний аналіз дозволяє встановлювати кількісні (масові або об'ємні) співвідношення між складовими частинами хімічних сполук або сумішей речовин. При дослідженні складу невідомої речовини якісний аналіз завжди передує кількісному, оскільки вибір методу кількісного визначення складових аналізуємої речовини залежить від результатів якісного аналізу.

Якісний і кількісний хімічний аналіз об'єднує те, що, по-перше, в основі їх обов'язково лежить так звана аналітична реакція, по-друге, те, що виконання відповідних визначень, як правило, не потребує складних вимірних приладів (інструментів).

3. Якісний аналіз. Аналітична реакція

У якісному аналізі залежно від складу досліджуваної суміші розрізняють:

- аналіз неорганічних речовин, що включає визначення катіонів та аніонів;
- аналіз органічних речовин, який включає елементний аналіз і функціональний аналіз;
- молекулярний аналіз – аналіз окремих хімічних сполук.

У хімічних методах аналізу використовують характерні якісні аналітичні реакції. Речовину, яку використовують для проведення якісної аналітичної реакції, називають реагентом.

Аналітичні реакції – реакції, що застосовуються в якісному аналізі і базуються на перетворенні досліджуваної речовини внаслідок взаємодії з аналітичним реагентом з утворенням продуктів із характерними аналітичними ознаками (ефектами) (утворення осадів, забарвлених сполук, розчинення осадів, виділення газів, утворення кристалів характерної форми, поява або гасіння люмінесценції, забарвлення полум'я газового пальника тощо).

Реакція, яка використовується в якісному аналізі, повинна задовольняти наступним вимогам:

- перебігати швидко, практично миттєво;
- супроводжуватись зовнішнім ефектом: утворення характерного осаду, газу або появою забарвлення;
- бути практично необоротною, тобто перебігати переважно в одному напрямку;
- бути якомога більш специфічною і відрізнятись високою чутливістю.

Чутливість реакцій визначається наступними параметрами:

Межа виявлення ($m_{\min}$ або $C_{\min}$) – найменша маса або концентрація речовини, яку із заданою довірчою ймовірністю можна відрізнити від сигналу контрольного досліду.

Мінімальна (гранична) концентрація ($C_{\min}$) – найменша концентрація іонів або речовини, при якій дана реакція ще дозволяє виявляти їх у малому об'ємі розчину (0,01-0,03 см³).

$$C_{\min} = \frac{1}{V}, \text{ г/см}^3$$

де V – об'єм розчинника, см³, який приходить на 1 г речовини або іонів, що визначаються.

Граничне розведення (W) – показник, що є зворотним до мінімальної концентрації

$$W = \frac{1}{C_{\min}}, \text{ см}^3 / \text{г}$$

Взаємозв'язок між цими показниками визначається наступним чином:

$$m = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6$$

де: m — відкриваємий мінімум, мкг;

$C_{\min}$ — гранична концентрація, г/см³;

W — граничне розведення;

$V_{\min}$ — мінімальний об'єм розчину, необхідний для визначення досліджуваних іонів, см³.

Умови, що впливають на чутливість аналітичної реакції:

- 1) достатня концентрація реактиву та аналізованої речовини в розчині, який аналізують;
- 2) наявність відповідного значення рН середовища;
- 3) дотримання температурного режиму;
- 4) обсяг аліквоти (обсяг проби аналізованої речовини), взятої щодо одного аналізу;
- 5) послідовність додавання реактивів.

Способи підвищення чутливості аналітичної реакції:

- 1) збільшення концентрації визначається речовини в розчині, який аналізують, і реактиву, який додають;
- 2) створення умов для прискорення утворення осаду (охолодження розчину, внесення центрів кристалізації, додавання органічного розчинника тощо);
- 3) зменшення розчинності осаду шляхом додавання органічних неелектролітів, наприклад, етанолу, ефіру;
- 4) використання маскування іонів, що заважають.

Маскування - це усунення впливу іонів, що заважають, шляхом зв'язування їх у комплексні сполуки за допомогою комплексонів, тартратної кислоти, фторид-іону, хлорид-іону.

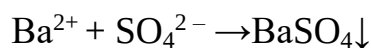
Аналітичні реакції можуть виконуватися «сухим» і «мокрим» шляхом. У першому випадку досліджувана речовина і реагенти беруть у твердому стані і зазвичай здійснюють реакцію, нагріваючи їх до високої температури; у другому випадку спостерігають взаємодію досліджуваної речовини та відповідних реагентів в розчині.

До реакцій, виконуваних сухим шляхом, належать реакції фарбування полум'я солями металів, а також реакції фарбування плава, отриманого при нагріванні речовини з тетраборат калію або фосфатом натрію у вушку платинового дроту.

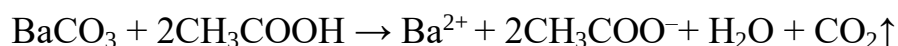
Більшість аналітичних реакцій проводять мокрим шляхом, т. Е. В розчинах, а в процесі розчинення багато речовини розпадаються (дисоціюють)

на іони - позитивно і негативно заряджені частинки, тому їх записують у скороченій іонній формі:

- для сильних електролітів записують тільки іони, які вступають в реакцію, що призводить до утворення малорозчинної сполуки, слабого електроліту або газоподібного продукту, наприклад:



- слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні речовини записують у молекулярній формі, наприклад:



Методи з техніки виконання характерних реакцій мокрим способом:

1) Пробірковий - реакцію осадження проводять у центрифужних пробірках, які поміщають кілька крапель досліджуваного розчину і додають кілька крапель реактиву, перемішують скляною паличкою.

2) Безпробірковий:

а) крапельний - змішуванням краплі досліджуваного розчину і реактиву на фарфоровій (керамічній або скляній) плитівці з поглибленнями, на склі або на фільтрувальному папері або в краплинній пробірці

б) мікрокристалоскопічний – наносять 1 - 2 краплі досліджуваного розчину і 1 - 2 краплі реактиву, що дає характерне утворення кристалів, які розглядають під мікроскопом

в) екстракційний.

В аналітичній хімії широко використовують такі реакції як характерні, специфічні та групові.

Характерні реакції - це такі реакції, у яких з даним видом іонів утворюються продукти з особливо яскраво вираженими зовнішніми ознаками: яскраво виражена кристалічна структура осаду чи колір осаду; виразна зміна кольору розчину; виділення газу.

Специфічні реакції – реакції, що дозволяють виявити ту чи іншу речовину (іон) у присутності інших речовин (іонів).

Селективні (вибіркові) реакції – це аналітичні реакції реактиву з обмеженим числом іонів. Чим менше число іонів, які вступають в реакцію з даним реактивом, тим більш селективною або вибірковою є дана реакція і реактив.

Групові реакції – це аналітичні реакції реактиву з певною групою іонів, що дозволяють відокремити цю групу від інших іонів.

Групові реагенти повинні відповідати певним вимогам:

- кількісно розділяти іони за їх аналітичними групами (залишкова концентрація в розчині не повинна перевищувати 10^{-6} моль/л);
- надлишок групового реагенту не повинен заважати виявленню іонів, що залишаються в досліджуваній пробі;
- отриманий осад повинен легко розчинятися у певних реагентах щодо подальшого аналізу.

4. Якісний аналіз катіонів

У більшості випадків при аналізі катіонів присутність одних іонів заважає визначенню інших, тому що специфічні реакції існують лише на окремі іони. У зв'язку з цим виявлення іонів найчастіше проводять за допомогою систематичного перебігу аналізу. Розрізняють два методи аналізу: дробовий та систематичний.

- Систематичний - поділ суміші іонів за допомогою групових реагентів на групи і подальшому виявленні іонів за допомогою селективних реакцій.
- Дробний – виявлення кожного іона у присутності інших з використанням специфічних реакцій чи проведення реакцій за умов, що виключають вплив інших іонів.

В залежності від використовуємого групового реагенту розрізняють такі класифікації систематичного аналізу: сірководневу (сульфідну), аміачно-фосфатну та кислотно-основну. Сірководнева заснована на розчинності сульфідів катіонів, аміачно-фосфатна – на різній розчинності фосфатів катіонів, а кислотно-основна – на різній розчинності гідроксидів та деяких солей, утворених катіонами та сильними кислотами. Найбільш вживаною

класифікацією є кислотно-основна класифікація в якій катіони поділяються на 6 груп.

Група	Катіони	Груповий реагент	Аналітичний ефект
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Відсутній	Відсутній
II	Ag^+ , $\text{Hg}_2^{2+}(\text{I})$, Pb^{2+}	Розчин HCl (2 M)	Білі осад
III	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}	Розчин H_2SO_4 (1 M) ($+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Білі осад, не розчинні в кислотах і основах
IV	Zn^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+} , As^{3+} , As^{5+}	Розчин NaOH (6M) у присутності 3% H_2O_2	Осад, розчинні в надлишку групового реагенту
V	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Bi^{3+}	Надлишок розчину NH_4OH	Осад, не розчинні в надлишку групового реагенту
VI	Cu^{2+} , Co^{2+} , $\text{Hg}^{2+}(\text{II})$, Ni^{2+}	Надлишок розчину NH_4OH	Осад, розчинні в надлишку групового реагенту

Загальне матеріальне та навально-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Предмет, задачі аналітичної хімії.
2. Чим відрізняється метод та методика аналізу.
3. Що таке аналітична реакція? Які вимоги висувають до неї?
4. Що таке чутливість реакції? Які її характеристики?

5. Способи виконання аналітичної реакції (сухий та мокрий). Коротка характеристика кожного зі способів.
6. Що таке систематичний аналіз? Що таке дробовий метод?
7. Які існують класифікації катіонів залежно від групового реагенту?
8. Схарактеризуйте групи катіонів за кислотно-основною класифікацією.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.
5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.
6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за

загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. – Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна", 2018- 396 с.

Лекція № 2

Тема: Основні положення теорії сильних електролітів. Закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії. Використання закону діючих мас до рівноваг у гетерогенних системах та його значення в аналітичній хімії.

Використання закону діючих мас до рівноваг у гетерогенних системах та його значення в аналітичній хімії. Константа розчинності. Фактори, що впливають на гетерогенну рівновагу. Умови утворення та розчинення осадів. Іонна сила розчину. Сольовий ефект. Застосування процесів осадження та розчинення в аналізі.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про теорію електролітичної дисоціації, ознайомити студентів з поняттями загальна та активна концентрація іонів,

коефіцієнт активності. Вивчити закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії, в тому числі і в гетерогенних системах.

Основні поняття: аналітична хімія, електроліт, неелектроліт, константа дисоціації, загальна та активна концентрація іонів, коефіцієнт активності, добуток розчинності, розчинність, константа розчинності, сольовий ефект.

План і організаційна структура лекції:

1. Теорія сильних електролітів. Загальна та активна концентрація іонів, зв'язок між ними, коефіцієнт активності.
2. Закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії.
3. Гетерогенні системи, константа розчинності. Умови утворення та розчинення осадів.
4. Іонна сила розчину. Сольовий ефект.

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Теорія сильних електролітів. Загальна та активна концентрація іонів, зв'язок між ними, коефіцієнт активності.

За здатністю проводити електричний струм усі речовини поділяються на електроліти та неелектроліти.

Електроліти – речовини, що здатні проводити електричний струм.

За електропровідністю та особливостями передачі електричного струму речовини поділяються на провідники першого роду (метали та їх сплави), в яких електрика переноситься за рахунок переміщення електронів, і провідники другого роду, де електрика передається за допомогою іонів.

Речовини, які не проводять електричний струм ні в розплавленому, ні в розчиненому стані, називаються неелектроліти.

Згадаємо основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.

1. Розчинення електроліту супроводжується його розкладом на позитивно і негативно заряджені іони, які піддаються сольватації (або гідратації,

якщо розчинником є вода).Сольватовані іони перебувають у стані неупорядкованого теплового руху і переміщуються у розчині за різними напрямками.

2. При пропусканні електричного струму через розчин чи розплав електроліту іони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені іони переміщуються до катода (саме тому вони одержали назву катіон), а негативно заряджені – до анода, тому вони називаються аніон.
3. Електролітична іонізація є оборотним процесом, тобто одночасно з розпадом молекул на іони відбувається зворотний процес – сполучення іонів у молекули – так звана асоціація.
4. Електрична провідність і деякі інші загальні властивості розчинів електролітів пропорційні сумарній концентрації молекул та іонів.
5. Кількісними характеристиками процесу дисоціації є ступінь і константа дисоціації.

Ступінь дисоціації – це відношення концентрації електроліту, що розпався на іони, до його загальної концентрації в розчині:

$$\alpha = C_{\text{дис}} / C_{\text{заг}}$$

де $C_{\text{дис}}$ і $C_{\text{заг}}$ – відповідно молярна концентрація тієї частини електроліту, що розпався на іони, і його загальна концентрація, моль/л.

Залежно від здатності електроліту до дисоціації і, як наслідок, від величини ступеню дисоціації в розведених розчинах, всі електроліти поділяють на окремі групи: сильні, середньої сили і слабкі.

Сильні електроліти – це ті, для яких ступінь дисоціації у розведених розчинах має достатньо високі значення: $\alpha > 0,3$ ($\alpha > 30\%$), що пояснюється майже повною дисоціацією.

Електроліти середньої сили, для яких у розведених розчинах величина ступеня дисоціації коливається у межах $0,02 < \alpha < 0,3$ (або $2\% < \alpha < 30\%$).

Слабкі електроліти, які навіть у розведених розчинах дисоціюють дуже незначною мірою та мають невисокі значення ступеня дисоціації ($\alpha < 0,02$ або $\alpha < 2\%$).

Принципова відмінність сильних електролітів від слабких полягає в тому, що рівновага дисоціації сильних електролітів повністю зміщена вправо, тому константа рівноваги (дисоціації) є величиною невизначеною. Сучасна теорія сильних електролітів, найбільший внесок в розробку якої вніс П.Дебай, враховує електростатичну взаємодію між іонами.

Головні ідеї *теорії сильних електролітів* можна звести до декількох основних положень:

1. Сильні електроліти у розведених розчинах ($C < 0,01$ моль/л) піддаються повному необоротному процесу дисоціації, тому *не підлягають закону діючих мас і закону розведення Оствальда*. Оскільки дисоціація відбувається повністю, то можна б було очікувати, що ступінь дисоціації дорівнюватиме одиниці ($\alpha=1$). Проте при вивченні властивостей розчинів сильних електролітів значення α виявляється меншим.

*Величина ступеня дисоціації сильних електролітів, встановлена експериментально, називається **позірний ступінь дисоціації**.*

2. Відхилення в значенні ступеня дисоціації від одиниці ($\alpha < 1$) описується моделлю іонних атмосфер. Суть її полягає в тому, що незважаючи на наявність навколо кожного іона сольватної (гідратної) оболонки, утвореної молекулами розчинника, сили електростатичній взаємодії між іонами примушують їх координуватися певним чином. Внаслідок цього навколо кожного іона виникає своєрідний шар – так звана іонна атмосфера, що складається з молекул розчинника та іонів протилежного знака. Заряд іонної атмосфери за абсолютною величиною протилежний за знаком заряду центрального іона. Будь-який іон, що входить до складу іонної атмосфери даного центрального іона, в свою чергу

можна розглядати як інший центральний іон, що теж має власну іонну атмосферу. Тому можна навести таке спрощене визначення: Іонна атмосфера – це шар однаково заряджених іонів, які оточують певний центральний іон, що має заряд протилежного знаку, і прагнуть наблизитися до нього внаслідок електростатичного притягання.

3. Електростатична взаємодія іонів протилежного знаку відбувається з урахуванням впливу іонної атмосфери. Внаслідок дії сил між'іонної взаємодії електроліт поводить себе так, начебто його концентрація менша за реальну. Тому поняття *концентрація* замінюється поняттям активної концентрації, або активності.

Активність (a) – це ефективна концентрація, відповідно до якої електроліт виявляє себе в дії. Під терміном **активність** розуміють величину, при підстановці якої у термодинамічні рівняння обчислені значення збігаються з експериментально визначеними.

Активність, як і молярна концентрація, має розмірність [моль/л] і пов'язана з нею залежністю:

$$a = fC,$$

де f – коефіцієнт активності, безрозмірна величина, на яку необхідно помножити концентрацію, щоб дістати значення активності. Коефіцієнт активності формально урахує всі види взаємодії між частинками, які призводять до відхилення від властивостей ідеального розчину. Тому коефіцієнт активності визначається експериментально.

Якщо $f < 1$, іони в розчині перебувають під взаємним впливом і тоді активна концентрація менше реальної ($a < C$), а якщо $f \sim 1$, то взаємодія між іонами практично відсутня, а активність зрівнюється з концентрацією: $a \sim C$.

У дослідженнях і розрахунках, які не вимагають високої точності, можна застосовувати для обчислень замість коефіцієнта активності f позірний ступінь дисоціації α :

$$a = f \cdot C = \alpha \cdot C_a$$

Коефіцієнт активності зростає з підвищенням температури та зі зниженням концентрації розчину. Крім того, значення коефіцієнту активності залежить від природи електроліту та іонної сили розчину.

Іонна сила розчину μ – це величина, що визначається напівсумою добутку концентрацій всіх іонів у розчині на квадрат заряду кожного іона ($C_i \cdot z_i^2$):

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 \cdot z_1^2 + C_2 \cdot z_2^2 + \dots + C_n \cdot z_n^2)$$

Зокрема, для розведених водних розчинів сильних електролітів при $C < 0,01$ моль/л коефіцієнт активності пов'язаний з іонною силою залежністю $\lg f = -0,5117 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu}$

При більш високій концентрації зв'язок між коефіцієнтом активності f та іонною силою розчину μ визначається за допомогою рівняння Дебая-Хюккеля:

$$\lg f = - \frac{0,5117 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Теорія сильних електролітів задовільно пояснює поведінку розведених розчинів, однак не може описати концентровані розчини. Іншою її вадою є те, що вона не враховує хімічні процеси, що відбуваються у розчинах сильних електролітів: явище сольватації і можливе змінення при цьому активності розчинника, який є компонентом розчину.

2. Закон діючих мас та його застосування до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії

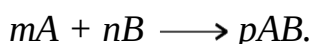
Оборотні хімічні реакції були вивчені російським вченим М.М. Бекетовим (1865), який встановив вплив концентрації реагуючих речовин на напрямок і швидкість хімічного процесу. Таким чином, Бекетов близько підійшов до формулювання закону діючих мас. Це формулювання в більш загальній формі було дане пізніше Гульбергом і Вааге (1867): **швидкість хімічної реакції прямо пропорційна діючим масам**. Під діючими масами розуміються концентрації речовин, які беруть участь у реакціях.

Якщо позначити концентрації речовин A і B через $[A]$ і $[B]$, тоді швидкість хімічної реакції згідно з законом діючих мас можна записати у вигляді рівняння:

$$V = k [A][B],$$

де k – константа швидкості хімічної реакції, яка показує долю вихідних речовин, що реагують в одиницю часу.

Дуже часто зустрічаються такі реакції, в яких в елементарному акті беруть участь декілька молекул однієї і тієї ж речовини, наприклад:

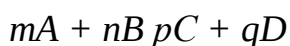


У цьому випадку швидкість реакції записується загальною формулою:

$$V = k [A]^m [B]^n.$$

Як бачимо, в поданому варіанті концентрація входить до рівняння швидкості в ступені, який дорівнює числовому коефіцієнту хімічного рівняння реакції. Таким чином, наведені рівняння є математичним виразом закону діючих мас.

Кількісна характеристика стану динамічної рівноваги може бути виражена через так звану константу хімічної рівноваги, яка легко може бути виведена із таких міркувань. Для зворотної хімічної реакції типу



швидкість прямої реакції згідно з законом діючих мас

$$V_1 = k_1 [A]^m [B]^n,$$

а швидкість зворотної реакції

$$V_2 = k_2 [C]^p [D]^q$$

У момент хімічної рівноваги $V_1 = V_2$, тобто

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [C]^p [D]^q$$

Перетворивши рівняння, можна записати для будь-якої хімічної реакції, яка протікає в розчинах або в газоподібному середовищі, вираз константи рівноваги:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

Таким чином, **константа хімічної рівноваги** K є величина, яка чисельно дорівнює відношенню добутку діючих мас продуктів реакції до добутку діючих мас вихідних реагуючих речовин. Причому стехіометричні коефіцієнти є показниками ступеня при відповідних діючих масах.

Константа хімічної рівноваги є характерною величиною для кожної хімічної реакції. Вона, як показує дослід, не залежить від концентрації реагуючих речовин, але змінюється з температурою.

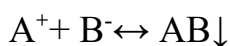
Оскільки константа хімічної рівноваги, як випливає із рівняння (82), дорівнює відношенню констант швидкостей прямої і зворотної реакцій, вона показує, у скільки разів пряма реакція йде швидше зворотної за даних умов і при даному добутку концентрацій реагуючих речовин, що дорівнює одиниці. Якщо $K > 1$, то швидше йде пряма реакція, і, навпаки, якщо $K < 1$, швидше йде зворотна реакція.

3. Гетерогенні системи, константа розчинності. Умови утворення та розчинення осадів.

В аналітичній хімії велике значення мають гетерогенні системи - "осад - насичений розчин".

Слід пам'ятати про те, що абсолютно нерозчинних речовин не існує, тому якщо у розчині утворився осад, то рідина над розчином є **насичений** розчин даного малорозчинного електроліту. Розчин, що знаходиться в динамічній рівновазі з відповідною твердою фазою, називається **насиченим**.

Сильні електроліти дисоціюють у водяному розчині практично повністю. Серед цих електролітів є добре розчинні та мало розчинні у воді речовини. Розчинність речовин відповідає концентрації насичених розчинів. Якщо сильний електроліт малорозчинний у воді, його насичений розчин буде дуже розбавленим. У насиченому розчині солі завжди є деяка кількість твердої речовини у вигляді осаду. Між іонами A^+ і B^- малорозчинного сильного електроліту AB та його осадом при постійній температурі встановлюється стан *гетерогенної іонної рівноваги*:



Застосовуючи закон діючих мас до гетерогенних систем осад – насичений розчин, рівновагу в них можна охарактеризувати константою рівноваги, яка називається в даному випадку **добуток розчинності ДР**:

$$ДР = [A^+] \cdot [B^-] = \text{const}$$

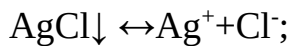
Добуток розчинності малорозчинного сильного електроліту є добуток рівноважних молярних концентрацій катіонів та аніонів цього електроліту в насиченому водному розчині.

Для електроліту складнішого складу A_aB_b добуток розчинності виражається наступним чином:



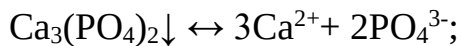
$$ДР = [A^{b+}]^a \cdot [B^{a-}]^b$$

Приклад.1. Для хлориду срібла:



$$ДР = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10} \text{ (Довідкові дані)}$$

2. Для ортофосфату кальцію:



$$ДР = [Ca^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = 1,0 \cdot 10^{-25} \text{ (Довідкові дані)}$$

Якщо в розчині концентрація електроліту вище за значення ДР, то надмірна кількість речовини випадає в осад. Тому умовою випадання осаду для електроліту АВ буде співвідношення:

$$C_A^+ \cdot C_B^- > ДР \text{ (осад випадає)}$$

де C_A^+ і C_B^- - концентрації іонів A^+ та B^- у розчині електроліту (отриманому змішуванням розчинів, що містять довільні концентрації іонів A^+ та B^- відповідно).

Якщо умова випадання осаду не виконується, тобто

$$C_A^+ \cdot C_B^- < ДР$$

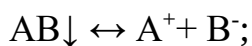
то осад малорозчинної речовини не утворюється.

Як і будь-яка інша константа рівноваги, величина ДР залежить від *температури*, т.я. розчинність речовини (концентрація насиченого розчину) змінюється у разі підвищення чи зниження температури.

Для малорозчинних сильних електролітів, розчинність яких із зростанням температури збільшується, ***добуток розчинності при підвищенні температури збільшується.***

Оскільки ДР характеризує розчинність речовини, то, знаючи його величину, можна визначити концентрацію іонів даного електроліту його насиченому розчині, тобто. Його ***розчинність(S) в моль/дм³.***

Між добутком розчинності та розчинністю малорозчинного електроліту існує взаємозв'язок. Для електроліту АВ вона має такий математичний вираз:

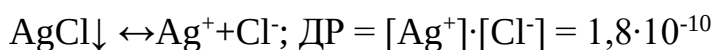


$$ДР = [A^{+}] \cdot [B^{-}]$$

$$[A^{+}] = [B^{-}] = s$$

$$ПР = [A^{+}] \cdot [B^{-}] = s^2 \text{ або } s = \sqrt{ПР}$$

Приклад. Розчинність хлориду срібла при 25⁰С становить:



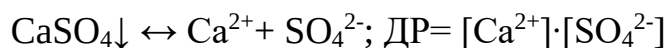
$$s = \sqrt{ПР} = \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

Очевидно, що концентрація обох видів іонів [A⁺] та [B⁻] також дорівнює 1,3·10⁻⁵ моль/дм³.

4. Іонна сила розчину. Сольовий ефект.

Зміна концентрації одного з іонів електроліту впливає на розчинність речовини. Якщо насиченому розчині електроліту штучно підвищується концентрація одного з його іонів, то відповідно до сталості значення ДР концентрація іншого виду іонів повинна зменшитися, а значить, розчинність електроліту знижується і частина його з розчину випадає в осад.

Приклад. Якщо насичений розчин сульфату кальцію



доданий якийсь добре розчинний сульфат (K₂SO₄, Na₂SO₄), то при цьому зростає концентрація сульфат-іонів SO₄²⁻, а отже, має зменшитися

концентрація іонів Ca^{2+} за рахунок випадання CaSO_4 в осад. Тому розчинність CaSO_4 знижується. Додавання до насиченого розчину CaSO_4 іншої добре розчинної солі кальцію ($\text{CaCl}_2, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) викликає той самий ефект - зниження розчинності CaSO_4 .

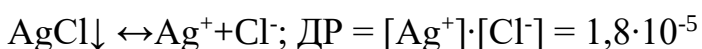
Якщо ж насичений розчин CaSO_4 введена інша сіль, що не змінює концентрацію іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} ($\text{KCl}, \text{NaNO}_3$), то розчинність CaSO_4 не зміниться.

Узагальнюючи сказане вище, можна стверджувати, що ***введення однойменних іонів (катіонів або аніонів) знижує розчинність малорозчинного сильного електроліту.***

Отже, розчинність такого електроліту буде найбільшою, якщо його катіони та аніони знаходяться в розчині у *стехіометричному відношенні*. Якщо концентрація одного з іонів штучно (шляхом введення однойменних іонів) збільшується, то розчинність електроліту знижується.

Зменшення розчинності малорозчинного електроліту шляхом додавання однойменних іонів часто використовується в аналітичній хімії.

Приклад. Щоб виключити втрату катіонів срібла за рахунок, хоч і невеликий, але все-таки наявний у AgCl розчинності, до розчину, що містить іони Ag^+ , доливають розчин натрію хлориду NaCl (тобто вводять надлишок іонів Cl^-) наприклад, до концентрації $0,5 \text{ моль/дм}^3$. Після випадання осаду AgCl у розчині залишиться не $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ іонів Ag^+ , а на п'ять порядків менше:



$$[\text{Ag}^+] = \text{ДР} / [\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-5} / 0,5 = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$$

Оскільки $s_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+]$, то й розчинність AgCl у присутності надлишку іонів Cl^- виявляється дуже малою і результати кількісного аналізу (зважування осаду) будуть трохи точнішими, ніж при аналізі без надлишку хлорид-іонів.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;

- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Дайте визначення поняттям «електроліт» та «неелектроліт».
2. Основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса.
3. Що таке активність та коефіцієнт активності?
4. Сформулюйте закон діючих мас. Що таке константа хімічної рівноваги?
5. Що таке насичений та ненасичений розчин?
6. Дайте визначення поняттю добуток розчинності та розчинність.
7. Як однойменні йони впливають на розчинність осадів?

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.
5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 3

Тема: Застосування закону діючих мас до кислотно-основних рівноваг. Рівновага у водних розчинах кислот та основ. Обчислення рН у різних системах. Буферні розчини.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про сучасні уявлення про кислотно-основну взаємодію, ознайомити студентів з поняттями рівноваги у водних розчинах кислот та основ. Навчитися обчислювати рН у різних системах

Основні поняття: аналітична хімія, електроліт, неелектроліт, константа дисоціації, загальна та активна концентрація іонів, коефіцієнт активності,

План і організаційна структура лекції:

1. Протолітична теорія кислот і основ
2. Застосування закону діючих мас до рівноваги іонізації води. Іонний добуток води.
3. Розрахунок рН розчинів кислот, основ, солей, амфолітів.
4. Механізм буферної дії.

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

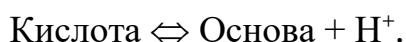
1. Протолітична теорія кислот і основ

Наприкінці XIX ст. шведським хіміком Сванте Арреніусом була створена теорія кислот і основ, яка називається *класичною*. Вона базувалася на уявленні про електролітичну дисоціацію речовин у водних розчинах. Кислотами вважалися речовини, які при дисоціації утворювали іони H^+ , а основами речовини, які при дисоціації утворювали гідроксид-іони OH^- . Поділ на кислоти і основи *базувався на поведінці речовин у водних розчинах*.

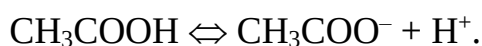
Процеси іонізації і дисоціації речовин у розчинах пояснюються взаємодією розчиненої речовини з молекулами розчинника. В результаті такої взаємодії утворюються сполуки іонів розчиненої речовини з іонами або молекулами розчинника. Класична теорія кислот і основ не може пояснити ряд явищ, які відбуваються при розчиненні даної речовини у різних розчинниках. Наприклад, хлорид амонію дисоціює на NH_4^+ і Cl^- , тобто поводить себе як сіль, але в той же час розчинений в рідкому аміаку хлорид амонію проявляє всі типові властивості кислот аж до здатності розчиняти метали з виділенням водню, хоча H^+ -іонів в цих розчинах, очевидно, бути не може.

Сечовина (карбамід), нейтральна у водних розчинах, в рідкому аміаку проявляє властивості кислоти, а в безводній оцтовій кислоті – основи. Дуже сильна у водних розчинах нітратна кислота, розчинена у рідкій фтороводневій або безводній H_2SO_4 веде себе як основа. Подібних фактів, які суперечать електролітичній дисоціації, можна привести багато.

В 1923 р. Бренстед і Лоурі запропонували протолітичну теорію кислот і основ, відповідно до якої до кислот належать ті речовини, які здатні відщеплювати протони. Речовини, які здатні приєднувати протони, називають основами. Такий поділ речовин на кислоти і основи не пов'язаний із застосуванням якого-небудь розчинника (у випадку класичної теорії таким розчинником була вода). Якщо умовно позначити протон знаком H^+ , то взаємозв'язок між даною кислотою і відповідною їй основою можна зобразити рівнянням:



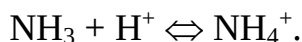
Таким чином виникає поняття кислотно-основної пари. Це визначення є більш широким, ніж визначення кислот і основ за класичною теорією. Наприклад, ацетатна кислота буде кислотою і по теорії Бренстеда, так як вона здатна відщеплювати протони:



кислота

основа

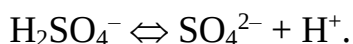
Аміак буде основою по теорії Бренстеда, так як він здатний приєднувати протони:



основа

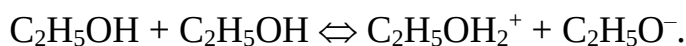
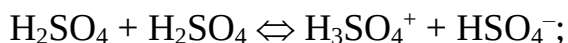
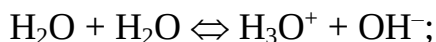
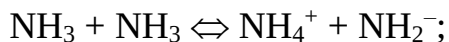
кислота

Але згідно Бренстеду, кислотами є не тільки молекули, але й іони, які можуть відщеплювати протони:

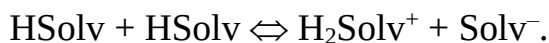


З приведених прикладів переконуємося, що протонорні властивості можуть проявляти нейтральні молекули, так й іони. Тому інколи кислоти поділяють на молекулярні, катіонні й аніонні. До молекулярних кислот належать, наприклад, HCl , HNO_3 , CH_3COOH , H_2CO_3 , H_2O ; до катіонних – H_3O^+ , NH_4^+ , $[Zn(OH_2)_4]^{2+}$, а до аніонних – HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , HS^- і т.д. Аналогічно основи поділяються на молекулярні NH_3 , катіонні $[Zn(OH)(H_2O)_3]^+$ й аніонні Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , HCO_3^- , OH^- .

Деякі протоліти (H_2O , HCO_3^-) володіють як протонодонорними так протоноакцепторними властивостями. Такі протоліти називають амфіпротонними або амфіпротними. Амфіпротонними розчинниками є вода, спирти, карбоксильні кислоти, рідкий аміак, безводна сірчана кислота:



Якщо при зіткненні двох молекул амфіпротонного розчинника HSolv одна з молекул проявляє протонодонорні властивості (кислота), а друга – протоноакцепторні властивості (основа), то перебігає протолітична реакція, яка називається реакцією автопротолізу, і встановлюється рівновага:



Іони типу H_2Solv^+ називають іонами ліонія (коли H_3O^+ -гідроксонію, H_3SO_4^+ -сульфонію, H_2NO_3^+ -нітронію, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}_2^+$ -етилоксонію), іони типу Solv^- -іонами ліата (OH^- -гідроксид, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ -етилат, SO_4^{2-} -сульфат, NO_3^- -нітрат).

В чистому розчиннику і в розведених розчинах так як це відповідає термодинамічному стандартному стану цієї речовини.

Рівновага автопротолізу більшою або меншою мірою зміщена ліворуч, і активності ліонію і ліату низькі. Тому на практиці зручно користуватися негативними логарифмами:

При перебігу реакції автопротолізу одночасно з утворенням одного іона ліонія утворюється один іон ліата.

Якщо ж активність іонів ліонія перевищує активність іона ліата, середовище стає кислим і навпаки, якщо активність іонів ліата перевищує активність іона ліонія, середовище стає основним (лужним).

Ступінь кислотності або основності середовища кількісно можна оцінити за допомогою чисельних значень активностей іонів ліонія і ліата. На практиці зручніше користуватися не активностями, а показниками pH і pSolv .

Протолітична теорія не містить недоліків класичної теорії. Застосування цієї теорії не обмежується водними розчинами, воно взагалі не обмежене розчинами. Протолітична взаємодія може відбуватися й у газоподібній фазі. Однак, навіть при розгляді явищ у водних розчинах протолітична теорія має суттєві переваги порівняно з класичною:

- 1) спільність опису кислотно-основних взаємодій, в результаті чого відпадає необхідність окремого розгляду дисоціації і гідролізу;
- 2) дала можливість кількісної оцінки сили кислот і основ.

2. Застосування закону діючих мас до рівноваги іонізації води.

Іонний добуток води.

Вода – це слабкий електроліт, який іонізує на іони за рівнянням:



Відповідно до закону діючих мас:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Оскільки дисоціація є дуже незначною (наприклад, за температури 25°C значення константи становить $1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л), знаменник $[\text{H}_2\text{O}]$ приймають як недисоційовану воду, стала концентрація якої становить:

$$[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ г/л} : 18 \text{ г/моль} = 55,56 \text{ моль/л}$$

Величина константи рівноваги є постійною за певної температури, тому її об'єднують з концентрацією води у величину *іонний добуток води* K_w :

$$K_w = K_{\text{diss}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Значення K_w розраховують, виходячи зі значень константи дисоціації.

Наприклад, при температурі 25 °C воно становить:

$$K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2$$

На практиці часто користуються від'ємними логарифмами значень:

$$-\lg K_w = pK_w$$

На величину іонного добутку значною мірою впливає температура, оскільки при її зростанні підвищується ступінь дисоціації речовини. Так, за

температури 100 °C показник pK_w вже становить 12,265 (проти 14 за стандартної температури 25 °C).

- Залежність pK_w від тиску
- Залежність pK_w від температури

Прикладне значення іонного добутку води спирається на рівняння

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

Виходячи з нього стає можливим розрахунок значень pH та pOH . Наприклад, у нейтральному середовищі концентрації іонів H^+ та OH^- є рівними:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

Так, за температури 25 °C значення K_w становить 10^{-14} , тому у нейтральному середовищі pH і pOH дорівнюватимуть:

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ моль/л; або}$$

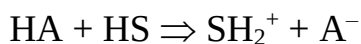
$$pH = pOH = \frac{1}{2} \cdot 14 = 7$$

3. Розрахунок pH розчинів кислот, основ, солей, амфолітів.

Протолітична рівновага – рівновага, в якій бере участь протон – іон Гідрогену H^+ . Реакціями протолізу називають реакції кислот або основ з розчинником за участю протонів. Кислотно-основні реакції (протолітичні в загальному розумінні) – це одна з рівноваг в гомогенній системі, тому розрахунок рівноважних концентрацій компонентів реакції ведеться з використанням закону діючих мас і умови матеріального балансу.

Розрахунок pH розчинів сильних кислот і основ.

Запишемо реакцію дисоціації сильної кислоти



або для спрощення виразу:



Тут та в подальших розрахунках припустимо, що $f_a = 1$, тоді в розчині сильної кислоти В такому випадку:

$$pH = -\log[H^+]$$

для розчину сильної кислоти HA .

Приклад 1. $C_m(\text{HCl}) = 0,01$ моль/л.

$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,01 = 10^{-2}$ моль/л. Тоді $\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-2} = 2,00$.

Аналогічно в розчині сильної основи В:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

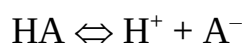
Приклад 2. $C_m(\text{NaOH}) = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}} = 10^{-2}$ моль/л;

$$\text{pOH} = -\lg 10^{-2} = 2,0; \text{pH} = 14 - 2 = 12$$

Подібні розрахунки можна проводити лише в тому випадку, якщо в розчині немає інших джерел протонів або якщо ними можна знехтувати. Так, наприклад, протонами, які утворюються при дисоціації води, можна знехтувати в порівняно концентрованих розчинах кислот ($C \geq 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). При концентраціях сильних кислот (основ) менших від $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л слід враховувати дисоціацію води. Врахувати дисоціацію розчинника при розрахунках pH допомагає рівняння електронейтральності.

Розрахунок pH розчинів слабких кислот і основ.

В розчинах слабких кислот необхідно враховувати, що не всі молекули кислоти розпадаються на іони. Слабкі кислоти (НА) та основи (ВОН) у водних розчинах іонізують не повністю (частково), наприклад:



Отже, іонізація в розчинах таких кислот і основ повинна підкорятися закону діючих мас:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K = \frac{[\text{В}^+] \cdot [\text{ОН}^-]}{[\text{ВОН}]}$$

Таким чином, отримані рівняння застосовують для розрахунку pH і pOH у розчинах слабких кислот та основ. З виразу для констант рівноваги слабкої

кислоти або слабкої основи можуть бути отримані формули для розрахунку рівноважних концентрацій $[H^+]$ і $[OH^-]$:

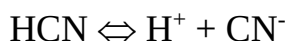
$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_{HA}}$$

$$[OH^-] = \sqrt{K \cdot C_{BOH}}$$

Значення K_a і K_b для багатьох кислот (K_a) та основ (K_b) наведено в довідковій літературі.

Розглянемо приклад: Обчислити $[H^+]$, рН в 0,4% розчині ціановодневої (синильної) кислоти.

Ціановоднева кислота - слабка кислота і в розчині вона іонізує не повністю:



$$K_{HA} = 5 \cdot 10^{-10}$$

Вираз для константи іонізації:

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [CN^-]}{[HCN]}$$

Позначимо $[H^+] = x$, тоді за рівнянням іонізації:

С

Н Отже, рівноважна концентрація неіонізованої кислоти дорівнює початковій концентрації кислоти (С) за вирахуванням концентрації іонізованої частини (х):

Н

С Так як ціановоднева кислота слабо іонізує на іони, то допустивши $x \ll C$, можна прийняти $Cx \approx C$, тоді

С – х

$$K_{HA} = \frac{x^2}{C}$$

звідки:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_{HCN}}$$

де С – молярна концентрація електроліту.

Для переведення масової процентної частки HCN у молярну концентрацію скористаємося формулою:

$$C_M = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho}{M} = 0,148 \text{ моль/л}$$

де: ρ – густина розчину ціановодневої кислоти (г/см^3), прийнята рівною 1 г/см^3 через малу концентрацію розчину;

ω – концентрація ціановодневої кислоти (%);

M – молярна маса ціановодневої кислоти.

Розрахуємо pH:

$$[H^+] = \sqrt{K \cdot C_{HCN}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-10} \cdot 0,148} = 8,6 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{pH} = -\lg 8,6 \cdot 10^{-6} = 5,06$$

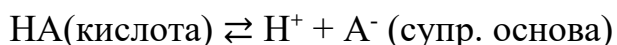
4. Механізм буферної дії.

Розчини, що зберігають постійне значення pH при додаванні невеликих кількостей сильних кислот і лугів, а також при розведенні, називаються протолітичними буферними системами.

Здатність деяких розчинів зберігати незмінною концентрацію іонів водню отримала назва буферної дії, яка є основним механізмом протолітичного гомеостазу

Буферні розчини - це суміші слабкої основи або слабкої кислоти та їх солі. У буферних розчинах, згідно з теорією Бренстеда-Лоурі, головними «діючими» компонентами є донор та акцептор протонів.

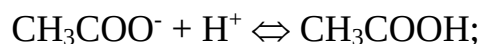
Причина виникнення в розчинах нової якості – буферної дії – полягає у поєднанні кількох протолітичних рівноваг.



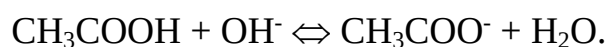
Сполучені кислотно-основні пари HB^+/B і HA/A^- називають буферними системами, які являють собою суміщені рівноваги процесів іонізації та гідролізу.

Ацетатний буфер: слабка кислота та її сіль ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$).

При додаванні іонів H^+ :



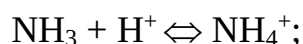
При додаванні іонів OH^- :



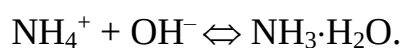
При розведенні водою такого розчину відбувається кратне зменшення концентрації і солі, і кислоти, тому рН залишається постійним.

Аміачний буфер: слабка основа і її сіль ($NH_3 + NH_4Cl$).

При додаванні H^+ -іонів:



При додаванні OH^- -іонів:



Розведення водою такого буферного розчину призводить до кратного зменшення концентрації і основи і солі, тому рН залишається постійним.

Як буферні системи (розчини) можуть застосовуватися наступні розчини протолітів:

1. Концентровані розчини сильних кислот і основ.

Механізм буферної дії, звичайно, тут зовсім відмінний. Зрозуміло, що при високій концентрації кислоти або лугу для помітної зміни рН розчину необхідно додати кислоти чи лугу достатньо багато. Додавання ж невеликих кількостей кислоти або лугу практично не змінює рН.

2. Суміші слабкої кислоти і її солі.

Наприклад, ацетатний буфер $CH_3COOH + CH_3COONa$.



Оскільки, оцтова кислота – слабка кислота, то її дисоціація цілком незначна, а в присутності своєї солі (значна концентрація ацетат-іона із солі) повністю придушена. Тому $[CH_3COOH] = C_{\text{кисл.}}$.

Здатність буферних сумішей підтримувати практично постійне значення рН базується на тому, що окремі компоненти їх зв'язують H^+ або OH^- -іони кислот чи основ, які вводяться або утворюються. Звичайно, ця здатність не безмежна, межа її залежить від концентрацій компонентів буферної суміші.

Наприклад, якщо до 1 л 0,1 М амонійної буферної суміші (тобто суміші, яка містить $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ в концентраціях, рівних 0,1 М) додати більше 0,1 моль HCl або NaOH , то в обох випадках відбудеться дуже різка зміна рН розчину, так як наявних у ньому кількостей NH_4OH або NH_4Cl не вистачить для зв'язування H^+ або OH^- . При цьому в розчині залишиться надлишок доданої сильної кислоти або лугу, що й викличе різку зміну рН.

Виходячи з цього можна зазначити наступні особливості буферних розчинів:

1. Всяка буферна суміш практично зберігає постійність лише при додаванні деякої певної кількості кислоти або лугу, тобто володіє буферною ємкістю.

Буферна ємкість – це кількість еквівалентів (або моль) сильної кислоти або сильної основи, яку необхідно додати до 1 л буферного розчину, щоб рН його змінилося на 1.

Буферна ємкість П. Якщо до розчину додають сильну основу, то рН розчину зростає за рахунок зменшення концентрації кислоти і збільшення концентрації спряженої основи на dC_B .

Якщо до буферного розчину додають сильну кислоту, то рН розчину зменшується за рахунок зростання концентрації спряженої кислоти на dC_{HA} .

Для розрахунку буферної ємкості буферного розчину, який містив слабку кислоту і її сіль (спряжена основа), в більшості випадків застосовують формулу:

$$П = 2,3 \frac{C_A C_B}{C_A + C_B}$$

2. Максимальна буферна ємкість спостерігається в таких розчинах, які містять рівні концентрації слабкої кислоти і її солі або слабкої основи і її солі.

3. Буферна ємкість розчину тим більша, чим вища концентрація компонентів буферної суміші.

4. В міру додавання до буферного розчину до кислоти або лугу стійкість розчину до зміни рН поступово зменшується.

Таким чином, застосовуючи буферні суміші в аналізі, необхідно враховувати їх ємкість.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Сучасні уявлення про кислотно-основну взаємодію.
2. Порівняння теорій Арреніуса та Бренстеда-Лоурі.
3. Класифікація розчинників. Вплив природи розчинника на силу кислот та основ.
4. Рівновага у водних розчинах кислот та основ.
5. Обчислення рН у різних системах: розчинах сильних та слабких кислот і основ, а також солей, що гідролізуються.
6. Буферні розчини. Приготування, приклади

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напрямку «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських

засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 4

Тема: Окисно-відновні рівноваги. Окисно-відновний потенціал та рівняння Нернста. Застосування окисно-відновних реакцій в аналітичній хімії

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про окисно-відновні реакції, ознайомити студентів з поняттями рівноваги у окисно-відновних реакцій та факторами, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.

Основні поняття: аналітична хімія, окисно-відновна реакція, окисник, відновник, окиснення, відновлення

План і організаційна структура лекції:

1. Окисно-відновні реакції
2. Формальний (реальний) потенціал E°
3. Константи рівноваги окисно-відновної реакції

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Окисно-відновні реакції

Окисно-відновні реакції – це реакції, що супроводжуються переходом електронів від одних частинок (атомів, молекул та іонів) до інших, що призводить до зміни ступенів окиснення елементів. Окисно-відновна реакція складається з двох напівреакцій: напівреакції окиснення і напівреакції відновлення. Окиснення — це віддача електронів, відновлення — отримання електронів.

У якості відновлювачів в аналітичній хімії частіше всього застосовують: H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; в якості окислювачів - Cl_2 ; Br_2 ; H_2O_2 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; KMnO_4 ; HNO_3 та інші.

До основних типів окисно-відновних реакцій відносяться наступні:

- 1 – міжмолекулярні окисно-відновні реакції (елементи, що змінюють ступінь окиснення, знаходяться в складі різних молекул)
- 2 – внутрішньомолекулярні окисно-відновні реакції (елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї молекули)

3 – реакції диспропорціонування (самоокислення-самовідновлення) (атоми одного і того ж елементу по різному змінюють ступінь окислення).

2. Формальний (реальний) потенціал $E^{\circ'}$

Величина формального (реального) потенціалу $E^{\circ'}$ є характеристикою окисно-відновної здатності пари. Формальний потенціал дорівнює рівноважному потенціалу, у випадку коли концентрації окисненої та відновленої форм дорівнюють 1М, а концентрації усіх інших речовин, що беруть участь в окисно-відновній рівновазі, відомі.

Формальний потенціал враховує йонну силу розчину, в рівнянні Нернста це відображується за допомогою коефіцієнтів активностей окисненої та відновленої форм.

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (0,059/n) \lg(\gamma_{\text{Ox}}/\gamma_{\text{Red}}) + (0,059/n) \lg([\text{Ox}]/[\text{Red}]);$$

$$E^{\circ'}_{\text{Ox/Red}} = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + (0,059/n) \lg(\gamma_{\text{Ox}}/\gamma_{\text{Red}}).$$

Формальний потенціал дорівнює стандартному у випадку, коли нехтують впливом іонної сили. На практиці точність наближення достатня і для розрахунків замість активностей використовують рівноважні концентрації.

3. Константи рівноваги окисно-відновної реакції

Окисно-відновна реакція є сполученням двох напівреакцій. Напрямок і глибина перебігу реакції визначаються значенням константи рівноваги, яка зв'язана з різницею стандартних потенціалів окисника і відновника співвідношенням:

$$\lg K^{\circ}_{\text{рівн}} = n \Delta E^{\circ} / 0,059,$$

де n – загальна кількість електронів, що беруть участь у реакції окиснення – відновлення (найменше загальне кратне).

Умовну константу рівноваги, що визначає напрямок і глибину окисно-відновної реакції у реальних умовах, розраховують за різницею формальних потенціалів:

$$\lg K^{\circ'}_{\text{рівн}} = n \Delta E^{\circ'} / 0,059$$

У залежності від значення величини $K_{\text{рівн}}$ можливі випадки:

– $K_{\text{рівн}} \geq 1$ (чи $\Delta E > 0$), реакція перебігає зліва направо

– $K_{\text{рівн}} < 1$ (чи $\Delta E < 0$) – в інший бік.

Окисно-відновна реакція може перебігати в електрохімічній комірці, яка складається з двох електродів, які занурено у розчин електроліту. На електродах перебігає відповідна напівреакція. Електрод, на якому відбувається окиснення, є анодом, на якому відбувається відновлення катодом.

Різниця потенціалів катода ($E_{\text{к}}$) й анода ($E_{\text{а}}$) визначає електрорушійну силу (ЕДС) комірки. Якщо

$$\text{ЕДС} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} > 0,$$

то окисно-відновна реакція перебігає самодовільно, а електрохімічна комірка є гальванічним елементом. Якщо $\text{ЕДС} < 0$, то реакція перебігає у комірці тільки при подачі енергії від зовнішнього джерела. Така комірка зветься електролітичною.

Схематично електрохімічну комірку записують зліва направо: анод, межа поділу фаз (вертикальна риска), електроліт, солевий місток (подвійна вертикальна риска), електроліт, межа поділу фаз, катод.

Окислювально-відновні (або редокс) процеси відіграють важливу роль у житті живих організмів і рослин. З редокс реакціями пов'язані дихання і обмін речовин, гниття і бродіння, фотосинтез, нервова діяльність людини, згоряння палива, корозія металів, електроліз і т.д.

Редокс реакції широко застосовуються і в аналітичній хімії, у тому числі для кількісних визначень в титриметрії. Це пов'язано з ефективністю і великою різноманітністю дії окислювачів і відновників, відмінностями в умовах протікання реакцій і т.п.

Важливе значення має рівняння Нернста: його аналіз і розрахунки на його основі дозволяють передбачати можливий напрямок реакції, говорити про глибину протікання даної реакції, врахувати вплив концентрації іонів водню, вибрати підходящий окислювач або відновник.

У лекції детально розглянуті такі традиційні методи, як перманганатометрія і йодометрія, звертається увага на умови проведення реакцій і прийоми, використовувані в даних методах. Не менш цікаві такі методи, як діхроматометрія і броматометрія. Умови та особливості цих методів становлять інтерес з тієї точки зору, що в них використовуються в якості індикаторів типові окислювально-відновні індикатори, механізм дії яких заснований на їх природі. Важливі також і способи застосування цих індикаторів.

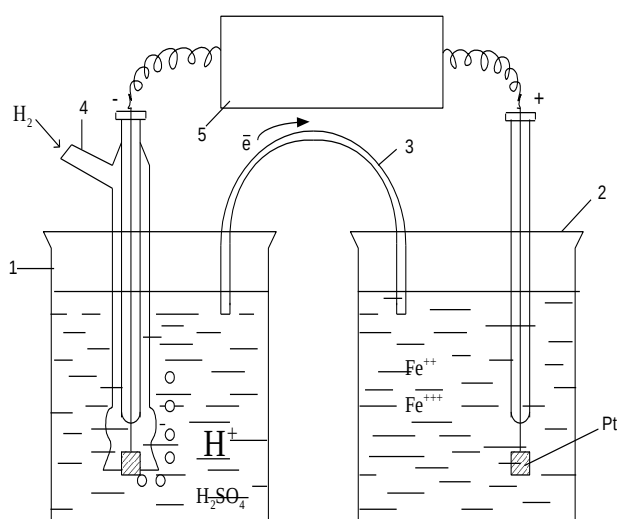


Рис.1. Схема установки для визначення стандартного потенціалу окислювально-відновної пари $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$: 1, 2 склянки; 3- з'єднувальний місток; 4- водневий електрод; 5 вимірювальний прилад (міліамперметр).

На рис.1 представлена установка для вимірювання величини стандартного потенціалу E^0 окислювально-відновної пари $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.

У судинах 1 і 2 проходять такі процеси:



Потенціал кожного напівелементу розраховують по рівнянню Нернста

$$E_{(\text{H}^+ / \text{H}_2)} = E^0_{\text{H}} + (RT/nF) \ln ([\text{H}^+]^2 / [\text{H}_2])$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E^0_{\text{Fe}} + (RT/nF) \ln ([\text{Fe}^{3+}]^2 / [\text{Fe}^{2+}]^2)$$

$\Delta E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{ок}} - E^{\circ}_{\text{в}} = 0,77 - 0 = +0,77 \text{ (В)} = \Delta E^{\circ}_{\text{о/в}}$ (при $[\text{H}^{+}] = 1 \text{ моль/л}$, $p = 1 \text{ атм.}$, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 1 \text{ моль/л}$).

Аналіз рівняння Нернста

1. Величина є мірою здатності іонів віднімати електрони від молекул водню або приєднувати електрони до іонів водню.

2. Чим більше значення E° даної редокс пари, тим сильнішим окислювачем є її окислена форма і тим більш слабким відновником є її відновлена форма.

3. Більш сильний з двох окислювачів віднімає електрони у більш сильного відновника, причому утворюються більш слабкі окислювач і відновник.

4. Якщо іони водню споживаються при реакції, то таку реакцію слід проводити в кислому середовищі; якщо ж іони водню утворюються в результаті реакції, то їх необхідно пов'язувати лугом, карбонатом, гідрокарбонатом або ацетатом натрію.

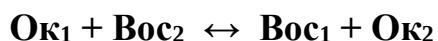
5. Константа рівноваги (Кравн.) Окислювально-відновної реакції повинна бути тим більше, чим більше значення ΔE° . Велике значення Кравн. свідчить про те, що реакція протікає практично до кінця.

6. З можливістю зміни напрямку реакції доводиться особливо зважати тоді, коли відповідні окислювально-відновні пари мають близькі значення E° .

Напрямок окислювально-відновних реакцій

Розглянемо взаємодію окислювача Ок_1 і відновника Від_2 :

$K_{\text{равн.}}$



$\text{Ок}_1 + n_1 e = \text{Вос}_1$ - сполучена пара 1

$\text{Вос}_2 - n_2 e = \text{Ок}_2$ - сполучена пара 2

$$K_{\text{равн.}} = a_{\text{вос}_1} a_{\text{ок}_2} / (a_{\text{ок}_1} a_{\text{вос}_2}),$$

$$E_1 = E^{\circ}_1 + (0,059/n_1) \lg (a_{\text{ок}_1}/a_{\text{вос}_1})$$

$$E_2 = E^0_2 + (0,059/n_2) \lg (a_{\text{ок}2}/a_{\text{вос}2})$$

В точці еквівалентності $E_1 = E_2$, тому

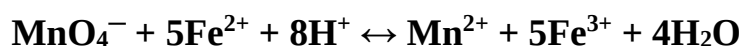
$$E^0_1 - E^0_2 = (0,059/n) \lg (a_{\text{ок}2} a_{\text{вос}1}/a_{\text{вос}2} a_{\text{ок}1})$$

$$\lg K_{\text{равн}} = \frac{(E^0_1 - E^0_2) \cdot n}{0,059}$$

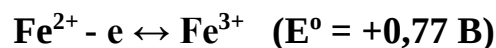
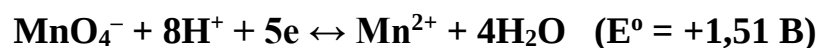
де n - найменше кратне для n_1 і n_2 .

Якщо Кравн. $\gg 1$ - реакція протікає до кінця; якщо Кравн. $\ll 1$ - реакція йде у зворотному напрямку, а якщо Кравн. ≈ 1 - реакція можлива в обох напрямках.

Приклад 1. Розрахувати константу рівноваги реакції:

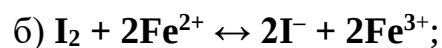
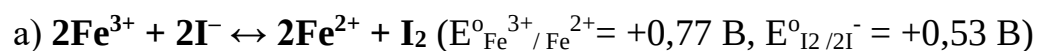


Для того щоб визначити загальне число електронів запишемо рівняння напівреакцій і значення стандартних потенціалів:

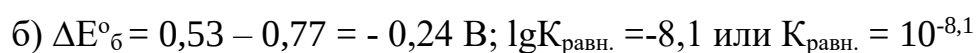
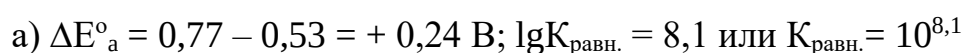


Видно, що $n=5$, тому $\lg K_{\text{равн.}} = (1,51 - 0,77)5/0,059 = 62,7$ и $K_{\text{равн.}} = 5 \cdot 10^{62}$.

Приклад 2. Знайти напрямок протікання реакцій:



Рішення:



Наведені розрахунки значень Краун. показують, що реакція

а) протікає в прямому напрямку оскільки е.д.с. даної реакції величина позитивна, а константа рівноваги значно більше одиниці (Кравн. $\gg 1$). А оскільки для реакції

б) величина е.р.с. менше нуля і Кравн. $\ll 1$, то її перебіг неможливо.

Загальне матеріальне та навально-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Окисно-відновні рівноваги. Використання закону діючих мас до о/в рівноваг.
2. О/в потенціал та рівняння Нернста.
3. Константа рівноваги окисно-відновних реакцій.
4. Фактори, що впливають на перебіг окисно-відновних реакцій.
5. Застосування окисно-відновних реакцій в аналітичній хімії.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий

фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Украина",2018- 396 с.

Лекція № 5

Тема: Комплексні сполуки в аналітичній хімії. Кількісні характеристики стійкості комплексних сполук. Застосування комплексних сполук з метою знаходження, розділення та маскування іонів.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення

задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про комплексні сполуки, їх будову, ознайомити студентів з поняттями константи стійкості та нестійкості.

Основні поняття: аналітична хімія, комплексні сполуки, константа нестійкості, хелатні комплекси

План і організаційна структура лекції:

1. Будова комплексних сполук
2. Класифікація комплексів
3. Рівноваги в розчинах комплексних сполук
4. Константи нестійкості комплексів
5. Хелатні комплекси

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Будова комплексних сполук

Поряд із сполуками звичайного типу, таких як AgCl ; CuSO_4 ; HgI_2 та ін., були отримані сполуки та більш складного складу, наприклад, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$; $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та ін.

Вивчення молекулярних сполук тривалий час гальмувалося, доки у хімію не було введено нові ставлення до валентної зв'язку, вперше висловлені швейцарським ученим Альфредом Вернером (1893 р.). Вони й лягли в основу запропонованого Вернером вчення про комплексні сполуки.

Для пояснення будови сполук вищого порядку А.Вернер ввів у хімію поняття про головну та побічну валентність, про так званий координаційний зв'язок, розширивши саме поняття валентності. Звідси ця теорія дістала назву координаційна.

У більшості комплексних сполук розрізняють внутрішню та зовнішню сфери. Наприклад, у комплексній сполуці $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ внутрішню сферу становить групування атомів (комплекс) $[\text{HgI}_4]^{2-}$, а зовнішню сферу – K^+ . Центральний атом чи іон внутрішньої сфери називається

комплексоутворювачем, координовані навколо нього молекули чи іони протилежного знака – лігандами (або аддендами). У формулах комплексних сполук внутрішню сферу (комплекс) часто беруть у квадратні дужки.

Число аддендів (іонів, молекул), безпосередньо пов'язаних у внутрішній сфері з комплексоутворювачем, називають координаційним числом. Воно у різних комплексоутворювачів по-різному і залежить переважно як від природи комплексоутворювача і аддендов, і зажадав від умов утворення комплексного сполуки.

Характерне координаційне число

$\text{Ag}^+, \text{Au}^+, \text{Cu}^+$	2
$\text{Cu}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	4
$\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	4-6
Sn^{4+}	6
$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	8

Координаційне число в хімії комплексних сполук має велике значення і для цих сполук характерно тією самою мірою, що й валентність елементів в утворенні простих хімічних сполук.

Ліганди можуть займати у координаційної сфері одне чи кілька місць, тобто з'єднуватися з центральним атомом за допомогою одного або кількох атомів. За цією ознакою розрізняють монодентатні, бідентатні, трідентатні, полідентатні ліганди. Прикладами монодентатних лігандів є іони Cl^- , F^- , CN^- , OH^- , молекули H_3N , H_2O , CO та ін. До бідентних відноситься, наприклад, молекула етилендіаміну $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Комплекси з полідентатними лігандами називаються хелатними.

2. Класифікація комплексів

За характером електричного заряду розрізняють катіонні, аніонні та нейтральні комплекси. У наближенні іонної моделі заряд комплексу є алгебраїчну суму зарядів частинок, що утворюють його.

Катіонний комплекс можна розглядати як утворений внаслідок координації навколо позитивного іона нейтральних молекул (H_2O , NH_3 та ін): $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.

В аніонному комплексі в ролі комплексоутворювача виступає атом позитивного ступеня окиснення (або позитивний іон), а лігандами є атоми негативного ступеня окиснення (або аніони): $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$.

Нейтральні комплекси утворюються при координації навколо атома молекул, а також за одночасної координації навколо позитивного іона-комплексоутворювача негативних іонів і молекул $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Електронейтральні комплекси є комплексними сполуками без зовнішньої сфери.

Роль комплексоутворювач може грати будь-який елемент періодичної системи. Відповідно до своєї хімічної природи неметалеві елементи зазвичай дають аніонні комплекси, у яких роль лігандів грають атоми найбільш електронегативних елементів ($\text{K}[\text{PF}_6]$, $\text{K}_3[\text{PS}_4]$).

Здатність до утворення комплексних з'єднань типових металевих елементів слабо виражена. Наявні нечисленні комплексні іони є катіонними ($[\text{Sr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2$).

Амфотерні елементи утворюють як катіонні, і аніонні комплекси ($[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$, $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})_4]$).

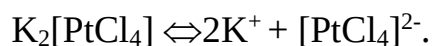
3. Рівноваги в розчинах комплексних сполук

У розчинах комплексних сполук існує система динамічних рівноваг, що залежить від характеру розчиненої речовини та природи розчинника.

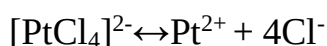
Розчинам комплексних сполук, які стосуються електролітів, властиві динамічні іонні рівноваги, притаманні електролітів, тобто. комплексні сполуки в розчинах схильні до первинної електролітичної дисоціації.

Комплексні солі, що не змінюються в концентрованому розчині, при розведенні поведуться так само, як і прості солі, розпадаючись на іони. Це підтверджується зміною електропровідності розчинів комплексних сполук.

Наприклад, у водному розчині $K_2[PtCl_4]$ піддається первинній електролітичній дисоціації відповідно до рівняння:



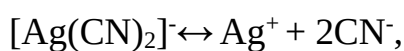
Комплексні іони в розчинах зазнають також вторинної електролітичної дисоціації, її розглядають поза зв'язком з сольватаційними процесами та зображують у вигляді загальноприйнятих простих рівнянь електролітичної дисоціації:



4. Константи нестійкості комплексів

Знаючи концентрацію комплексного іона, наприклад $[Ag(CN)_2]^-$ і визначивши концентрацію вільних іонів металу $[Ag^+]$ і лігандів $[CN^-]$, можна знайти числову величину константи динамічної рівноваги, що відповідає вторинній електролітичній дисоціації комплексу.

Такі константи називають константами нестійкості, зворотні їм величини називають константами стійкості. Застосувавши закон дії мас до рівноважної системи:



отримаємо:

$$\frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = K_{[Ag(CN)_2]^-},$$

де: $K_{[Ag(CN)_2]^-}$ - Константа нестійкості.

Чим менша величина константи нестійкості, тим стійкіший комплекс.

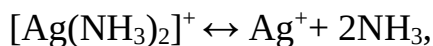
Знаючи величину константи нестійкості даного комплексного іона, можна обчислити концентрацію комплексоутворювача та ліганду.

Числові значення констант нестійкості деяких комплексних іонів наводяться у довідниках.

приклад 1. Обчислити концентрацію комплексоутворювача та ліганду в 1 М розчинах $[Ag(NH_3)_2]^+$

Рішення: а) Для $[Ag(NH_3)_2]^+$

Якщо позначимо $[Ag^+]$ через x , то відповідно до рівняння:



можемо написати:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ = 1 - x; [Ag^+] = x; [NH_3] = 2x$$

Підставимо у вираз константи нестійкості значення концентрацій комплексоутворювача $[Ag^+]$ та ліганду $[NH_3]$:

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{x(2x)^2}{1-x} = K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8}.$$

Через те, що $[Ag^+]$ у розчині слабкого електроліту дуже мала порівняно з концентрацією комплексного іона, можна значення $1-x$ прирівняти до 1. Тоді отримаємо:

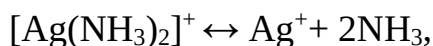
$$4x^3 = 5,89 \cdot 10^{-8}$$

$$x = [Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{5,89 \cdot 10^{-8}}{4}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

$$[NH_3] = 2x = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

З констант нестійкості можна зробити висновок, що міцність різних комплексів не однакова.

Електролітична дисоціація $[Ag(NH_3)_2]^+$ та $[Ag(CN)_2]^-$ протікає за рівнянням:



Застосувавши закон дії мас до цих рівноважних систем, отримаємо:

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} = 5,89 \cdot 10^{-8},$$

$$K_{[Ag(CN)_2]^-} = \frac{[Ag^+][CN^-]^2}{[Ag(CN)_2]^-} = 1 \cdot 10^{-21}.$$

Порівняння величин показує, що більш стійким є $[Ag(CN)_2]^-$, константа нестійкості якого набагато менше константи нестійкості $[Ag(NH_3)_2]^+$.

З рівнянь констант нестійкості комплексів можна зробити такі практичні висновки:

1. Електролітична дисоціація комплексного іона зменшується при додаванні надлишку комплексуючого агента, що зв'язує даний іон комплексне з'єднання. Так, електролітична дисоціація $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ утруднюється зі збільшенням концентрації аміаку в розчині.
2. Посилення електролітичної дисоціації комплексу можна досягти при зменшенні концентрації реагенту, що зв'язує іон комплексне з'єднання.

Хелатні комплекси

Молекула органічного ліганду повинна мати певні специфічні угруповання, які забезпечують появу донорно-акцепторного зв'язку, який супроводжується аналітичним ефектом. Ці угруповання називають функціонально-аналітичними групами (ФАГ). ФАГ здатні зв'язуватися з іонами металів, як іонним так і ковалентним зв'язком. Вони, як бачили у раніше наведених прикладах, включають гетероатоми електронегативних р-елементів з неподіленими парами електронів.

В комплексних сполуках ФАГ безпосередньо зв'язуються з центральним атомом. Щоб вступити в реакцію комплексоутворення, органічний ліганд повинен мати ФАГи, розміщені певним чином. Наприклад, серед двоатомних фенолів сполуки з пара- і мета-положеннями ОН-груп є малоактивними через дальнє розміщення ФАГ, тоді як орто-феноли (пірокатехін) дають міцні комплекси, так як ОН-групи розміщені поруч.

Згідно правила циклів Чугаєва:

1. В комплексоутворення вступають органічні реагенти, які утворюють цикли з іонами металів. Цикли можуть бути 4-, 5-, 6-, 7- і 8-членними.
2. Чим більше циклів утворюється навколо іона металу, тим стійкіша сполука.
3. Якщо в органічному ліганді є групи, які схильні утворювати водневі зв'язки, то вони посилюють міцність комплексу, створюючи додаткові цикли.
4. Підвищена міцність комплексних сполук з полідентатними лігандами

називається хелатним ефектом.

На активність органічних лігандів, крім ФАГів впливають інші групи атомів, які змінюють аналітичні властивості продукту реакції (розчинність, інтенсивність забарвлення). Ці групи називають аналітико-активними (ААГ). Властивості ААГ в органічних лігандах відіграють ауксохромні групи, які впливають на систему спряжених π -зв'язків і поглиблюють забарвлення комплексу (-Cl, -Br, -J, -C₆H₅ і т.д.), а також групи, які покращують розчинність

Комплексні сполуки хелатного типу широко розповсюджені в природі, мають велике значення в медицині, застосовуються в якості лікарських засобів.

п

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- е ✓ комп'ютерна презентація;
- к ✓ ілюстративні матеріали;
- с ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- і ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

- S 1. Будова комплексних сполук.
- O 2. Кількісні характеристики стійкості комплексних сполук.
- H 3. Комплексні сполуки в аналітичній хімії. Фактори, що впливають на C комплексоутворення.
- O 4. Застосування комплексних сполук з метою знаходження, розділення та O маскуваннi іонів.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є.Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напрямку «Фармація» і

«Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.

3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Украина",2018- 396 с.

Лекція № 6

Тема: Кількісний аналіз. Основні принципи та методи. Класифікація. Математичне опрацювання результатів кількісного аналізу.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: ознайомити студентів з загальними поняттями кількісного аналізу, його класифікацією, помилками, які можуть виникнути в ході аналізу.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, точність, відтворюваність, гравіметрія, титриметрія, хімічний аналіз, інструментальний аналіз.

План і організаційна структура лекції:

1. Кількісний аналіз
2. Класифікація похибок
3. Правильність, відтворюваність і точність аналізу
4. Титриметричний аналіз
5. Класифікація титриметричних методів

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Кількісний аналіз

Кількісний аналіз забезпечує кількісне визначення компонентів, які були знайдені в результаті якісного аналізу. Він дає можливість визначати молекулярний та елементний склад речовини, що аналізується, або вміст окремих компонентів. Кількісний аналіз може бути повним, коли визначається вміст усіх елементів, іонів і сполук. Іноді визначають лише окремі елементи чи іони, або форму, у якій даний елемент знаходиться в аналізуємій речовині (наприклад нітроген у нітратній, нітрійній, ціанідній і інших формах).

В залежності від задачі аналізу може визначатися вміст основної речовини (наприклад вміст CaO у вапняку), або вміст домішок. Велике значення приділяють вмісту мікро домішок, особливо при аналізі навколишнього середовища. Таким чином кількісний аналіз можна характеризувати як сукупність методів, які дозволяють з необхідною точністю визначати кількісний склад окремих складових, речовини, що аналізується, або кількісний вміст мікро домішок.

За вимірюваною властивістю речовини методи кількісного аналізу класифікують на хімічні, фізичні і фізико-хімічні.

Хімічні методи аналізу базуються на хімічних реакціях, при проведенні яких виникає аналітичний сигнал (маса осаду - ваговий аналіз, об'єм реактиву – об'ємний аналіз). До хімічних методів кількісного аналізу відносять: ваговий аналіз (гравіметрія), об'ємний аналіз (волюмометрія, титриметрія) і об'ємний газовий аналіз. Останній в сучасній практиці хімічного аналізу майже не застосовується.

Фізичні методи засновані на існуванні залежності між вмістом речовини, що аналізують і фізичними властивостями проби (вимірювання інтенсивності випромінювання, електричної провідності та інше).

В фізико-хімічних методах проводять хімічну реакцію, за ходом якої стежать фізичними методами.

Традиційно фізичні і фізико-хімічні методи об'єднують під загальною назвою інструментальні методи аналізу (фотометрія, потенціометрія, емісійний спектральний аналіз, люмінесцентний та інші). Хімічні і інструментальні методи мають свої позитивні властивості і недоліки.

Хімічні методи точні (відносна похибка 0,5-1,0%), дешеві, не потребують використання спеціального обладнання. Але вони не експресні (довготривалі), трудомісткі, потребують багато часу на підготовку проби для аналізу і характеризуються малою чутливістю. При їх використанні часто потребується концентрування і маскування. Інструментальні методи мають велику чутливість (низька межа виявлення), експресні (іноді 2-3 хвилини), можуть

використовуватися іноді без спеціальної підготовки проби, але потребують спеціального обладнання, висококваліфікованого персоналу і мають порівняно низьку точність (до 50% в залежності від методу і вмісту аналізуємої речовини).

2. 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 – дійсний вміст аналізованого компонента в пробі; відносні

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:

- 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 перетитровувати 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 дослід. Значення аналітичного сигналу, отриманого в результаті холостого дослід, 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.

3. 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.).

4. Титриметричний аналіз

Титриметричний аналіз є розділом кількісного аналізу, який полягає у вимірюванні об'ємів розчинів двох реагуючих речовин у момент їх стехіометричності, при умові, що концентрація одного з розчинів відома.

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, мають назву стандартні. Вони поділяються на первинні та вторинні.

Первинними стандартами називають розчини, які готують з наважки (взятої з точністю до четвертого знаку після коми) або з використанням фіксаналу та які не змінюють свою концентрацію довгий час.

Вихідні речовини для приготування первинних стандартів повинні відповідати таким вимогам:

- відповідність реального складу речовини її хімічній формулі;
- розчини повинні бути стійкими і концентрація таких розчинів не повинна змінюватись при зберіганні;
- вихідна речовина повинна повністю реагувати з робочим розчином у відповідності з рівнянням реакції;

- – бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента. У цьому випадку доводиться брати досить велику наважку речовини, внаслідок чого зменшується відносна похибка, пов'язана з неточністю зважування.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають усім переліченим вище вимогам. До них належать, наприклад, такі речовини, як натрію тетраборат, щавлева кислота, магнію сульфат та деякі інші.

Стандарт-титр (фіксанал) – це запаяна у скляну ампулу точна наважка сухої речовини (або точно виміряний об'єм розчину речовини). Стандарт-титри виготовляють у спеціальних лабораторіях.

Вторинні стандарти (робочі розчини) – це розчини, які не відповідають хоч одній з наведених вище умов. Їх готують з 38 приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують за відповідним первинним стандартом.

Частина розчину, яку відбирають мірною піпеткою, має назву аліквотна частина або аліквота.

Перед початком роботи бюретку та мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують робочим розчином та наливають його у бюретку. В усіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і зі збіжних результатів обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують кількість або масу речовини, яку визначають. Процес додавання робочого розчину (титранту) по краплинах до розчину визначуваної речовини називається титруванням. Момент закінчення реакції має назву точка стехіометричності (т.с.). Титрують до того моменту, поки від однієї краплини титранту з бюретки відбудеться зміна кольору аналізованого розчину, тобто буде досягнута кінцева точка титрування.

При цьому дотримується рівність: $C_1V_1 = C_2V_2$,

де C_1 та C_2 – молярні концентрації еквіваленту титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 та V_2 – об'єми титранту та розчину визначуваної речовини, відповідно.

Кінцеву точку титрування можна встановлювати: 1) візуально – з введенням в розчин відповідного індикатору або без індикатору; 2) інструментально – за допомогою приладів з відповідними детекторами. Обрана хімічна реакція повинна відповідати наступним вимогам: – можливість реєстрування аналітичного ефекту реакції; – відсутність побічних реакцій; – кількісна взаємодія між компонентами реакції; – висока швидкість проходження реакції.

Залежно від типу хімічної реакції, яку використовують, методи титриметричного аналізу поділяються на відповідні групи згідно з назвою титранту

При вивченні титриметричних методів кількісного аналізу, необхідно засвоїти основні поняття титриметрії. До них відносяться поняття про стандартні (робочі) розчини і способах вираження їх концентрації.

Слід звернути увагу на вимоги до хімічних реакцій, використовуваним в даному методі титрування і способи індикації кінцевої точки титрування (к.т.т.), а також на відмінність між к.т.т. і точкою еквівалентності (Т.Е.).

Важливо вміти проводити розрахунки для побудови теоретичних кривих титрування, аналізувати становище Т.Е. щодо лінії нейтральності, симетричність кривої титрування, величину стрибка титрування і правильно підбирати індикатор.

Необхідно розібратися в природі використовуваних індикаторів, в таких поняттях як показник титрування (pT), інтервал переходу забарвлення індикатора, в областях їх використання.

Сутність титриметричного (об'ємного) аналізу полягає у встановленні моменту еквівалентності при взаємодії розчинів визначається речовини і реагенту, який носить назву титранту. Для цієї мети до точно відміряному об'єму розчину визначається речовини по краплях додають титрант і фіксують

момент, коли обидві речовини опиняться в еквівалентному по відношенню один до одного кількості (точка еквівалентності).

За обсягом стандартного розчину, витраченого на повне протікання реакції, обчислюють вміст визначається компонента. Тому титриметрія називають також об'ємним методом аналізу.

Точка еквівалентності - це момент, титрування, коли досягається еквівалентну ставлення реагуючих компонентів - визначається речовини і реагенту.

Кінцева точка титрування - це момент закінчення титрування з обраним індикатором. Оскільки практично неможливо підібрати індикатор, який змінює своє забарвлення в точці еквівалентності, то момент закінчення титрування не збігається з моментом стехіометричності хімічної взаємодії.

Вимоги до хімічних реакцій

1. Швидкість і стехіометричність хімічної взаємодії.
2. Відсутність побічних реакцій.
3. Можливість фіксування к.т.т.
4. Практична необоротність.

5. Класифікація титриметричних методів

За типом хімічної реакції титриметрические методи поділяються на:

- 1) кислотно-основні, комплексометрического і осаджувальні (в основі лежать реакції обміну або осадження іонів);
- 2) окислювально-відновні (в основі лежать реакції з перенесенням електронів).

За способом титрування розрізняють:

1) пряме титрування - безпосереднє титрування обумовленою складовою частини аналізованого об'єкта стандартним розчином відповідного реагенту. Цей спосіб застосовується в тому випадку, коли використовувані хімічні реакції повністю задовольняють, пропонованим до них вимогам.

2) звернене титрування - відміряний об'єм стандартного розчину реагенту титрують розчином визначається речовини. Застосовується в тих випадках,

якщо пряме титрування неможливо. Прикладом може служити титрування нітрит-іонів в кислому середовищі розчином перманганату калію.

3) зворотне титрування (титрування за залишком) - титрування не прореагував речовини, яке додано до аналізованого розчину у вигляді надлишку стандартного розчину реагенту 1; через деякий час, необхідний для закінчення реакції, надлишок реагенту 1 визначають прямим титруванням за допомогою стандартного розчину реагенту 2.

Наприклад, хлорид-іони осаджують, додаючи стандартний розчин нітрату срібла, надлишок якого потім оттитровивають стандартним розчином тіоціанат натрію за схемою:



станд. 1



станд. 2

Метод застосовують при повільно протікають реакціях між визначуваною речовиною і титрантом

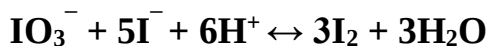
4) замісне титрування - до аналізованого розчину додають точну кількість допоміжного реагенту, з яким визначається речовина утворює еквівалентну кількість нової речовини - заступника, який і визначають прямим титруванням за допомогою підходящого реагенту. Метод використовують, якщо визначається речовина не взаємодіє з титрантом або реакція не стехіометрична. Наприклад, аміак в солях амонію визначають за схемою:



5) умножаюче (мультиплікативне) титрування: при безпосередньому титруванні малих кількостей речовин витрачаються дуже малі обсяги розчину реагенту, помилка титрування при цьому досить висока. Витрата титранту можна збільшити шляхом застосування умножительних реакцій. Наприклад, при необхідності визначення малих кількостей йодид-іонів їх попередньо окислюють хлорного водою до йодату:



Надлишок хлору видаляють кип'ятінням, охолоджують, додають йодид калію і сірчану кислоту:



Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Кількісний аналіз. Основні принципи та методи. Класифікація
2. Математичне опрацювання результатів кількісного аналізу.
3. Класифікація похибок
4. Класифікація титриметричних методів

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 7

Тема: Гравіметричний аналіз. Застосування гравіметрії для аналізу лікарських речовин.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про гравіметричний аналіз, його види та можливість використання в аналізі лікарських засобів.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, гравіметрія, добуток розчинності

План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика гравіметричного аналізу
2. Класифікація методів гравіметричного аналізу
3. Метод осадження
4. Застосування гравіметричного аналізу

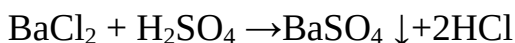
Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика гравіметричного аналізу

Загальне поняття про гравіметричний аналіз

Гравіметричний (ваговий) аналіз, або гравіметрія - це один з методів кількісного аналізу, заснований на визначенні маси компонента, що шукається, аналізованого зразка шляхом вимірювання - точного зважування - маси стійкого кінцевого речовини відомого складу, в яке повністю переведений даний визначається компонент.

Так, при гравіметричному визначенні сірчаної кислоти у водному розчині до цього розчину додають водний розчин солі барію (наприклад, хлориду барію BaCl_2). Випадає малорозчинний у воді білий осад сульфату барію:



Осаду проводять у таких умовах, в яких практично весь сульфат-іон переходить в осад BaSO_4 з найбільшою повнотою — кількісно, з мінімальними втратами (наприклад, внаслідок незначної, але все ж таки наявної розчинності сульфату барію у водному розчині). Осад сульфату барію відокремлюють від маточного розчину, промивають для видалення розчинних домішок, висушують, прожарюють для видалення летючих домішок сорбованих і зважують у вигляді чистого безводного сульфату барію на аналітичних вагах. Знаючи масу отриманого сульфату барію, розраховують масу сірчаної кислоти у вихідному аналізованому розчині.

Інший приклад – гравіметричне визначення хініну гідрохлориду у лікарському препараті. Точну наважку препарату хініну гідрохлориду (близько 0,5 г) розчиняють у воді, додають розчин лугу NaOH. Гідрохлорид хініну перетворюється на хінін. Хінін, що утворився, екстрагують хлороформом. Відокремлюють хлороформний шар, що містить хінін, відганяють хлороформ. Залишок, що складається з чистого хініну, висушують, зважують та розраховують вміст хініну у вихідному зразку хініну гідрохлориду.

Гравіметрія - класичний метод кількісного хімічного аналізу, один із перших, ґрунтовно розроблених кількісних методів хімії. Як зазначалося раніше, гравіметричні методи мають простоту виконання, хорошої відтворюваності, високої точності, хоча нерідко вони трудомісткі і тривалі. Гравіметрія – фармакопейний метод аналізу. Розроблено численні способи та методики гравіметричного визначення хімічних елементів та їх сполук.

2. Класифікація методів гравіметричного аналізу

Відповідно до поширеної класифікації гравіметричних методів, за способом відділення визначається компонента розрізняють: методи осадження, відгону, виділення, термогравіметричні методи (термогравіметрія). Останню групу методів іноді відносять до інструментальних.

Методи осадження. Сутність їх полягає в наступному. Визначається компонент розчину вступає в хімічну реакцію з реагентом - осаджувачем, що додається, утворюючи малорозчинний продукт - осад, який відокремлюють, промивають, висушують (при необхідності прожарюють) і зважують на аналітичних вагах. Прикладами можуть бути визначення сульфат-іонів або катіонів барію у формі сульфату барію BaSO_4 визначення масової частки заліза в розчинних солях заліза, засноване на осадженні заліза(III) у формі гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ з подальшим його відділенням і прожарюванням до оксиду Fe_2O_3 ; визначення кальцію шляхом осадження його у формі оксалату кальцію $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або з подальшим зважуванням $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

або безводного CaC_2O , або переведенням в карбонат CaCO_3 , оксид CaO , сульфат CaSO_4 ; визначення нікелю у формі бісдиметилгліоксиму нікелю(II) NiL_2 де L - одноразово депротонований залишок диметилгліоксиму $(\text{CH}_3\text{CNOH})_2$ -і т.д.

Методи відгонки. Визначаємий компонент виділяють з аналізованої проби у вигляді газоподібної речовини і вимірюють або масу відігнаної речовини (прямий метод), або масу залишку (непрямий метод).

Так, при визначенні вмісту CO_2 в карбонаті кальцію CaCO_3 методом відгонки аналізований зразок (наважку) карбонату кальцію розчиняють у кислоті:



Діоксид вуглецю, що виділяється, кількісно поглинають і вимірюють його масу зі збільшенням загальної маси поглинача.

Прямий метод відгону застосовують для визначення вмісту води в аналізованих зразках, наприклад, у лікарських препаратах (фармакопейний метод). Для цього скляну колбу місткістю 250-500 мл, з'єднану зі зворотним холодильником і градуйованим приймачем для збору рідкого конденсату, вносять навішення аналізованої проби масою 10-20 г, додають 100 мл толуолу або ксилолу і кип'ятять вміст колби. Вода, присутня в аналізованій пробі, повільно випаровується при кип'ятінні суміші і потім конденсується у зворотному холодильнику, стікаючи краплями в приймач. Після закінчення відгону води та охолодження приймача до кімнатної температури вимірюють обсяг зібраної в приймачі води і, враховуючи її щільність, розраховують масу відігнаної води. Знаючи масу води та масу вихідної проби, розраховують вміст води в аналізованому зразку.

Непрямі методи відгону широко застосовують для визначення вмісту летких речовин (включаючи слабозв'язану воду) у лікарських препаратах, вимірюючи втрату маси зразка аналізованого при його висушуванні в термостаті (в сушильній шафі) при фіксованій температурі. Конкретні умови

(температура, тривалість висушування і т. д.) визначаються природою об'єкта, що аналізується, і вказуються в методиці аналізу.

У типовому експерименті для проведення аналізу наважку (близько 0,5-1,0 г) аналізованого зразка, зважену на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,0002$ г, поміщають у сухий (попередньо зважений) бюкс або тигель, вносять у термостат сушильний шафа) і витримують протягом приблизно двох годин при заданій температурі (часто близько $100-110^{\circ}\text{C}$), при якій видаляються пари слабозв'язаної води і летких речовин. Потім бюкс (тигель) швидко переносять в ексикатор з осушувачем, охолоджують, витримуючи 30-50 хв при кімнатній температурі, після чого бюкс (тигель) зважують разом із вмістом на аналітичних терезах.

Описану операцію повторюють, поміщаючи знову зразок в термостат (сушильна шафа) вже на менш тривалий час - близько години. Повторні операції проводять до досягнення постійної маси бюкса (тигеля) із зразком. Аналіз зазвичай закінчують тоді, коли різниця між двома останніми зважуваннями не перевищує похибки зважування на аналітичних вагах, тобто $\pm 0,0002$ г.

У ряді випадків висушування проводять у вакуумі, іноді при кімнатній температурі в ексикаторі (або у вакуум-ексикаторі) над осушувачем.

Описаний спосіб визначення втрати маси при висушуванні є одним з найбільш поширених методів контролю якості хімічних речовин. Він простий за виконанням, універсальний і систематично використовується (у різних варіантах) при аналізі багатьох десятків і сотень лікарських препаратів у контрольно-аналітичних лабораторіях.

Нижче як приклади перераховані лише деякі лікарські препарати (в основному субстанції), для яких визначення втрати маси при висиханні непрямим методом відгону є одним з обов'язкових фармако-пейних тестів (у дужках вказані температура (у градусах Цельсія) витримування до постійної маси, у ряді випадків додаткові умови, а також допустима норма втрати маси у відсотках): адреналіну гідротартрат (кімнатна температура, у вакуум-

ексикаторі над сірчаною кислотою, втрата маси не більше 0,5%), акрихін (105—110°, < 8), аміназин (100-105 °, <0,5), анальгін (100-105 °, <5,5), барбаміл (100-105 °, <1,5), вінілін (90-95 °, 4 години, <15), вітамін В2 - рибофлавін (100-105 °, <1,5), вітамін В6 - піридоксину гідрохлорид (100-105 °, <0,5), вітамін В12 -ціанкобаламін (у вакуумі при 105 ° і 5 мм рт.ст. 100-105 °, <0,5), дегідрохолевої кислоти таблетки по 0,2 г (у вакуумі при 110°і 15 мм рт. ст., <8,5), дибазол (70-80 °, <1,5), димедрол (100-105 °, <0,5), желатин медичний (100-110 °, <16), ізоніазид (100 -105 °, <0,5), кальцію лактат (120 °, <30), кодеїн (100-105 °, <6), кодеїну фосфат (100-105 °, <7,0), кодеїну гідрохлорид (100- 105 °, <0,5), кофеїн (80 °, <0,5), ланолін безводний (100-105 °, <1), мезатон (100-105 °, <0,5), метилтестостерон (100-105) °, <1), метіонін (100-105 °, <0,5), нафтизин (100-105 °, <0,5), нікотинамід (100-105 °, <0,5), нікотинова кислота (100-105 °, <0,5), парацетамол (100-105 °, <0,5), прегнін (100-105 °, <0,5), преднізон (100-105 °, <0,5), рутин (135 °, 6 - 9%), сарколізин (100-105 °, <6), сульгін (100-105 °, 5-8), тетрацикліну гідрохлорид (60 °, у вакуумі при 5 мм рт. ст., 3 години, <2), теобромін (100-105 °, <0,5), теофілін (100-105 °, <9,5), фенацетин (100-105 °, <0,5), фталазол (100- 105°, <1.6), фтивазид (120°, <7), фурадонін (100-105°, <7,5), хініну дигідрохлорид (100-105°, <3), ефедрину гідрохлорид (100-105°, < 0,5).

Наведене вище вражаюче число прикладів дозволяє судити про масштаб практичного використання непрямих методів відгону, різноманітність варіювання умов, зразковий вміст летких домішок у типових лікарських препаратах, що піддаються аналізу при контролі їх якості.

Методи відгону іноді застосовують у поєднанні з екстракцією. Визначальний компонент вилучають з водного розчину органічним екстрагентом (наприклад, хлороформом) в органічну фазу, яку потім відокремлюють від водної фази. Органічний розчинник (екстрагент) відганяють та зважують отриманий сухий залишок. Так аналізують ряд лікарських препаратів, наприклад, хініну гідрохлорид, хініну дигідрохлорид, натрієві солі барбітуратів, тіопентал натрію та ін.

Розрахунок оптимальної маси вихідної наважки у непрямому методі відгону. У непрямому методі відгону, який, як показано вище, широко застосовується для визначення вмісту летких речовин в аналізованому зразку, при виборі оптимальної маси вихідної наважки для аналізу зазвичай виходять з того, щоб відносна (відсоткова) помилка визначення не перевищувала $\pm 0,2\%$ за умови зважування зразка на аналітичних терезах до і після втрати маси. Масу m вихідної наважки беруть такою, щоб як маса летких речовин, що видаляються, так і маса залишку після їх видалення була б не менше 0,1 г. При цьому умови мінімальну масу m вихідної наважки розраховують за формулою:

$$m = m(X) \cdot 100\% / W(X),$$

де $m(X)$ - маса летких речовин, що видаляються X , рівна $\sim 0,1$ г;

$W(X)$ - масова частка (у відсотках) летких речовин X у наважці m , що не перевищує $\sim 50\%$; $W(X) < 50\%$.

Приблизне значення $W(X)$ має бути відоме.

На практиці іноді для визначення втрати маси летких речовин в об'єктах, що містять навіть близько 0,5% (масова частка) компонентів, що видаляються при висушуванні, беруть навішення аналізованого зразка з невеликою масою близько ~ 1 г. Так надходять, наприклад, у фармакопейному аналізі при контролі якості лікарських препаратів на вміст летких домішок та вологи.

Методи виділення. Визначаємий компонент виділяють (зазвичай з розчину), наприклад, при електролізі на одному з електродів (електрогравіметричний метод). Потім електрод з речовиною, що виділилася, промивають, висушують і зважують. За збільшенням маси електрода з речовиною знаходять масу речовини, що виділилася на електроді. Так аналізують сплави золота і міді: сплав переводять у розчин і після відділення золота визначають мідь(II), що залишилася в розчині, електрогравіметрично.

Термогравіметричні методи. Ці методи засновані на вимірі маси аналізованої речовини при її безперервному нагріванні в заданому температурному інтервалі (найчастіше від кімнатної температури до заданої). Вимірювання зазвичай проводять на спеціальних приладах — дериватографах,

забезпечених спеціальними термовагами безперервного зважування, електропічкою для нагрівання зразка, термопарами для вимірювання температури, еталоном для порівняння і самописцем, який безперервно записує зміну маси речовини, що нагрівається.

У типовому експерименті наважку аналізованої речовини поміщають у платиновий тигель (або тигель з іншого матеріалу), що знаходиться на термовагах безперервного зважування всередині дериватографа, і нагрівають тигель з вмістом із заданою швидкістю підвищення температури. Зміна маси аналізованого зразка автоматично фіксується на папері самописцем у вигляді кривої зміни маси – термогравіграми в координатах час (найчастіше) або температура (вісь абсцис) – втрата маси (вісь ординат) – див. нижче рис. 7.1. Нагрівання здійснюють або на повітрі або в атмосфері інертного газу, наприклад азоту.

Більшість речовин під час нагрівання піддаються тим чи іншим термічним перетворенням — може відбуватися зневоднення, плавлення, ізомеризація, розкладання, окислення тощо. буд. залежно від природи речовини, температури, складу атмосфери, де здійснюється нагрівання. Ці термічні перетворення, як правило, відбуваються не безперервно, а східчасто, у дуже вузькому температурному інтервалі, лише при досягненні деякої температури. Термічні перетворення часто супроводжуються зміною маси речовини (за винятком плавлення, ізомеризації тощо процесів, що протікають без зміни маси). Зміна маси аналізованого зразка записується самописцем у вигляді більш-менш чіткого ступеня на термогра-віграмі. Таких щаблів може бути кілька. Після закінчення експерименту визначають зміну маси на кожному ступені термічних перетворень та інтерпретують природу термічних ефектів - проводять розшифровку термогравіграм. Дуже часто таким шляхом визначають вміст води та інших складових в речовині, що аналізується.

Зазвичай одночасно із записом термогравіграм (криві ТГ) самописець дериватограф фіксує також криву зміни температури (криву Т); криву реєстрації теплових ефектів (ендотермічних та екзотермічних), що

супроводжують термічні перетворення як зі зміною, так і без зміни маси (криву ДТА — диференціально-термічного аналізу, або просто термограму), диференціальну термогравіметричну криву зміни маси (криву ДТГ); іноді фіксуються деякі інші криві, що характеризують динаміку термічних перетворень. У цілому нині таке дослідження називають термічним аналізом (зазначимо, що у фізичної хімії під термічним аналізом мають на увазі також отримання термічних кривих, якими будують діаграми плавкості).

При розшифровці термогравіграм часто отримують ІЧ-спектри поглинання вихідної аналізованої речовини та продуктів її термічних перетворень. Спочатку отримують ІЧ-спектр поглинання вихідної речовини, термограму і термогравіграму цієї речовини, а також ІЧ-спектр поглинання кінцевого продукту термічних перетворень - залишку в тиглі після завершення процесу нагрівання та подальшого охолодження до кімнатної температури. По термограмі та термогравіграмі визначають наявність термoeфектів та відповідні їм температури. Потім в окремих експериментах здійснюють нагрівання вихідної речовини до температури того чи іншого зафіксованого на термограмі ефекту або безпосередньо в деривато-графі, або в термостаті (в сушильній шафі) до постійної маси (при температурі даного термoeфекту), після чого залишок охолоджують до кімнатної температури та записують його ІЧ-спектр поглинання. За отриманими спектрами судять про те, яка речовина утворюється на тому чи іншому ступені термічних перетворень.

Термогравіметричні методи найчастіше використовують для аналізу неорганічних та координаційних сполук, наприклад, для визначення вмісту води, рідше - в аналізі органічних речовин.

3. Метод осадження

Метод осадження - один з найпоширеніших і ґрунтовно розроблених у гравіметричному аналізі.

Основні етапи гравіметричного визначення

До основних етапів гравіметричного аналізу в методі осадження в загальному випадку належать такі:

- розрахунок маси наважки аналізованої проби та обсягу (або маси) осадника;
- зважування (взяття) наважки аналізованого зразка;
- розчинення наважки аналізованого зразка;
- осадження, т. є. одержання форми обумовленого компонента;
- фільтрування (відокремлення осаду від маточного розчину);
- промивання осаду;
- висушування та (за потреби) прожарювання осаду до постійної маси, тобто. отримання гравіметричної форми, зважування гравіметричної форми;
- розрахунок результатів аналізу, їх статистична обробка та подання.

Розглянемо коротко кожен з цих операцій.

Розрахунок маси наважки аналізованої проби та обсягу (маси) осаджувача

Маса наважки, призначена для аналізу і, отже, для зважування на аналітичних вагах, береться не довільно. Якщо маса наважки взята дуже малою, то відносні втрати при наступних операціях можуть призвести до помітної відносної помилки аналізу. Якщо, навпроти, наважки взято занадто, то при отриманні форми утворюється значна маса осаду, що ускладнює його фільтрування і промивання, сприяє співосадженню з розчину значних кількостей домішок, збільшує тривалість аналізів і витрату реактивів. Тому потрібно оцінити оптимальну масу наважки. При розрахунку оптимальної маси наважки аналізованої речовини враховують можливу масову частку визначеного компонента в аналізованій пробі та гравіметричній формі, масу гравіметричної форми, систематичну помилку зважування на аналітичних вагах (звичайно $\pm 0,0002$ г), характер одержуваного осаду - аморфний, дрібнокрист великокристалічний.

Часто виходять із того, щоб відносна помилка гравіметричного аналізу не перевищувала $\pm 0,2\%$. Використовують такі методики аналізу, при яких основний внесок у помилку аналізу вносить похибку зважування на аналітичних вагах, тоді як помилки, пов'язані з розчинністю осаду в

маточному розчині, з втратами при його промиванні були б менше похибки зважування на аналітичних вагах.

Відносна помилка ε зважування на аналітичних вагах визначається співвідношенням

$$\varepsilon = \Delta m \cdot 100\% / m,$$

де $\Delta m = 0,0002$ г, m - наважка аналізованої речовини в грамах. Оскільки відносна помилка гравіметричного аналізу не повинна перевищувати по абсолютній величині 0,2%, а вона визначається відносною похибкою зважування, тобто $= 0,2\%$ (не більше). Тоді,
 $0,2\% = 0,0002 \cdot 100\% / m$.

Отже, оптимальна маса m наважки, при якій припустима відносна помилка гравіметричного аналізу не більше $\pm 0,2\%$, повинна бути не менше ніж
 $m = 0,0002 \cdot 100\% / 0,2 = 0,1$ г.

Звичайно, чим більше маса m , тим менша відносна помилка аналізу. Однак брати занадто велику наважку не рекомендується з причин, згаданих вище.

У методі осадження зважують не тільки вихідну наважку визначаємої речовини, але і кінцеву наважку гравіметричної форми, маса якої у відповідності з викладеним вище також повинна бути не менше 0,1 г. Цю умову необхідно мати на увазі при розрахунку маси вихідної наважки аналізованої речовини.

На практиці при розрахунку оптимальної маси вихідної наважки виходять із того, щоб оптимальна маса кінцевої гравіметричної форми була б не менше 0,1 г.

В результаті узагальнення численних досліджень було рекомендовано задавати оптимальну масу гравіметричної форми наступної:

для об'ємних аморфних осадів - близько 0,1 г,

для кристалічних осадів – від 0,1 до 0,5 г (для легких осадів – від 0,1 до 0,2 г, для важких осадів – від 0,4 до 0,5 г).

Знаючи необхідну масу гравіметричної форми, її склад, а також зразковий зміст обумовленого компонента у вихідній пробі, що аналізується, можна розрахувати масу вихідної наважки в кожному конкретному випадку.

Зазвичай маса вихідної наважки вказується у методиці аналізу.

У загальному випадку нижню межу оптимальної маси вихідної наважки аналізованої речовини (у грамах) розраховують за формулою:

$$m = \frac{100m(\Gamma\Phi)F}{W(X)}$$

де $m(\Gamma\Phi)$ - маса гравіметричної форми в грамах; F - гравіметричний фактор (фактор перерахунку, аналітичний множник), $W(X)$ - масова частка (в %) визначається компонента в аналізованій речовині.

Гравіметричний фактор F чисельно дорівнює масі обумовленого компонента у грамах, що відповідає одному граму гравіметричної форми.

Гравіметричний фактор розраховується як відношення молярної маси $M(X)$ визначається компонента X до молярної маси гравіметричної форми $M(\Gamma\Phi)$, помножене на число n молей визначається компонента, з якого виходить один моль гравіметричної форми:

$$F = nM(X)/M(\Gamma\Phi)$$

Розрахунок кількості (об'єму або маси) осаджувача ведуть з урахуванням можливого вмісту визначеного компонента в аналізованій пробі. Для збільшення півноти виділення осаду застосовують помірний надлишок осадника. Великий надлишок осадника брати не рекомендується, щоб уникнути забруднення осаду надлишковим осадником. Якщо осад летючий - видаляється при нагріванні осаду (наприклад, осад - розчин HCl), то беруть двох-триразовий його надлишок в порівнянні зі стехіометричним (тобто відповідним рівнянню реакції утворення осаду). Якщо осад нелетучий (наприклад, розчин хлориду барію BaCl_2), беруть його менший надлишок — приблизно півторакратний.

Основні вимоги до осаджувача.

1) Осаджувач повинен бути специфічним, селективним по відношенню до осаду іону.

2) Осаджувач може бути по можливості летючим, тобто. повинен легко видалятися при нагріванні або прожарюванні форми, що осаджується.

Так, наприклад, катіони барію осідають з водного розчину у формі сульфату барію при додаванні розчину сірчаної кислоти, розчинів сульфатів натрію, калію та інших розчинних сульфатів. Домішки сорбованої осадом сірчаної кислоти видаляються при наступному нагріванні та прожарюванні осаду сульфату барію, тоді як сорбовані домішки сульфатів натрію або калію не видаляються. Тому для осадження барію у вигляді сульфату барію слід застосовувати розчин сірчаної кислоти, а не розчини сульфатів металів.

До найважливіших неорганічних осадників відносяться розчини HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NaOH , NH_4OH , AgNO_3 , BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та ін.

Як органічні осадники застосовують розчини диметилгліоксиму, 1-нітрозо-2-нафтола, 8-оксихіноліну, щавлевої кислоти і т.д.

Застосування органічних осаджувачів, що утворюють з катіонами металів стійкі внутрішньокмплесні сполуки, має ряд переваг у порівнянні з використанням типових неорганічних осадників.

1) Внутрішньокмплесні сполуки металів, як правило, мають незначну розчинність у воді, що забезпечує високу повноту осадження обумовленого катіону металу.

2) Адсорбційна здатність осадів внутрішньокмплесних сполук, що мають молекулярну кристалічну решітку, нижче адсорбційної здатності неорганічних осадів з іонною структурою. Тому осади внутрішньокмплесних сполук адсорбують з розчину менше домішок і виходять чистішими.

3) Можливе селективне або навіть специфічне осадження того чи іншого катіону металу з розчину у присутності інших катіонів.

4) Завдяки порівняно велику молекулярну масу внутрішньокмплесних сполук відносна помилка визначення знижується (зменшується значення

гравіметричного фактора F) порівняно з використанням неорганічних осадників з невисокою молекулярною масою.

Розрахунок обсягу розчину осаджувача проводять, виходячи з необхідної кількості осаджувача та його концентрації. Як зазначено вище, застосовують надлишок осаджувача. При цьому маса речовини, що осаджується, що залишається в розчині внаслідок деякої (нехай і незначної) його розчинності, не повинна, як правило, перевищувати 0,0002 г, тобто помилки зважування на аналітичних вагах. В іншому випадку необхідно вносити поправки на втрати компонента, що визначається, внаслідок часткового розчинення осаду.

Зважування (взяття) наважки

Зважування вихідної наважки аналізованої речовини проводять на аналітичних вагах з похибкою зважування, найчастіше дорівнює $\pm 0,0002$ р. Зазвичай наважку поміщають у чистий сухий скляний бюкс, попередньо зважений на тих же аналітичних вагах. Іноді навішення спочатку зважують на технічних або аптечних терезах і вже після цього - на аналітичних терезах. По різниці мас бюкса з наважкою і порожнього бюкса обчислюють масу наважки.

Розчинення наважки

Наважку розчиняють у відповідному розчиннику в умовах, передбачених методикою аналізу. Найбільш часто в якості розчинника застосовують дистильовану воду або водні розчини кислот. Якщо як розчинник використовують дистильовану воду, то оптимальному варіанті беруть 100—150 мл води.

Осадження (одержання форми, що осаджується)

Ця операція - одна з найважливіших у методі осадження.

Основні цілі при отриманні обложеної форми полягають у тому, щоб

- звести до мінімуму втрати за рахунок розчинення осаду в маточному розчині;
- осад не містив домішок інших речовин (внаслідок їхньої адсорбції на осаді, оклюзії, співосадження);

- частки осаду були б досить великими, не проходили через пори фільтра та не забивали їх.

У методі осадження доводиться стикатися з кристалічними і аморфними осадами, хоча провести чітку межу між тими та іншими важко.

Кристалічні осади складаються з більших частинок, ніж аморфні, менше сорбують домішок з розчину, легше фільтруються. Тому в більшості випадків (коли це можливо) намагаються отримати не аморфні, а кристалічні осади, по можливості великокристалічні, проводячи осадження в умовах, що сприяють утворенню таких осадів.

Вимоги до форми, що облягається

1) Визначається компонент повинен переходити в осад кількісно. Розчинність осаду повинна бути незначною: маса осаду, що розчинився, не повинна перевищувати помилку зважування на аналітичних вагах, тобто 0,0002 г. Тому, за інших рівних умов, в якості осаджуваної форми слід вибирати найменш розчинну.

Так, наприклад, сульфат-іони осідають з водних розчинів у формі осадів CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , PbSO_4 . Добуток розчинності цих сульфатів при кімнатній температурі відповідно дорівнює $2,5 \cdot 10^{-5}$, $3,2 \cdot 10^{-7}$, $1,1 \cdot 10^{-10}$, $1,6 \cdot 10^{-8}$. Найменшу розчинність має сульфат барію. Отже, як осаджувана форма потрібно вибрати сульфат барію, тобто проводити осадження сульфат-іонів розчинами солей барію.

2) Осад не повинен розчинятися в надлишку осадника з утворенням розчинних комплексних сполук.

3) Осад не повинен містити сторонні домішки.

4) Осад має бути стійким до зовнішніх впливів – не окислюватись, не відновлюватись та ін.

5) Осад повинен при висушуванні або прожарюванні націло перетворюватися на гравіметричну форму без втрат визначається компонента.

6) Структура осаду повинна забезпечувати оптимальне проведення фільтрування та промивання осаду від домішок. Найбільш зручні, як вже

зазначалося, крупнокристалічні осади, так як вони не забивають пори фільтра, мають малу поверхню (тобто мало адсорбують сторонні частинки з розчину), легко промиваються.

Крім перелічених загальних вимог в аналітичних методиках можуть вказуватися деякі інші, зумовлені специфікою аналізу конкретного об'єкта.

Умови утворення кристалічних та аморфних осадів. З розведених розчинів осади не випадають. У насичених розчинах встановлюється гетерогенна рівновага між осадом та розчином, тому маса осаду залишається незмінною. Осад утворюється лише тоді, коли концентрація розчину стає вищою, концентрації насиченого розчину, тобто осад випадає з метастабільного пересиченого розчину.

Пересичені розчини характеризуються відносним пересиченням або ступенем пересичення P відповідно до рівняння

$$P = (c - S) / S,$$

де c - Концентрація даного пересиченого розчину, S - рівноважна концентрація насиченого розчину (розчинність даної речовини). Очевидно, що $c > S$. Чим більша величина P , тим пересиченішим є даний розчин.

Якщо величина P велика, зазвичай утворюється аморфний осад; якщо величина P мала, то за інших рівних умов утворюється кристалічний осад.

Пересичені розчини термодинамічно нестійкі (метастабільні) і рано чи пізно мимоволі виділяють осади розчинених речовин доти, доки розчин стане насиченим - перейде в термодинамічно стійкий стан. Межі (концентраційні та температурні умови) метастабільного існування пересичених розчинів для різних поєднань розчинених речовин та розчинників різні.

Процес утворення осаду складний. Спочатку з'являються дрібні кристалічні зародки - центри кристалізації. Вони виникають за рахунок власне утворення найдрібніших зародків кристалів; однак утворення зародків ініціюється також присутністю дрібних частинок сторонніх речовин (наприклад, порошків, дрібних частинок скла, що утворюються при потиранні стінки скляної посудини скляною паличкою, тощо), які практично

завжди присутні в розчині. Виниклі дрібні центри кристалізації можуть знову розчинитися; або зростати, збільшуючись у розмірах, - спостерігається зростання кристалів.

Швидкість v_1 утворення центрів кристалізації та швидкість v_2 зростання кристалів по-різному залежать від ступеня пересичення розчину P відповідно до рівнянь:

$$v_1 = k_1 P^n$$

$$v_2 = k_2 P$$

де $n \approx 4$; k_1 і k_2 -коефіцієнти, при чому $k_1 < k_2$.

Відповідно до рівнянь, при малій мірі пересичення $v_2 > v_1$, тому переважає зростання кристалів, тоді як утворення нових центрів кристалізації відбувається повільніше. У умовах виходять кристалічні осади, частки яких мають порівняно великі розміри.

Навпаки, при високих значеннях ступеня пересичення розчину P вже $1 > 2$, тобто. домінує утворення нових центрів кристалізації; зростання ж кристалів йде повільніше. У цих умовах виходять або аморфні, або дрібнокристалічні осади, частинки яких мають малі розміри, тому мають підвищену адсорбційну здатність (адсорбують домішки сторонніх речовин з розчину), можуть або проходити через пори фільтра, або забивати їх, що в цілому ускладнює проведення аналізу і підвищує помилку гравіметрійного визначення.

При дуже низькій розчинності осаду високий рівень пересичення розчину досягається відразу, при додаванні малих кількостей осадника. У умовах формуються колоїдні частки (з розміром порядку 10^{-7} див). При їх коагуляції одержують аморфні драглисті осади.

Зазвичай намагаються проводити осадження в таких умовах, коли ступінь пересичення мала. Це досягається за рахунок повільного (по краплях) додавання розчину осадника (особливо на початку процесу осадження), при інтенсивному (але обережному!) перемішуванні всього розчину, щоб уникнути виникнення локальних областей з підвищеним ступенем

пересичення; за рахунок нагрівання аналізованого розчину та розчину осадника (при підвищенні температури, як правило, зростає розчинність осаду, тому дрібні частинки розчиняються і потім осаджуються на поверхні більших центрів кристалізації); за рахунок введення речовин, що збільшують розчинність осаду (наприклад, іноді додають невелику кількість кислоти), що також призводить до розчинення дрібних та зростання більших кристалів.

Осад, що утворився, знаходиться в динамічній рівновазі з маточним розчином. Він постійно обмінюється іонами з маточним розчином. Відбувається мимовільне зростання більших кристалів за рахунок розчинення дрібних частинок, удосконалюється кристалічна структура осаду, скорочується його питома поверхня, внаслідок чого десорбуються і переходять у розчин домішки поглинених раніше речовин, а оцлюдовані (захоплені при випаданні осаду) крапельки розчинника (розчину) вивільняються із осаду. Ці процеси зазвичай прискорюються при підвищенні температури. У цілому нині подібне перетворення осаду зазвичай називають дозріванням осаду.

Для дозрівання і формування кристалічних осадів, що добре фільтруються, їх після випадання з розчину залишають на деякий час (від кількох годин до декількох десятків годин) разом з маточником. Час дозрівання кристалічних осадів можна скоротити, нагріваючи розчин з осадом.

Враховуючи викладене, можна вказати на такі основні умови одержання кристалічних осадів у гравіметричному методі осадження.

1) Осадження слід вести з розведеного аналізованого розчину розбавленим розчином осадника.

2) Розчин осадника додають повільно, краплями (особливо на початку осадження), при безперервному обережному перемішуванні розчину.

3) Осадження слід вести з гарячого аналізованого розчину гарячим розчином осадника.

4) У деяких випадках осадження корисно вести в присутності речовин (наприклад, невеликих кількостей кислоти), що злегка підвищують розчинність осаду, але не утворюють з ним комплексні розчинні сполуки.

5) Осад, що випав, залишають на деякий час разом з маточником для дозрівання осаду.

Однак у гравіметричному аналізі не завжди мають справу тільки з кристалічними осадами. Так, при визначенні заліза (Ш) або алюмінію отримують об'ємні аморфні сильно гідратовані осаді гідроксидів заліза (Ш) або алюмінію. Маючи розвиненою поверхнею, такі осаді здатні адсорбувати домішки з розчину. Крім того, вони схильні до утворення колоїдних розчинів. Для запобігання утворенню колоїдних розчинів (для коагуляції колоїдних частинок) в аналізований розчин вводять електроліт-коагулятор і підвищують температуру.

При тривалому витримуванні з маточним розчином аморфні осаді часто піддаються старінню, змінюючи певною мірою свої властивості, унаслідок чого погано фільтруються. Щоправда, іноді їх залишають на якийсь час разом із маточником для дозрівання осаду (що обов'язково обумовлюється відповідною методикою аналізу). При промиванні аморфних осадів можлива їх пептизація і часткова втрата разом з промивною рідиною, тому їх промивають гарячою водою, іноді містить електроліти, що перешкоджають пептизації осаду.

Якщо в якості осаджуваної форми утворюється аморфний осад, то його прагнуть отримати якомога щільнішим, з тим щоб поліпшити його фільтрування і зменшити втрати при його промиванні.

Умови одержання аморфних осадів

1) До гарячого концентрованого аналізованого розчину додають го-рячий концентрований розчин осадника. У цих умовах відбувається коагуляція колоїдних частинок і осаді виходять більш щільними.

2) Гарячий розчин осадника додають швидко, що зменшує ймовірність утворення колоїдних розчинів.

3) При необхідності розчин вводять електроліт-коагулятор.

4) Уникають тривалого витримування осаду з маточним розчином.

Зазвичай умови осадження (отримання осаджуваної форми) докладно регламентуються методикою аналізу.

Фільтрування та промивання осаду

Відділення осаду від маткового розчину фільтруванням проводять після його дозрівання (кристалічні осади) або відразу після осадження (аморфні осади).

Фільтрування проводять з використанням скляних або беззольних паперових (найчастіше) фільтрів.

Паперові беззольні фільтри мають різну щільність і розміри доби, що позначається різним кольором написів на упаковках фільтрів або кольором стрічки (смуги) на пачці з фільтрами. Найбільш щільні фільтри мають синю стрічку, фільтри середньої щільності — білу, найменш щільні — чорну або червону. Найбільш щільні фільтри та фільтри середньої щільності використовують для фільтрування кристалічних осадів, найменш щільні для фільтрування аморфних осадів. Звичайний діаметр круглих беззольних фільтрів фабричного виробництва становить 6, 7, 9 і 11 см. Беззольні паперові фільтри при згорянні та прожарюванні утворюють залишок - золу, маса якої менша за помилку зважування на аналітичних вагах і тому зазвичай не враховується при вимірюванні маси гравіметричної форми.

При фільтруванні спочатку пропускають через фільтр прозорий надосадковий розчин. Осад, що залишився зазвичай промивають спочатку безпосередньо в склянці, в якому проводили осадження, зливаючи на фільтр промивну рідину разом з частинками осаду, а потім кількісно переносять на фільтр весь осад. На фільтрі осад промивають декількома порціями промивної рідини. Склад промивної рідини (гаряча, холодна вода або розчин якоїсь речовини) та умови промивання вказуються в аналітичній методиці.

При необхідності враховують втрати осаду за рахунок його розчинення в маточному розчині і в промивній рідині, для чого потрібно знати обсяг

маточного розчину, промивної рідини і розчинність (концентрацію насиченого розчину) осаджуваної форми.

Отримання гравіметричної форми

Осад (осаджувана форма) після його перенесення на фільтр і промивання висушують разом з фільтром в сушильній шафі при температурі близько 100°C . Сухий фільтр з осадом поміщають у попередньо прожарений і зважений тигель (найчастіше фарфоровий) і озоліють в полум'ї газового пальника, стежачи за тим, щоб фільтр тлів, але не спалахував (щоб уникнути втрат осаду при згорянні фільтра). Після закінчення знезолювання тигель з осадом зазвичай прожарюють в печі муфельної до постійної маси при температурі, що залежить від природи осаду.

Наприклад, сульфат барію BaSO_4 прожарюють при $700-900^{\circ}\text{C}$; при цьому склад осаду не змінюється, а видаляються лише домішки. Гідроксид заліза (III) прожарюють при $800-900^{\circ}\text{C}$; осаджена форма $\text{Fe}(\text{OH})_3$ перетворюється на гравіметричну Fe_2O_3 . Осад CaSO_4 прожарюють близько 900°C ; у своїй його склад не змінюється.

Гравіметрична форма має відповідати низці вимог, найважливішими з яких є такі.

Вимоги до гравіметричної форми

1) Склад гравіметричної форми повинен точно відповідати її стехіометрії (наприклад, CaSO_4 , BaSO_4 , V_2PO_3 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO і т. д.).

2) Гравіметрична форма повинна бути стабільною на повітрі, не розкладатися, не піддаватися окислювально-відновним процесам і т.п.

3) Гравіметричний фактор F повинен мати по можливості мінімальне значення, тому що при цьому знижується відносна помилка гравіметричного визначення.

Зважування гравіметричної форми.

Доведення гравіметричної форми до постійної маси проводять у процесі прожарювання осаду. Для цього після першого прожарювання протягом часу, вказаного в методиці аналізу (часто - близько години - півтори години), тигель

з осадом швидко переносять з печі муфельної в ексикатор, охолоджують до кімнатної температури близько півгодини і зважують на аналітичних вагах. Потім прожарювання, охолодження і зважування повторюють до тих пір, поки різниця двох останніх зважувань не перевищуватиме помилки зважування на аналітичних вагах ($\pm 0,0002$ г). Іноді аналітична методика передбачає менш жорсткі вимоги до різниці між двома останніми зважуваннями (від 0,0003 до 0,0005 г).

Розрахунок результатів аналізу

Після вимірювання маси гравіметричної форми $m(\Gamma\Phi)$ розраховують вміст визначеного компонента в аналізованому зразку, знаючи склад гравіметричної форми. Якщо відомо значення гравіметричного фактора F , масу визначається компонента $m(X)$ в аналізованому зразку розраховують за формулою (7.8):

$$m(X) = F \cdot m(\Gamma\Phi) \quad (7.8)$$

4. Застосування гравіметричного аналізу

Методи гравіметрії застосовуються в кількісному аналізі найрізноманітніших об'єктів. Непрямі методи відгону широко використовуються для визначення вмісту летких речовин, особливо в лікарських препаратах (найчастіше в субстанціях), а також для визначення сухого залишку в настоянках та екстрактах. Гравіметричне визначення втрати маси при висушуванні лікарських препаратів - це універсальний фармакопейний метод, що застосовується при контролі якості багатьох лікарських засобів.

Методи відгону в поєднанні з екстракцією застосовують у кількісному аналізі органічних лікарських препаратів.

На основі методів осадження розроблені гравіметричні способи та методи визначення більшості катіонів металів, аніонів, а також ряду органічних речовин.

Гравіметричні методи використовують при контролі якості лікарських рослин і лікарської рослинної сировини для визначення таких показників, як

вміст загальної золи - зольного залишку після спалювання та прожарювання аналізованого зразка, сульфатної золи, а також золи, нерозчинної в хлороводневій кислоті.

Термогравіметрія застосовується в аналізі неорганічних, координаційних і (рідше) органічних сполук, а також у поєднанні з методами ІЧ-спектроскопії для з'ясування природи та кількісної характеристики процесів термічних перетворень різних речовин. Електрогравіметрію використовують в аналізі металів та сплавів.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Класифікація методів гравіметричного аналізу.
2. Методи відгону. Техніка виконання прямої та непрямой відгону.
3. Сформулювати умови утворення насичених, ненасичених розчинів та утворення осадів.
4. Перелічити основні операції гравіметричного аналізу шляхом осадження.
5. Метод осадження. Розрахунок маси наважки.
6. Як проводиться вибір розчинника у гравіметрії?
7. Вибір величини наважки досліджуваного речовини методі осадження.
8. Які основні вимоги висуваються до осадника в гравіметрії?
9. Чому в методі осадження розчин осадника береться в обсязі?
10. Що таке форма? Які вимоги висувають до неї у ваговому аналізі?
11. Умови осадження кристалічного осаду.
12. Які процеси відбуваються із кристалічними осадами при дозріванні? Чому це дозрівання вигідне для аналізу?
13. За яких умов ведуть осадження аморфних осадів?

- 14.Перерахуйте коротко умови, яких необхідно дотримуватись при осадженні аморфного осаду?
- 15.3 якою метою проводять промивання осадів? Як проводиться вибір промивної рідини
- 16.Як проводиться промивання осадів декантацією?
- 17.Вимоги до гравіметричної форми визначених речовин.
- 18.Розрахунок гравіметричного чинника.
- 19.Що таке твір розчинності?
- 20.Сформулювати умови існування насичених, ненасичених та пересичених розчинів. Навести приклад.
- 21.Якими є основні умови розчинення осадів. Наведіть приклади.
- 22.Виходячи з правил добутку розчинності, сформулюйте умову утворення осадів

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є.Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських

засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 8

Тема: Титриметричний аналіз. Основні поняття. Класифікація методів. Титровані розчини, їх приготування та стандартизація. Обчислення у титриметричному аналізі

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних

і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про титриметричний аналіз. Навчитися вионувати розрахунки Ознайомитися з поняттям «стандартний розчин» та його характеристиками.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, титриметрія, робочий розчин, первинний стандарт, вторинний стандарт, молярна концентрація, нормальна концентрація, титр

План і організаційна структура лекції:

1. Титриметричний метод аналізу: суть, основні поняття та класифікація.
2. Стандартні розчини
3. Класифікація титриметричних методів
4. Основні способи титрування

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. **Титриметричний метод аналізу: суть, основні поняття та класифікація.**

Титриметричним методом аналіз називають метод кількісного аналізу, який базується на вимірюванні кількості реагента, яка вимагається для завершення реакції з даною кількістю визначувальної речовини.

В титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином визначуваної речовини, і за рівнянням хімічної реакції обчислюють кількість речовини.

Хімічний елемент, прості або складну речовину, вміст якої визначають в даному зразку аналізованого продукту, називають визначуваною речовиною і позначають А.

Метод титриметрії полягає в тому, що до розчину визначуваної речовини А поступово додають розчин реактиву В відомої концентрації.

Тверду, рідку чи газоподібну речовину, яка вступає в реакцію з визначуваною речовиною А, називають реагентом і позначають В. Слід розрізняти поняття “реагент” і “реактив”. Реагентом називають речовину, яка

безпосередньо вступає в реакцію, а реактивом – хімічний препарат, який може представляти собою складну суміш різних речовин, яка містить поряд з власне реагентом допоміжні речовини і розчинник. Наприклад, реактив Чугайова представляє собою суміш диметилгліоксиму із спиртом і водним розчином аміаку (реагентом є власне диметилгліоксим).

Кількісне визначення речовини А титриметричним методом, при якому до розчину досліджуваного продукту повільно доливають розчин реагенту точно відомої концентрації в кількості, яка відповідає вмістові визначуваної речовини А, називають титруванням. Слово “титрування” походить від слова “титр”. Іноді до титрованої речовини додають реагент в твердому, рідкому або газоподібному стані. Тому в широкому розумінні титруванням називають процес неперервного контрольованого поступового змішування вимірюної кількості твердої, рідкої чи газоподібної речовини, або частіше, точно вимірюного об’єму стандартного розчину реагенту В з досліджуваною речовиною. При цьому кількість реагента відповідає вмістові визначуваного компонента А, який реагує з реагентом А в строго еквівалентних кількостях. Розчини реагента В точно відомої концентрації, який застосовується для титрування в методах титриметричного аналізу, називають стандартним або титрованим розчином або титрантом.

2. Стандартні розчини

Головним розчином в титриметричному аналізі є стандартний (титрований) розчин, при титруванні яким визначають вміст речовини в аналізованій пробі.

Приготування розчинів точно відомої концентрації вимагає дотримання особливих правил, виняткової точності і акуратності в роботі. Недотримання цих вимог обов’язково відображається на точності всіх об’ємних визначень, виконаних за допомогою виготовленого стандартного розчину, і дуже часто приводить не лише до необхідності переробляти аналіз, але і встановлювати знову титр вихідного розчину.

Існують різні способи приготування титрованих розчинів:

1. За точною наважкою вихідної речовини;
2. За допомогою стандартної речовини або стандартного розчину;
3. За допомогою “фіксаналу”.

1. Приготування титрованого розчину за точною наважкою вихідної речовини (первинний стандарт).

Найпростішим, на перший погляд, способом виготовлення розчину точно відомої концентрації, тобто який характеризується певним титром, є розчинення точної наважки вихідної хімічно чистої речовини у воді або іншому розчиннику і розведення отриманого розчину до необхідного об'єму. Знаючи масу (a) розчиненої у воді хімічно чистої речовини і об'єм (V) отриманого розчину легко розрахувати титр T_B виготовленого реактиву в г/мл.

Цим способом готують титровані розчини таких речовин, які можна легко отримати в чистому вигляді і склад яких відповідає точно визначеній формулі і не змінюється в процесі зберігання.

Зважування речовини проводять в пробірці з притертим корком, на годинниковому склі або в бюксі. З погляду на те що деякі речовини дуже важко. А інколи практично неможливо отримати в чистому вигляді або важко зважити на аналітичних вагах, прямий метод приготування титрованих розчинів застосовують лише в окремих випадках. Таким шляхом не можна виготовити титровані розчини речовин, які відрізняються великою гігроскопічністю, легко втрачають кристалізаційну воду, піддаються дії двооксиду вуглецю і т.д.

2. Встановлення титру розчину за допомогою стандартної речовини (вторинний стандарт або розчин із встановленим титром).

Готується розчин приблизно необхідної концентрації, точна його концентрація встановлюється. Титр або нормальність виготовленого розчину визначають, титруючи ним розчини так званих стандартних речовин.

Стандартною речовиною називають хімічно чисту сполуку точно відомого складу, яку застосовують для встановлення титру розчину іншої

речовини. На основі даних титрування стандартної речовини розраховують точний титр або нормальність виготовленого розчину.

Вимоги до стандартних речовин:

1. Вона повинна мати кристалічну структуру і відповідати певній хімічній формулі.
2. Хімічний склад речовини повинен відповідати формулі.
3. Не містити сторонніх домішок більше, ніж допустимі межі для речовин марки “х.ч.”.
4. Способи очистки стандартної речовини від супутніх домішок (кристалізація, екстракція, сублімація і т.д.) повинні бути доступними в аналітичній лабораторії.
5. Хімічно стандартна речовина не повинна бути гігроскопічною, але повинно порівняно добре розчинятися.
6. Розчини стандартної речовини не повинні змінювати свого титру при зберіганні і зіткненні з повітрям.
7. Стандартна речовина повинна вирізнятись якомога більшою еквівалентною масою. Чим більша еквівалентна маса речовини, тим більша точність встановлення титру розчину, так як при зважуванні речовини з більшою молекулярною масою зважування виявиться незначною.

3. Виготовлення титрованих розчинів по “фіксаналу”. Дуже часто на практиці для виготовлення титрованих розчинів використовують виготовлені на хімічних заводах або в спеціальних лабораторіях точно зважені кількості твердих хімічно чистих сполук або точно виміряні об’єми їх розчинів, які необхідні для виготовлення титрованих розчинів визначеної нормальності.

Вказані речовини поміщають в спеціальні скляні ампули і запаюють. Ампули поступають в продаж з вміщеною у них певною кількістю речовини. Їх називають їх фіксанали.

Для виготовлення необхідного титрованого розчину ампулу розбивають над спеціальною лійкою, яка має бойок, зверху ампулу пробивають ще одним

бойком, вмістиме колби кількісно переносять в мірну колбу і доводять об'єм водою до мітки.

Частіше всього в ампулі міститься 0,1 моль (екв) речовини, тобто стільки скільки необхідно для приготування 0,1н розчину.

Правила, які необхідні дотримуватися при приготуванні титрованих розчинів і визначенні їх титрів.

1. Вихідна речовина, яка застосовується для виготовлення стандартного розчину повинна бути хімічно чистою.
2. Вихідна речовина повинна легко і швидко реагувати з титрованими речовинами.
3. Розчин вихідної речовини повинен зберігатися довгий час без змін.
4. Реакції, які проходять між вихідною і визначуваною речовиною, повинні проводитись по можливості методами прямого титрування.
5. Процес титрування повинен закінчуватися швидко і чітко. Кінцева точка титрування повинна визначатися легко і точно.
6. Встановлювати титри бажано або методом окремих наважок або розчиненням наважки вихідної речовини у певному об'ємі.
7. Для попередження похибок при титруванні необхідно так вибирати об'єм аліквоти первинного стандарту чи наважку стандартної речовини, щоб об'єм вторинного стандарту йде для титрування був не менше 20мл (бюретка на 25мл) або 40мл (бюретка на 50мл). При менших об'ємах використовуваних реактивів і використанні мікро бюреток відносна похибка буде перевищувати допустиму похибку через зниження точності вимірювання.
8. Не слід обмежуватися одним або двома паралельними визначеннями. Титрування слід проводити до тих пір поки не буде отримано по крайній мірі три результати, які збігаються.
9. Виготовлені титровані розчини повинні зберігатися в умовах, які виключають їх поглинання вологи повітря, а також випаровування. Титри не повинні змінюватися при стоянні в часі.

10. Посуд і вимірювальні прилади, які застосовуються в титриметрії, повинні бути вимиті, прокалібровані, підготовлені до титрування повинні зберігатися в чистому місці.

11. Точність, з якою виконують титрування, вимірювання об'ємів і наступні обрахунки. Повинна відповідати точності зважування. Тому неможливо зважувати наважку вихідних або стандартних речовин на технічних вагах з точністю до 0,01-0,1г і потім вимірювати об'єми з точністю 0.01мл або навпаки зважувати на аналітичних вагах з точністю 0,0001г і вимірювати об'єм з десятими мілілітра.

Точка еквівалентності і кінцева точка титрування.

Згідно правила еквівалентності, титрування необхідно продовжувати доти, поки кількість доданого реагента В не стане еквівалентним вмісту визначуваної речовини А. Момент титрування, коли кількість стандартного розчину реагента В (титранта) стає теоретично строго еквівалентною кількості визначуваної речовини А, яка реагує із доданим реагентом В, відповідно до рівняння реакції, називають точкою еквівалентності.

Точку еквівалентності встановлюють різними способами, наприклад, за зміною забарвлення індикатора, який додається в титрований розчин.

Момент, при якому відбувається зміна забарвлення індикатора, називають кінцевою точкою титрування. Дуже часто кінцева точка титрування не зовсім співпадає із точкою еквівалентності яка відповідає теоретичній точці титрування.

Точка еквівалентності настає тоді, коли в титрований розчин додано теоретично необхідна кількість реагента В. Який повністю прореагував із визначуваною речовиною А. Відповідно, теоретично в точці еквівалентності не повинно бути ні речовини А, ні реагента В, якщо реакція їх взаємодії проходить кількісно. Реакції, які застосовуються в титриметрії, оборотні, і в т.е. практично не доходять до кінця. Це одна з причин того, що точка еквівалентності не завжди співпадає з кінцевою точкою титрування.

В тих випадках, коли точка еквівалентності повністю або майже повністю співпадає з кінцевою точкою титрування, по кількості реагента, використаного на реакцію з визначуваною речовиною ($T_B V_B$), згідно закону еквівалентів можна розрахувати кількість визначуваної речовини в грамах або її вміст у відсотках. Коли ці точки не співпадають, вводять поправочний коефіцієнт, який розраховують на основі даних, отриманих при титруванні в аналітичних умовах розчинів з відомим вмістом визначуваної речовини.

3. Класифікація титриметричних методів

Титриметричні методи класифікують за типом реакції, що лежить в основі титрування. Ці реакції можуть бути реакціями обміну протонами, обміну електронами, утворення малодисоційованих (комплексних) частинок або утворення малорозчинних електролітів. Відповідні групи титриметричних методів називають кислотно-основним титруванням (протолітометрія), окиснювально - відповідним титруванням (редоксиметрія), комплексометричним титруванням (комплексометрія), осаджувальне титрування (седиметрія). Окремі титриметричні методи називаються по реагентах, які застосовуються в цих методах.

Таблиця - Класифікація титриметричних методів

Групи методів	Підгрупи методів	Окремі методи	Титранти	Визначувані речовини
Протолітометрія	Ацидиметрія Алкаліметрія		HCl, H ₂ SO ₄ NaOH	Основи, Кислоти
Редоксиметрія	Оксидиметрія	Перманганатометрія Йодометрія Дихрамостометрія Брамотометрія Йодатометрія Цериметрія	KMnO ₄ I ₂ K ₂ Cr ₂ O ₇ KBrO ₃ KIO ₃ Ce(SO ₄) ₂	Відновники —//— —//— —//— —//—
Комплексометрія	Хелатометрія	Меркуриметрія Комплексонометрія	Hg(NO ₃) ₂ Трилон Б	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻

			Na ₂ H ₂ Y	Ni(II), Co ²⁺ , Al ³⁺ , Zr ^{IV} , Th ^{IV} Іони металів
Осаджувальне титрування		Аргентометрія Меркурометрія	AgNO ₃ Hg ₂ (NO ₃) ₂	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ Хлориди

Вимоги до реакції в титриметрії

Реакції, які використовують в титриметричному аналізі, повинні задовольняти наступним вимогам:

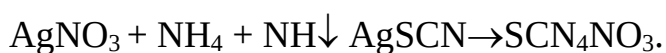
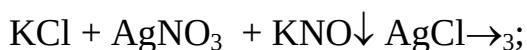
- 1) Речовини, які вступають в реакцію, повинні реагувати в строго визначених кількісних співвідношеннях (стехіометрія них відношеннях);
- 2) Реакція між визначуваною речовиною і стандартним розчином реактиву повинна проходити швидко і практично до кінця;
- 3) Сторонні речовини, які присутні в досліджуваній пробі і ф перейшли в розчин разом з визначуваною речовиною в розчин, не повинні заважати титруванню визначуваної речовини;
- 4) т.е. повинна фіксувати тим чи іншим способом різко й точно;
- 5) Реакції повинні проходити по мірі можливості при кімнатній t°;
- 6) Титрування не повинно супроводжуватися побічними реакціями, які спотворюють результати аналізу.

4. Основні способи титрування

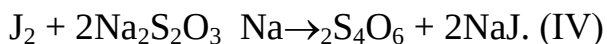
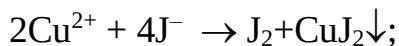
У практиці титриметричного визначення розрізняють декілька способів титрування:

1) У методах *прямого* титрування до розчину визначуваної речовини безпосередньо доливають титрант з бюретки.

2) У методах *зворотнього* титрування (метод залишків) використовуються два стандартні розчини – основний та допоміжний. До аналізованого розчину додають значний надлишок основного стандартного розчину, а потім його надлишок відтитровують допоміжним стандартним розчином. Наприклад,



3) Титрування *замісника* або *замісникове* титрування (*непряме* титрування), коли до визначуваної речовини додають спеціальний реагент, який кількісно взаємодіє з нею, а потім один з продуктів реакції відтитровують стандартним розчином. Прикладом може бути йодометричне визначення міді:



Загальне матеріальне та навально-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Що таке титрування, титрант? Чим відрізняються поняття «точка еквівалентності» та «кінцева точка титрування»? Які способи виявлення кінцевої точки титрування Вам відомі?
2. Які розчини у титриметричних методах аналізу називають стандартними? Наведіть приклади первинних та вторинних стандартних розчинів
3. Наведіть приклади первинних та вторинних стандартних речовин, що використовуються у титриметрії. Якими властивостями повинна мати хімічну сполуку для того, щоб її можна було використовувати як первинну стандартну речовину?
4. Наведіть приклади титриметричних визначень, у яких використовується пряме, зворотне, непряме титрування та титрування замісника. Які вимоги висуваються до хімічної реакції, яка використовується у прямому титруванні?

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320

с.

2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.

3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

2. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

3. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. – Запоріжжя, 2006. – 215 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 9

Тема: Кисотно-основне титрування. Сутність методу та його можливості. Індикатори методу. Криві кислотно-основного титрування. Титрування багатоосновних кислот, багатокислотних основ, сумішей кислот або основ.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про титриметричний аналіз. Ознайомитися з поняттям кислотно-основним титруванням у водному та неводному середовищах.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, титриметрія, робочий розчин, первинний стандарт, вторинний стандарт, молярна концентрація, нормальна концентрація, титр

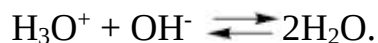
План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика методу нейтралізації
2. Індикатори методу нейтралізації
3. Методи кислотно-основного титрування
4. Криві титрування
5. Практичне застосування методу кислотно-основного титрування.

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика методу нейтралізації

Метод нейтралізації — титриметричний метод аналізу, в основі якого (у водному середовищі) лежить реакція нейтралізації:



Стандартними розчинами методу є 0,1 М...0,001 М розчини HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Якщо як титранти використовують розчини кислот, то метод називають *ацидиметрією*, а якщо основи — *алкаліметрією*. Готують вторинні стандартні розчини; їх точну молярну концентрацію встановлюють за стандартними речовинами або при їх титруванні розчинами відомої концентрації. Стандартизацію розчинів кислот проводять за стандартними речовинами: натрію тетраборатом (Na₂B₄O₇·10H₂O), натрію карбонатом (Na₂CO₃), трис-(оксиметил)-амінометаном або за стандартними розчинами лугів (NaOH та KOH). Стандартизацію розчинів лугів проводять за стандартними речовинами: оксалатною кислотою (H₂C₂O₄), бурштиною кислотою (H₂C₄H₄O₄), калію гідрофталатом (KHC₈H₄O₄), калію гідройодатом (KH(IO₃)₂), за стандартними розчинами HCl, H₂SO₄.

Залежно від досліджуваного об'єкта використовують різні способи К.-о.т.: пряме, зворотне, замісникове. Кінцеву точку титрування в методі нейтралізації визначають за допомогою *кислотно-основних (pH) індикаторів*, а також без індикатора — за зміною pH-середовища (потенціометрично) або електропровідності розчину (кондуктометрично).

Вибір pH-індикаторів проводять двома способами: за продуктами реакції та за кривими титрування. Обираючи індикатор за продуктами реакції, враховують pH-середовища розчину в кінцевій точці титрування. Якщо pH-середовища >7, то придатним є індикатор, інтервал переходу якого лежить у лужній області значень pH. Напр.: H₂C₂O₄ + 2NaOH $\rightleftharpoons$ Na₂C₂O₄ + 2H₂O (продукт реакції натрій оксалат гідролізує і створює лужне середовище). Для даного визначення використовують фенолфталеїн (інтервал переходу 8,2–10,0 pH). Якщо продукт реакції в кінцевій точці титрування створює кисле середовище (pH <7), то придатним є індикатор, інтервал переходу якого лежить у кислотній області значень pH. Напр.: NaHCO₃+HCl $\rightleftharpoons$ H₂CO₃+NaCl. Для визначення кінцевої точки титрування в цьому випадку можна скористатись метиловим помаранчевим (інтервал переходу 3,1–4,0 pH).

Найбільш придатним є вибір індикатора за кривими титрування. Для цього будують криву титрування, що графічно відображає зміну рН розчину в процесі титрування, для чого придатні індикатори, інтервал переходу яких повністю або частково знаходиться в межах стрибка титрування, тобто індикатори, рН яких входить в межі стрибка титрування. Методом К.-о.т. можна визначати: сильні кислоти та основи; слабкі кислоти та основи (K_i не менше ніж $5 \cdot 10^{-7}$); солі, утворені слабкою основою з $K_b \leq 5 \cdot 10^{-7}$ або слабкою кислотою з $K_a \leq 5 \cdot 10^{-7}$; органічні сполуки з кислотними або основними властивостями. Кислоти з $pK_a > 7$ та основи з $pK_b < 7$ титрують з використанням неводних розчинників (див. *Неводне титрування*). Цим методом можна визначити не тільки індивідуальні речовини, а й суміш різних за силою кислот (основ), суміш солей, що гідролізують, а також суміші солей і кислот (основ).

2. Індикатори методу нейтралізації

Реакція нейтралізації не супроводжується видимими змінами, наприклад, зміною забарвлення розчину. Тому для фіксування т.е. до титрованого розчину додають індикатор. В т.е. розчин набуває певного значення рН. Індикаторами в методі кислотно-основного титрування є речовини, забарвлення яких змінюється в залежності від зміни величини рН. Тому ці речовини називаються кислотно-основними індикаторами. Забарвлення кожного з індикаторів змінюється всередині вузького інтервалу значень рН, причому цей інтервал залежить тільки від природи реагуючих між собою кислоти і основи.

До індикаторів висуваються наступні вимоги:

- 1) забарвлення індикатора при близьких значеннях рН повинно добре відрізнятися;
- 2) зміна забарвлення індикатора повинна відбуватися різко в невеликому інтервалі значень рН;
- 3) забарвлення індикатора повинно бути якомога більш інтенсивне;
- 4) кількість лугу або кислоти, необхідна для зміни забарвлення індикатора, повинна бути настільки мала, щоб не спотворювалися результати титрування;

5) зміна забарвлення індикатора повинна бути оборотнім процесом.

Всі ці вимоги дуже обмежують вибір індикаторів. Число застосовуваних індикаторів таким чином є близько 20. Дуже велике значення має правильний вибір індикатора при титруванні.

У 1894р. Оствальдом була створена іонна теорія індикаторів. Індикатори в методі кислотно-основного титрування це слабкі кислоти або основи, у яких неіонізовані молекули та іони мають різне забарвлення.



лакмус	червоне	синє
фенолфталеїн	безбарвне	малиново-рожеве

У лакмусу обидві його форми є забарвлені. Такі індикатори називаються двоколірними; у фенолфталеїну – одна форма забарвлена, а друга безколірна, то такий індикатор називається одноколірним.

Фактори, що впливають на покази індикатора.

- 1) t° . при підвищенні t° індикатор стає менш чутливим до H^+ - іонів в індикаторів-основ.
- 2) присутність органічного розчинника – спирт, ацетон. білкових молекул, солей змін. рК індикатора.

Слід встановлювати титр робочого розчину в тих же умовах, що і визначення у досліджуваних пробі.

- 3) Багато індикатора брати не рекомендується.
- 4) Має значення порядок титрування, тобто чіткість зміни забарвлення від рожевого до жовтого не різка, а від жовтого до рожевого різка, тому краще титрувати з метиловим оранжевим від лугу до кислоти.
- 5) Використання свідків, щоб вловити перехід забарвлення.
- 6) Застосування змішаних індикаторів – розчин індикатора з індиферентним барвником. Колір барвника повинен бути доповняльним до кольору індикатора, який той буде мати при рН, рівному рТ індикатора. Відповідно, при досягненні цього рН розчин знебарвлюється.

Інколи замість барвника застосовують суміші двох різних індикаторів.

3. Методи кислотно-основного титрування

Реакцією методу є реакція нейтралізації, яка проходить при титруванні кислоти лугом або лугу кислотою:

→

→

В залежності від робочого розчину (титранту) кислотно-основне титрування має два методи: алкаліметрію і ацидиметрію.

Ацидиметрія – титрант методу – розчини кислот HCl, H₂SO₄ та інш. 0,1M...0,001M.

Стандартні речовини Na₂B₄O₇·10H₂O, Na₂CO₃, K₂CO₃, стандартні розчини NaOH, KOH, Ba(OH)₂.

Алкаліметрія – титрант методу – лужні розчини NaOH, KOH та інш. 0,1M...0,001M.

Стандартні речовини H₂C₂O₄·2H₂O, H₂C₂N₄O₆, стандартні розчини HCl, H₂SO₄.

Індикатори методу – кислотно-лужні індикатори (наприклад, метиловий оранжевий, фенолфталеїн).

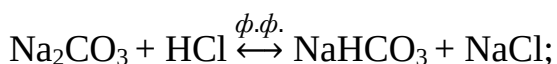
Можливості методу – визначають:

- сильні кислоти та основи;
- слабкі кислоти та основи ($K_i \geq 5 \cdot 10^{-7}$);
- солі, що гідролізуються, утворені слабкою основою, з $K_b \leq 5 \cdot 10^{-7}$ та міцною кислотою або слабкою кислотою, з $K_a \leq 5 \cdot 10^{-7}$ та міцною основою.

Умови титрування:

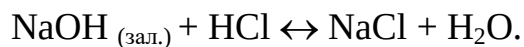
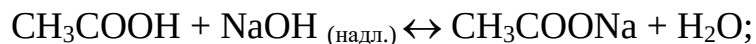
- 1) вірний вибір індикатору за продуктами реакції або за кривою титрування;
- 2) повільно поблизу точки еквівалентності;
- 3) $t = 20-25^{\circ}\text{C}$.

– **пряме титрування:**





– **непряме титрування:**

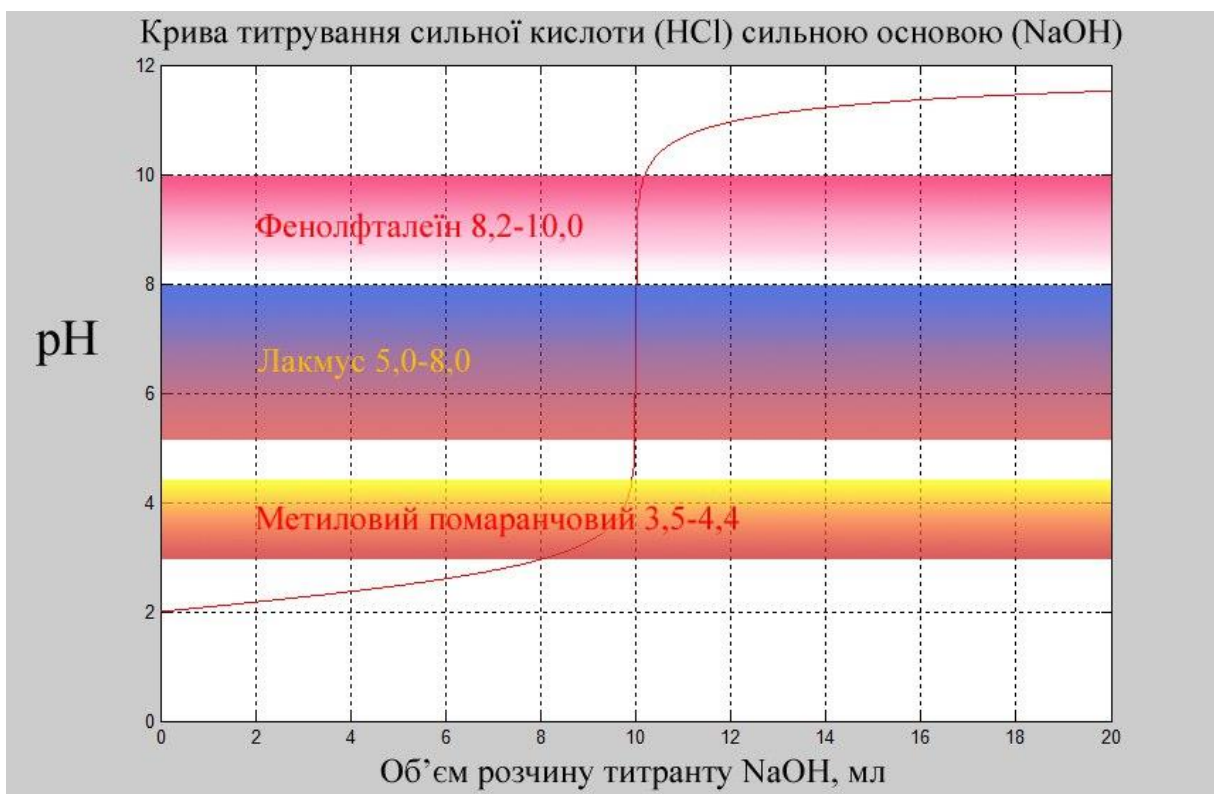
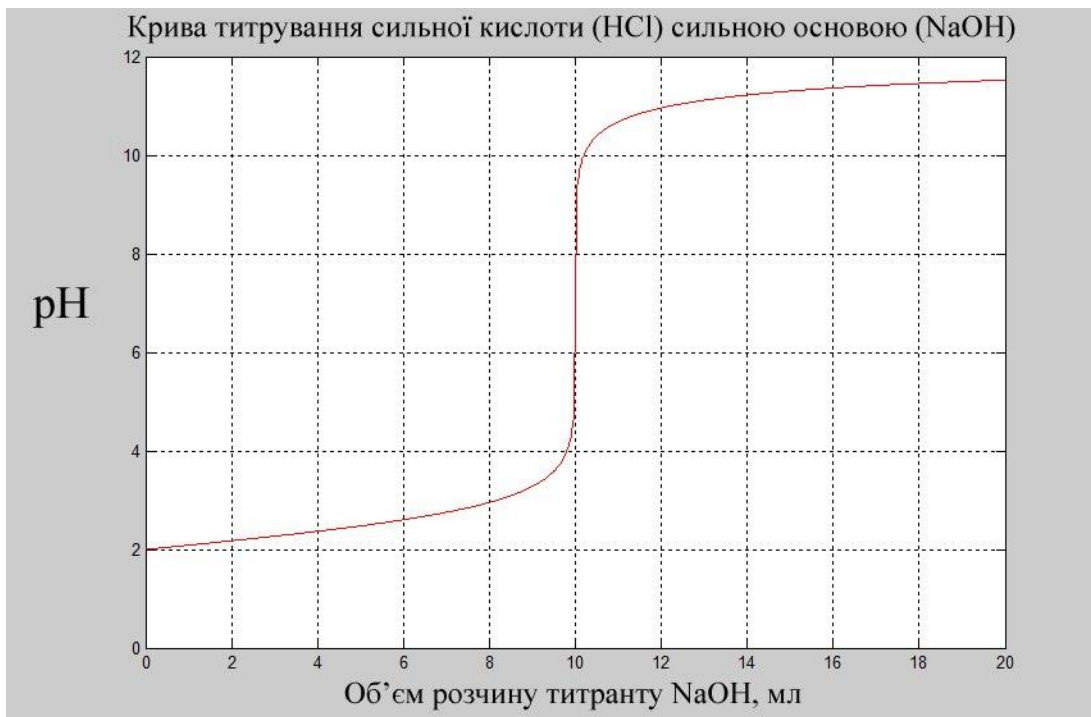


3. Криві титрування

Припустимо, наприклад, що 100мл 0,1н розчину HCl титрують 0,1н розчином NaOH.

Приклад кривої титрування та вибору індикатору за кривою титрування

Титрування багатоосновних кислот або багатокислотних основ, суміші кислот (основ), суміші солей, що гідролізують, проводять з урахуванням ступінчастої іонізації або ступінчастого постадійного гідролізу солей, багатоосновних кислот (основ), сили кислот K_a і сили основ K_b , що дає можливість диференційного титрування з фіксуванням декількох точок еквівалентності. Багатоосновні кислоти (основи) можна розглядати як суміші кислот (основ) різної сили внаслідок їх ступінчастої іонізації. Якщо кислоти (основи) значно відрізняються за силою, а відношення констант іонізації $K_1/K_2 \geq 10^4$, то кожна з кислот (основ) буде титруватись окремо. Спочатку — найбільш сильна, потім — найбільш слабка. Таким чином, на кривій титрування спостерігають два стрибки титрування. Якщо $K_1/K_2 \leq 10^4$, то обидві кислоти (основи) будуть відтитровуватись одночасно, і крива титрування буде мати один стрибок титрування.



Метод кислотно-основного титрування застосовують для визначення неорганічних, органічних (у тому числі ЛП) та природних сполук з кислотними та основними властивостями, NO_3^- , NO_2^- та NH_4^+ -іонів, складних естерів, гідроксил- та карбонільвмісних груп в органічних сполуках. Має важливе значення визначення деяких елементів в органічних та біологічних

системах (C, N, Cl, Br, F, S, P тощо) — елемент, що визначають, переводять у неорганічну кислоту або основу з подальшим визначенням за методом нецїтралїзації.

4. Практичне застосування методу кислотно-основного титрування.

Практично важливим є титрування суміші кислот.

Тут може бути декілька варіантів:

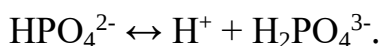
- а) титрування суміші сильних кислот;
- б) титрування суміші сильної і слабкої кислоти;
- в) титрування суміші слабких кислот.

У першому випадку внаслідок повної іонїзації сильних кислот крива титрування їх суміші не буде відрізнятися від кривої титрування тільки сильної кислоти, тільки необхідно врахувати, що концентрація H^+ буде сумою концентрацій суміші кислот.

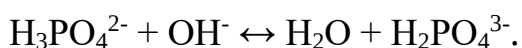
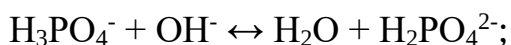
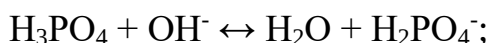
Коли титрують суміш сильної кислоти і слабкої кислоти, то до початку титрування концентрація H^+ буде практично рівна концентрації сильної кислоти, так як в її присутності дисоціацією слабкої кислоти можна знехтувати. З цієї причини повністю буде відтитрована лише сильна кислота, якщо $K_{a\text{ Нан}} \leq 10^{-7}$.

Цікавим є титрування суміші слабких кислот або також титрування багатоосновних кислот, які є умовною сумішшю кислот внаслідок власної ступінчатої дисоціації.

Наприклад, ортофосфатна кислота:



Відповідно до ступінчастої дисоціації кислот їх нейтралїзація відбувається теж ступінчасто:



У відповідності з цим крива титрування H_3PO_4 за допомогою NaOH має три точки еквівалентності.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Кисотно-основне титрування. Сутність методу та його можливості.
2. Індикатори методу. Криві кислотно-лужного титрування.
3. Вибір індикаторів.
4. Застосування методу кислотно-основного титрування
5. Титрування у неводних середовищах. Які розчинники, титранти та індикатори при цьому використовують?

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напрямів «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне

підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 10

Тема: Титрування у неводних середовищах (протолітометрія). Застосування методу кислотно-основного титрування для кількісного визначення хімічних речовин і лікарських засобів.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних

і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про титриметричний аналіз. Ознайомитися з поняттям кислотно-основним титруванням у водному та неводному середовищі.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, титриметрія, робочий розчин, первинний стандарт, вторинний стандарт, молярна концентрація, нормальна концентрація, титр

План і організаційна структура лекції:

1. Кислотно-основне титрування в неводному середовищі
2. Приклади застосування методів кислотно-основного титрування для кількісного визначення лікарських речовин
3. Титрування сумішей з фіксацією двох точок еквівалентності

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

4. Неводне кислотно-основне титрування

Метод кислотно-основного титрування в неводних середовищах значно поширює область аналітичних визначень у порівнянні з водними розчинниками. Даний метод застосовують для кількісного визначення сполук, що являють собою кислоти, основи або солі, титрування яких у воді утруднено або неможливо внаслідок слабких кислотно-основних властивості сполук. Основна перевага даного методу заключається перш за все в тому, що він дозволяє титрувати з достовірною точністю не тільки сильні кислоти та основи, але слабкі та дуже слабкі кислоти, основи, їх солі та багатокомпонентні суміші без їх попереднього розділення. За допомогою даного методу титрувати можна як безбарвні так і забарвленні розчини, а також дає змогу визначати концентрацію речовин, які є погано розчинні в воді. Метод неводного титрування дає більш точні результати в порівнянні з точністю титрування водних розчинів. Оскільки внаслідок невеликого, як правило, поверхневого натягу органічних розчинників розміри крапель неводних розчинів є меншими, ніж розміри крапель водних розчинів. Під

впливом різних розчинників властивості однієї і тієї ж речовини можуть різко змінюватися. Сила кислоти або основи визначається ступенем їх взаємодії з розчинником. Правильно підібраний неводний розчинник може посилювати основні або кислотні властивості слабкої основи або слабкої кислоти, що робить можливим їх кількісне визначення кислотно-основним титруванням. Метод широко використовують у практиці фармацевтичного аналізу визначення лікарських препаратів (барбітуратів, кофеїну, різноманітних гідрогалогенідів).

Особливості титрування в неводних розчинах.

1. Швидкий метод кількісного аналізу багатьох неорганічних, органічних та елементоорганічних сполук.
2. Дозволяють визначати речовини, які у водних розчинах не мають стрибків титрування.
3. Дозволяють визначати речовини, які часто у воді є нерозчинні, водою розкладаються, у воді утворюють стійкі несолеподібні речовини або стійкі емульсії.
4. Можуть використовуватися для титрування забарвлених розчинів.
5. Можливість фіксації т.е. індикаторним та фізико-хімічними методами.
6. Часто немає потреби розділяти і відділяти від супутніх домішок або наповнювачів.
7. Внаслідок меншого поверхневого натягу органічних розчинників порівняно з водою, величина краплі є меншою, а точність аналізу вищою.

Вивчені раніше властивості неводних розчинників дозволяють сформулювати наступні правила їх вибору при кислотно-основному титруванні:

- константа автопротолізу розчинника повинна бути якомога меншою;
- для титрування слабких основ найкращим є розчинник з вираженими протогенними властивостями, тобто кислотної природи розчинник;
- для титрування слабких кислот кращим є розчинник з вираженими прототільними властивостями, тобто основний розчинник;

- діелектрична проникність розчинника повинна бути як найвищою.

Для титрування дуже слабких основ розчинником, звичайно, беруть оцтову кислоту. Для титрування дуже слабких кислот знаходять застосування декілька амофіпротних основних розчинників. Кращим з них є етилендіамін, успішно використовується, також диметилформамід, але він є слабшим, ніж етилендіамін. Широко застосовуються в кислотно-основному титруванні також метанол і етанол. Вони є нейтральними розчинниками, подібно воді, але з меншою константою автопротолізу. Їх використовують при титруванні моно- і дикарбонових кислот, амінів і діамінів, солей мінеральних і органічних кислот.

Апротонні розчинники мають надзвичайно низькі значення констант кислотності чи основності. Однак, маючи низькі значення діелектричної проникності вони важко розрізняють кислоти, основи, а це в свою чергу обмежує область їх застосування.

Більшість кислотно-основних індикаторів, що застосовують при титруванні у водних середовищах, можуть бути використані і для визначення кінцевої точки титрування в неводних розчинниках. Передбачити поведінку таких індикаторів в неводному середовищі важко. Тому вибір індикаторів для неводних середовищ проводиться емпірично. Перехід забарвлення індикаторів у водному і неводному середовищі відрізняється. Наприклад, при титруванні основ в оцтовій кислоті як індикатор може бути використаний метиловий фіолетовий, який змінює забарвлення в точці еквівалентності від фіолетового до голубого або синьо-зеленого. Проте найкращими способами фіксації точки еквівалентності є інструментальні методи: потенціометричний, кондуктометричний.

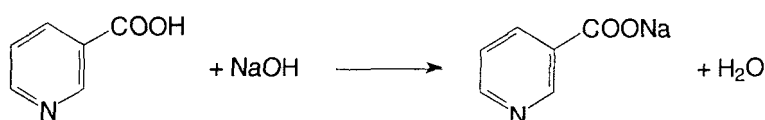
Як стандартні розчини при титруванні сполук основної природи в неводних середовищах найчастіше використовують 0,1 м розчин HClO_4 в безводній оцтовій кислоті. Більшість сполук основної природи титрують в середовищі оцтової кислоти. Але, іноді використовують розчин хлорної кислоти в діоксані. При цьому т.е. виявляється чіткіше, ніж при використанні

розчинів хлорної кислоти в безводній оцтовій кислоті. Стандартизацію виготовленого розчину хлорної кислоти проводять за калію гідрофталатом з використанням індикаторів метилового фіолетового або кристалічного фіолетового. При титруванні сполук кислотної природи в якості стандартів використовують неорганічні основи або лужних металів, органічні основи. Стандартними розчинами є 0,1 м розчин метилату калію або натрію в суміші метанол-бензол, 0,1 м розчин тетрабутиламонію гідроксиду в спирті, спиртові розчини гідроксидів натрію або калію. Стандартизацію виготовлених розчинів основ проводять за бензойною кислотою в середовищі того розчинника, в якому будуть проводити титрування. Як індикатор використовують тимоловий синій, тому що оцтова кислота проявляє диференціюючу дію відносно сильних кислот, серед яких хлорна кислота в цих умовах є найсильнішою.

2. Приклади застосування методів кислотно-основного титрування для кількісного визначення лікарських речовин

1. Визначення нікотинової кислоти

В основі методу лежить наступна реакція:



Так як, нікотинова кислота відноситься до слабких кислот, тому її водні розчини внаслідок гідролізу мають лужну реакцією, а отже, в якості індикатора використовують фенолфталеїн. Пряме титрування.

ХІД АНАЛІЗУ

Наважку 0,3 г субстанції зважують на аналітичних вагах, поміщають у конічну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 25 мл свіжопрокип'яченої гарячої води і по охолодженні додають 2-3 краплі фенолфталеїну та титрують 0,1 моль/л розчином натрію гідрооксиду до появи рожевого забарвлення, що не зникає на протязі 1-2 хвилин.

2. Визначення бензойної кислоти

В основі методу лежить наступна реакція:



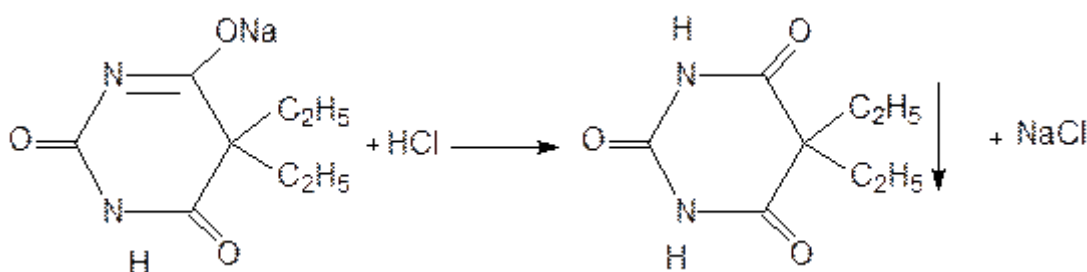
Оскільки, бензойна кислота в воді практично не розчиняється, наважку розчиняють у спирті. До того ж у спиртовому середовищі знижується ступінь гідролізу утвореної солі. П'яме титрування.

ХІД АНАЛІЗУ

Наважку 0,2 г субстанції зважують на аналітичних вагах, поміщають у конічну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 20 мл нейтралізованого за за фенолфталеїном спирту і титрують з тим же індикатором 0,1 моль/л розчином натрію гідроксиду до появи рожевого забарвлення, що не зникає на протязі 1-2 хвилин.

3. Визначення барбітал-натрію

Так як, барбітал-натрію являє собою сіль утворену сильною основою та слабкою кислотою, у водних розчинах буде гідролізувати з утворенням гідроксиду натрія, який відтитровується соляною кислотою. В основі визначення лежить реакція:



Прямее титрування.

ХІД АНАЛІЗУ

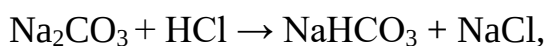
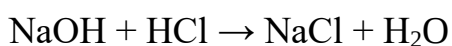
Наважку 0,5 г субстанції зважують на аналітичних вагах, поміщають у конічну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 30 мл свіжо перевареної та охолодженої води, додають 2-3 краплі метилового оранжевого і 0,1 моль/л розчином хлороводневої кислоти до появи рожевого забарвлення, що не зникає на протязі 1-2 хвилин.

3. Титрування сумішей з фіксацією двох точок еквівалентності

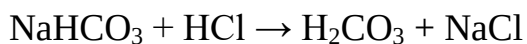
Лікарські препарати часто виготовляють як суміш різних інгредієнтів, які потрібно визначати окремо у випадку кількісного аналізу. Методом кислотно-основного титрування дають змогу визначати не тільки індивідуальні речовини, але і суміші різних за силою кислот (основ), солей, які гідролізують, а також суміш солей і кислот (основ). Титрування в таких випадках проводять із врахуванням ступінчастої іонізації або ступінчастого постадійного гідролізу, що дає можливість диференційного титрування з фіксуванням декількох точок еквівалентності. Даний метод титрування можна застосовувати для аналізу багатокомпонентних лікарських сумішей, які входять до складу сучасних фармацевтичних препаратів, а також визначати домішки, які проявляють кислотно-основні властивості.

Аналіз суміші карбонату та гідроксиду, карбонату та гідрокарбонату лужного металу із застосуванням двох індикаторів

При титруванні суміші гідроксиду і карбонату лужного металу, наприклад, NaOH і Na₂CO₃ і виявлення кінцевої точки титрування за допомогою фенолфталеїну протікають реакції:



При виявленні кінцевої точки титрування за допомогою метилового помаранчевого реакція взаємодії гідроксиду натрію з кислотою протікає так само, а карбонат натрію титрується до вугільної кислоти. Різниця між об'ємами розчину титранту, витраченого для титрування суміші в присутності метилового помаранчевого та фенолфталеїну, буде відповідати перебігу реакції:



Фактор еквівалентності NaHCO_3 у цій реакції дорівнює 1. Якщо прийняти, що NaHCO_3 у вихідній суміші не було, то $n(\text{NaHCO}_3) = n_0(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ та масу карбонату натрію можна розрахувати наступним чином

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = (C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{МП}} - V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3}) / M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Для взаємодії з NaOH , що знаходиться в аналізованій пробі, буде витрачатися об'єм стандартного розчину титранту рівний

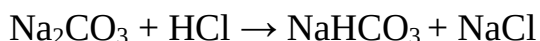
$$V_{\text{Ф}} - (V_{\text{МП}} - V_{\text{Ф}}) = 2V_{\text{Ф}} - V_{\text{МП}},$$

тому масу NaOH розраховують за такою формулою

$$m(\text{NaOH}) = (C(\text{HCl}) \cdot (2V_{\text{Ф}} - V_{\text{МП}}) \cdot 10^{-3}) / M(\text{NaOH})$$

Якщо на титрування суміші лугу та карбонату з фенолфталеїном та метиловим помаранчевим витрачається практично однаковий об'єм стандартного розчину титранту, то вміст карбонату у суміші дуже малий. Навпаки, якщо обсяги розчину титранта, витрачені для титрування, значно відрізняються, то в аналізованій суміші міститься багато карбонату.

Аналіз суміші гідрокарбонату та карбонату лужного металу титруванням розчином сильної кислоти у присутності двох індикаторів заснований на тому ж принципі, що й аналіз суміші гідроксиду та карбонату. При титруванні суміші з фенолфталеїном з титрантом взаємодіє лише карбонат



З метиловим помаранчевим титруються і карбонат, і гідрокарбонат. За об'ємом розчину HCl , витраченого для титрування з фенолфталеїном, можна розрахувати вміст Na_2CO_3 ($f_{\text{екв}} = 1$), а по різниці між об'ємом розчину HCl , витраченим для титрування з метиловим помаранчевим і подвоєним об'ємом, витраченим для титрування з фенолфталеїном визначають вміст натрію гідрокарбонату

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot V_{\text{Ф}} \cdot 10^{-3} / M(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$m(\text{NaHCO}_3) = C(\text{HCl}) \cdot (V_{\text{МП}} - 2V_{\text{Ф}}) \cdot 10^{-3} / M(\text{NaHCO}_3)$$

Чим більше титранта потрібно для титрування з фенолфталеїном, тим більше карбонату міститься в аналізованій пробі. Якщо при додаванні до розчину, що титрується, фенолфталеїну останній забарвлюється в слабо рожевий колір і для його знебарвлення потрібно лише кілька крапель розчину титранту, то вміст карбонату в пробі дуже мало.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

Основні вимоги до реакцій, які використовуються в методі нейтралізації.

. Що таке кінцева точка титрування та точка еквівалентності?

3. Побудова кривих титрування сильної кислоти сильною основою (і навпаки) та їх характеристика.

. Індикатори. Іонно-хромовна теорія дії індикаторів.

. Інтервал переходу індикаторів. Вибір індикаторів.

. Неводні розчинники та їх використання в кислотно-основному методі титрування.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне

підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

2. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

3. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. – Запоріжжя, 2006. – 215 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Украина",2018- 396 с.

Тема: Окисно-відновне титрування. Класифікація методів. Індикатори окисно-відновного титрування. Використання методів в аналізі хімічних сполук та лікарських засобів.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про титриметричний аналіз. Ознайомитися з поняттям окисно-відновного титрування.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, титриметрія, робочий розчин, первинний стандарт, вторинний стандарт, молярна концентрація, нормальна концентрація, титр

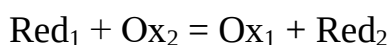
План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика окисно-відновного титрування
2. Класифікація редокс-методів
3. Умови проведення окисно-відновного титрування
4. Види окисно-відновного титрування
5. Класифікація індикаторів ОВ титрування
6. Характеристика перманганатометричного титрування

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика окисно-відновного титрування

Методи окисно-відновного титрування, або редокс-методи, засновані на використанні реакцій з перенесенням електронів - окисно-відновних реакцій. Іншими словами, окислювально-відновне титрування, або редоксметрія, - це титрування, що супроводжується переходом одного або більшого числа електронів від іона-донора або молекули (відновника) Red_1 до акцептора (окисника) Ox_2 :

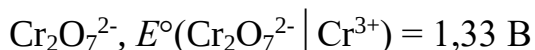
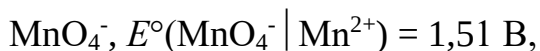


Відновлена форма однієї речовини Red_1 , віддаючи електрони, перетворюється на окислену форму Ox_1 тієї ж речовини. Обидві ці форми утворюють одну редокс-пару $\text{Ox}_1|\text{Red}_1$.

Окислена форма Ox_2 другої речовини, що бере участь у ОВ реакції, приймаючи електрони, переходить у відновлену форму Red_2 тієї ж речовини. Обидві ці форми також утворюють редокс-пару $\text{Ox}_2|\text{Red}_2$.

У будь-якій окислювально-відновній реакції беруть участь принаймні дві редокс-пари.

Чим вище ОВ потенціал редокс-пари $\text{Ox}_2|\text{Red}_2$, окислена форма якої відіграє роль окислювача цієї реакції, тим більше відновників Red_1 можна відтитрувати і визначити з допомогою даного окисника Ox_2 . Тому в редоксметрії в якості титрантів найчастіше застосовують окисники, стандартні ОВ потенціали редокс-пар яких мають якомога вищі значення, наприклад (при кімнатній температурі):



2. Класифікація редокс-методів

Відомо кілька десятків різних методів ОВ титрування. Зазвичай їх класифікують в такий спосіб.

Класифікація характером титранта.

У цьому випадку методи ОВ титрування поділяють на дві групи:

оксидиметрія - методи визначення відновників із застосуванням титранту-окисника;

редуктометрія - методи визначення окисників із застосуванням титранта-відновника.

Класифікація за природою реагенту, що взаємодіє з обумовленим речовиною.

Нижче після назви відповідного методу в дужках зазначено основну діючу речовину цього методу: броматометрія (бромат калію KBrO_3),

бромометрія (бром Br_2), дихроматометрія (дихромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), йодатометрія (йодат калію KIO_3), йодометрія (розчин йоду в калій йодиді KI_3 , тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), нітритометрія (нітрит натрію NaNO_2), перманганатометрія (перманганат калію KMnO_4).

Рідше застосовуються деякі інші методи ОВ титрування, такі як: аскорбінометрія (аскорбінова кислота), титанометрія (солі титану(III)), ванадатометрія (ванадат амонію NH_4VO_3) і т.д.

3. Умови проведення окисно-відновного титрування

Реакції, що застосовуються в методах ОВ титрування, повинні відповідати ряду вимог, найважливішими з яких є:

Реакції мають відбуватися практично до кінця. ОВ реакція йде тим повніше, що більше константа рівноваги K , що визначається співвідношенням

$$\lg K = n(E_1^\circ - E_2^\circ)/0,059$$

при кімнатній температурі, де E_1° і E_2° — відповідно стандартні ОВ потенціали редокс-пар, що беруть участь в наведеній ОВ реакції, n — число електронів.

Отже, чим більше різниця $\Delta E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ$, то вище константа рівноваги, тим повніше протікає реакція. Для реакцій типу

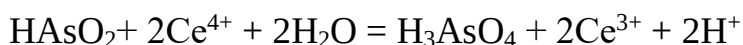


при $n = 1$ і $K \geq 10^8$ (при такому значенні K реакція протікає не менше ніж на 99,99%) отримуємо для ΔE° :

$$\Delta E^\circ \geq 0,059 \lg 10^8 \geq 0,47 \text{ В.}$$

Реакція повинна протікати досить швидко, щоб рівновага, при якій реальні ОВ потенціали обох редокс-пар рівні, встановлювалося практично миттєво. Зазвичай ОВ титрування проводять за кімнатної температури. Однак у разі повільно протікаючих ОВ реакцій розчини іноді нагрівають, щоб прискорити перебіг реакції. Так, реакція окислення сурми (III) бромат-іонами в кислому середовищі при кімнатній температурі йде повільно. Однак при 70-80 ° С вона протікає досить швидко і стає придатною для броматометричного визначення сурми.

Для прискорення досягнення рівноваги застосовують також гомогенні каталізатори. Наприклад:



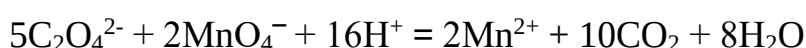
Стандартні ОВ потенціали редокс-пар, що беруть участь у реакції, рівні за кімнатної температури $E^\circ(\text{Ce}^{4+} | \text{Ce}^{3+}) = 1,44 \text{ В}$, $E^\circ(\text{H}_3\text{AsO}_4 | \text{HAsO}_2) = 0,56 \text{ В}$.

Звідси для константи рівноваги цієї реакції отримуємо ($n = 2$)

$$\lg K = (1,44 - 0,56) / 0,059 \approx 30; K \approx 10^{30}$$

Константа рівноваги велика, тому реакція йде з дуже високим ступенем повноти. Однак, за звичайних умов вона протікає повільно. Для її прискорення розчин вводять каталізатори.

Іноді каталізатором є продукти ОВ реакції. Так, при перманганатометричному титруванні оксалатів у кислому середовищі за схемою



у ролі каталізатора виступають катіони марганцю(II) Mn^{2+} . Тому спочатку при додаванні розчину титранту - перманганату калію - до розчину, що титрується, що містить оксалат-іони, реакція протікає повільно. В зв'язку з цим розчин, що титрується, нагрівають. При утворення катіонів марганцю(II) досягнення рівноваги прискорюється і титрування проводиться легко.

Реакція повинна протікати стехіометрично, побічні процеси повинні бути виключені.

Кінцева точка титрування повинна визначатися точно і однозначно або з індикаторами або без індикаторів.

4. Види окисно-відновного титрування

У ОВ титруванні, як і в кислотно-основному титруванні, застосовують пряме, зворотне та замісникове титрування. Найбільш точні результати, за інших рівних умов, отримують при прямому титруванні.

У розрахунках результатів ОВ титрування молярну масу еквівалента реагуючої речовини А (окисника або відновника) М і молярну концентрацію еквівалента C_m обчислюють, виходячи з того, що в ОВ реакції величина z

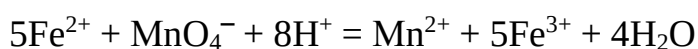
дорівнює числу електронів, що у реакції, тобто. різниці ступенів окислення окисленої та відновленої форм даної речовини А:

$$M(1/2A) = M(A)/z; c(1/2A) = zc(A),$$

де $M(A)$ и $c(A)$ — відповідно молярна маса та молярна концентрація речовини А.

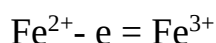
Пряме ОВ титрування проводять тоді, коли ОВ реакція задовольняє вимогам, переліченим вище.

Розглянемо, наприклад, визначення заліза (II) прямим пермангантометричним титруванням за схемою



Аліквоту аналізованого розчину, що містить залізо(II), титрують стандартним розчином перманганату калію.

Напівреакції:



У ВВ реакції беруть участь 5 електронів.

Відповідно до закону еквівалентів $n(\text{Fe}^{2+}) = n(1/5 \text{MnO}_4^-)$. Кількість еквівалентів можна, як завжди, подати у вигляді добутку молярної концентрації еквівалента на об'єм відповідного розчину:

$$c(\text{Fe}^{2+})V(\text{Fe}^{2+}) = c(1/5 \text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-),$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c(1/5 \text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-)}{V(\text{Fe}^{2+})}$$

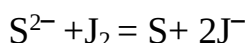
Знаючи обсяги аліквоти аналізованого розчину $V(\text{Fe}^{2+})$ і титранту $V(\text{MnO}_4^-)$, а також концентрацію розчину титранту $C(1/5\text{MnO}_4^-)$, розраховують концентрацію $C(\text{Fe}^{2+})$ визначається речовини у вихідному аналізованому розчині. Масу m заліза(II) у всьому обсязі V (у літрах) вихідного аналізованого розчину розраховують звичайним шляхом:

$$m = c(\text{Fe}^{2+}) M(\text{Fe}^{2+}) V.$$

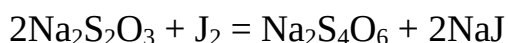
Зворотне ОВ титрування проводять тоді, коли застосування прямого титрування недоцільно з тих чи інших причин.

До аліквоти аналізованого розчину, що містить визначений компонент X додають точно відому кількість речовини А, взятої в надлишку в порівнянні з його стехіометричною кількістю, і витримують розчин деякий час для забезпечення повноти перебігу реакції між X і А. Непрореагував надлишок речовини А відтитрують стандартним розчином титранту Т.

Так наприклад, при іодиметричному визначенні сульфід-іону до аліквоти аналізованого розчину, що містить сульфід-іони, додають надлишку точно відома кількість розчину йоду. Протікає реакція



Надлишок йоду, що не прореагував, відтитрують стандартним розчином тіосульфату натрію:



Розрахунки:

$$n(1/2\text{J}_2) = n(1/2\text{S}^{2-}) + n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$c(1/2\text{S}^{2-})V(\text{S}^{2-}) = c(1/2\text{J}_2)V(\text{J}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$c(1/2\text{S}^{2-}) = \frac{c(1/2\text{J}_2)V(\text{J}_2) - c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{S}^{2-})}$$

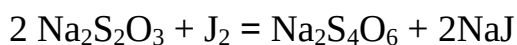
$$m = c(1/2\text{S}^{2-})M(1/2\text{S}^{2-})V,$$

Замісникове ОБ титрування застосовують для визначення речовин які не вступають у ОБ реакції.

Так, при йодометричному визначенні пероксиду водню до аліквоти аналізованого розчину, що містить обумовлений пероксид водню в сірчано-кислом середовищі, додають надмірну порівняно зі стехіометричною кількість іодиду калію. При цьому відбувається реакція з утворенням йоду:



Йод, що виділився (замісник) у кількості, еквівалентній кількості пероксиду водню в аліквоті. відтитрують стандартним розчином тіосульфату натрію:



5. Класифікація індикаторів ОВ титрування.

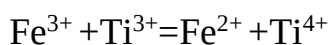
У титриметричних редокс-методах визначають КТТ індикаторним методом. При цьому роль індикатора може грати або сам реагент, що бере участь в ОВ реакції, або індикатор, що спеціально вводиться. Відповідно, індикатори, що застосовуються в редоксметрії, можна класифікувати наступним чином.

Індикатор - реагент, що бере участь у ВВ реакції. Прикладом може бути розчин титранта - перманганату калію KMnO_4 в перманганатометрії. Розчин перманганату калію має інтенсивне малиново-фіолетове забарвлення, тому перша ж крапля надлишкового титранту після ТЕ забарвлює титрований розчин в рожево-малиновий колір. Титрування закінчують при появі стійкого рожево-малинового забарвлення розчину.

Індикатор-речовина, що вступає в специфічну взаємодію з окислювачем або відновником (що беруть участь в ОВ реакції) з утворенням заабарвлених сполук.

Прикладом може бути свіжоприготовлений розчин крохмалю, який у присутності йоду забарвлюється в синій колір.

Інший приклад — тіоціанат-іони NCS^- , що використовуються як індикатор при титруванні заліза (III), з яким вони утворюють комплекси, забарвлені в інтенсивно-червоний колір. Так, при титруванні заліза(III) титрантом, що містить титан(III), протікає реакція



У вихідний розчин, що титрується, додають тіоціанат амонію або калію, тому розчин має червоний колір за рахунок утворення тіоціанатних комплексів заліза(III). У процесі титрування залізо(III) перетворюється на залізо(II). У ТЕ залізо(III) вже відсутнє, тому в ТЕ червоне забарвлення розчину зникає.

Індикатор - речовина, яка за певного потенціалу розчину окислюється або відновлюється із зміною забарвлення. Такі індикатори називають редокс-індикаторами або окислювально-відновними індикаторами. Іншими словами,

редокс-індикатори - це індикатори, здатні окислюватися або відновлюватися зі зміною забарвлення в ТЕ або поблизу нього.

Окисно-відновні індикатори бувають оборотними і необоротними. Оборотні індикатори змінюють забарвлення зворотно при потенціалі розчину в ТЕ або поблизу нього і при цьому не руйнуються. Необоротні індикатори змінюють забарвлення при досягненні певного значення потенціалу в ТЕ або поблизу нього і при цьому незворотно руйнуються.

Оборотні редокс-індикатори. Окислена та відновлена форми індикатора мають різне забарвлення. Зміна кольору індикатора відбувається за певного значення потенціалу розчину.

Відома велика кількість оборотних редокс-індикаторів. У таблиці охарактеризовано як приклад деякі ОВ індикатори.

Індикатор	Е°, В	Колір форми індикатора	
		окислена	відновлена
Дифеніламін	0,76	синій	безбарвний
Дифенілбензидин	0,76	синій	безбарвний
Ферроїн	1,06	блакитний	червоний
Нейтральний червоний	-0,325 (рН 7) 0,240 (рН 0)	червоний	безбарвний
Індігокармін	-0,125 (рН 7) 0,291 (рН 0)	синій	безбарвний

Необоротні ВВ індикатори. До індикаторів цієї групи належать метиловий помаранчевий, метиловий червоний, нейтральний червоний. При потенціалі розчину, що дорівнює потенціалу, а в ТЕ, вони незворотно окислюються, внаслідок чого зникає властиве їм забарвлення розчину.

Інша класифікація індикаторів ОВ титрування. Крім розглянутої вище запропоновано також таку класифікацію індикаторів ОВ титрування:

1. Індикатори групи сполук дифеніламіну та дифенілбензидину.
2. Індикатори групи трифенілметанових та інших барвників.
3. Хелатні комплекси діімінзализа

4. Індикатори особливої (специфічної) дії.
5. Необоротні індикатори, що зазнають деструкції.
6. Різні інші сполуки.
7. Змішані індикатори.

6. Характеристика перманганатометричного титрування

Перманганатометричне титрування, або перманганатометрія, — метод кількісного визначення речовин (відновників, рідше — окислювачів і сполук, що не мають окислювально-відновних властивостей) із застосуванням титранту — розчину перманганату калію KMnO_4 .

Перманганат калію - сильний окислювач, що володіє інтенсивним фіолетово-малиновим забарвленням. Залежно від кислотності розчину, що титрується, окислювальні властивості перманганат-іону проявляються по-різному.

У сильноокислому середовищі ($\text{pH} \ll 7$) перманганат-іон відновлюється до катіонів марганцю(II) Mn^{2+} , які мають дуже слабе рожеве забарвлення (практично безбарвні):



Стандартний ОВ потенціал редокс-пари $\text{MnO}_4^-/\text{H}^+ \mid \text{Mn}^{2+}$ має досить високе значення і при кімнатній температурі дорівнює 1,51 В. Тому кислим розчином перманганату калію можна відтитрувати цілий ряд відновників, причому більшість таких ОВ реакцій протікає з високою швидкістю. Зі зростанням концентрації іонів водню в розчині реальний потенціал редокс-пари, що розглядається.

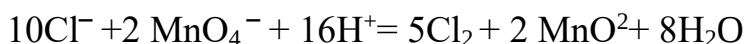
Оскільки в ОВ напівреакції беруть участь 5 електронів, молярна маса еквівалента перманганату калію як окислювача в кислому середовищі дорівнює

$$M(1/5\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4)/5 = 31,608\text{г/моль}.$$

Умови проведення перманганатометричного титрування. При проведенні перманганатометричного титрування необхідно дотримуватися принаймні наступних основних умов.

1) Вплив рН середовища. Перманганатометричне титрування проводять у сильно кислому середовищі при концентрації іонів водню $[H_3O^+] = 1-2$ моль/л. Кисле середовище створюється введенням сірчаної кислоти. Азотну кислоту застосовувати не можна, оскільки вона сама є сильним окисником і може окислювати визначувану речовину.

Хлороводневу кислоту в перманганатометрії також не використовують, тому що хлорид-іони окислюються перманганат-іонами до хлору за схемою:



При цьому частина титранта витрачається на окислення хлорид-іонів, що спричиняє перевитрату титранта та збільшує помилку аналізу. У звичайних умовах ця реакція йде повільно, проте прискорюється у присутності сполук заліза (II).

У сірчано-кислому середовищі зазначені побічні процеси відсутні, тому перманганатометричне титрування ведуть у сірчано-кислому середовищі.

2) Вплив температури. Найчастіше перманганатометричне визначення проводять при кімнатній температурі. Винятком є реакція перманганат-іону з щавлевою кислотою та оксалатами, яку проводять при нагріванні розчину, що титрується.

3) Фіксація кінцевої точки титрування. При перманганатометричному титруванні зазвичай не застосовують сторонній індикатор, оскільки сам титрант - розчин перманганату калію - має інтенсивне малиново-фіолетове забарвлення. Додавання однієї надмірної краплі титранта в ТЕ призводить до забарвлення розчину, що титрується, в рожевий колір. Так, щоб надати виразне забарвлення 100 мл води достатньо додати всього 0,2 мл розчину калію перманганату з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;

✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

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. Індикатори окисно-відновного титрування. Інтервал переходу забарвлення окисно-відновних індикаторів. Вибір індикаторів.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напрямку «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.
5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий

фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 12

Тема: Осаджувальне титрування. Класифікація методів. Аргентометричне, тіоціанатометричне та меркурометричне титрування. Індикатори. Можливості та використання методів у хімічному та фармацевтичному аналізі.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних

і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання здобувачів про титриметричний аналіз. Ознайомитися з поняттям окисно-відновного титрування.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, титриметрія, робочий розчин, первинний стандарт, вторинний стандарт, молярна концентрація, нормальна концентрація, титр, аргентометрія, метод Мора, метод Фольгарда, тіоціанатометрія, метод Фаянса-Ходакова, меркурометрія

План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика методу
2. Криві титрування та їх аналіз.
3. Індикатори осаджувального титрування
4. Характеристика окремих методів

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика методу

Методи осаджувального титрування – це методи титриметричного аналізу, в яких застосовуються титранти, що утворюють осади з визначуваними речовинами.

Вимоги до реакцій і визначуваних речовин:

1. Визначувана речовина повинна бути добре розчинна у воді і повинна утворювати іон, який би був активним у реакції осадження.
2. Отримуваний у реакції осад повинен бути практично нерозчинним ($DP < 10^{-8}$ ÷ 10^{-10} , $S < 10^{-5}$).
3. Результати титрування не повинні спотворюватися явищами адсорбції (співосадження).
4. Випадання осаду повинно відбуватися достатньо швидко (тобто не повинні утворюватися пересичені розчини).
5. Повинна бути можливість фіксації точки еквівалентності.

Класифікація методів осаджувального титрування:

- аргентометрія;

- меркурометрія;
- тіоціанатометрія;

2. Криві титрування та їх аналіз.

Побудова кривих титрування здійснюється на основі розрахунків згідно *правила добутку розчинності*.

Крива титрування будується в координатах, які показують зміну концентрації визначуваного іона в залежності від об'єму доданого титранта.

Чим більший стрибок титрування на кривій, тим ширші можливості для вибору відповідного індикатора.

Фактори, які впливають на величину стрибка титрування:

1. Концентрація розчинів титранту і визначуваного іона (чим вищі концентрації, тим більший стрибок титрування).
2. Розчинність осаду, який утворюється в процесі титрування (чим менша розчинність, тим більший стрибок титрування).

Залежність величини стрибка титрування від розчинності важкорозчинного електроліту.

3. Температура (чим вища температура, тим більша розчинність осаду і тим менший стрибок титрування. Титрування проводять при кімнатній температурі).

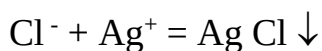
4. Іонна сила розчину (вплив відносно незначний, тому що іонна сила розчину, порівняно з іншими факторами, не так сильно змінює розчинність осаду; проте, чим вища іонна сила розчину, тим вища розчинність і менший стрибок титрування).

3. Індикатори осаджувального титрування

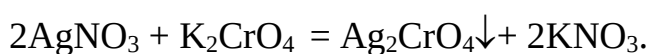
Індикатори осаджувального титрування: осаджувальні, металохромні, абсорбційні.

Осаджувальні – це індикатори, які виділяють із розчинів у вигляді осаду в добре відомій формі в Т.Е. або близько неї. Відомо не багато осаджувальних індикаторів. Прикладом може бути калій хромат в методі Мора для аргентометричного титрування хлорид-іонів з аргентум нітратом. У вихідний

розчин, який містить визначувану кількість хлорид-іонів додають не велику кількість (декілька крапель) водного розчину калію хромату і титрують розчином AgNO_3 .



Хлорид срібла менш розчинний, ніж хромат срібла, тому осад хромату срібла не утворюється до тих пір, поки в розчині є хлорид-іони. В Т.Е. всі хлорид-іони теоретично від титровані. Додавання першої надлишкової порції титранту – розчину нітрату срібла приводить до виникнення червоного осаду срібла хромату.



При отриманні червоного осаду титрування закінчують. Визначення проводять при pH 6,5 – 10,3 , тому що в сильно кислому середовищі ($\text{pH} > 6,5$) осад срібла хромату розчиняється з утворенням дихромат-іонів:



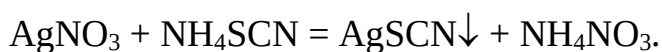
В сильно лужних розчинах аргентометричне титрування не проводять, оскільки в лужних розчинах солі срібла дають коричневий осад Ag_2O .

Потрібна величина кислотності розчині підтримується введенням гідрокарбону натрію. В оптимальному випадку концентрація хромат-іонів в розчині для титруванні повинна становити приблизно 0,005 моль/л. При більш високій концентрації хромат-іонів їх власне жовте забарвлення утруднює виділення появи червоного кольору осаду хромату срібла. При низьких концентраціях хромат-іонів потрібно деякий надлишок титранту – розчину нітрату срібла – для утворення осаду хромату срібла, що збільшує похибку осаджувального титрування. За звичай рекомендують готувати 5 % водний розчин калі хромат і точно виконувати вимоги, що призначені для методики аналізу, що передбачає додавання тільки визначеної кількості розчину індикатора в кожному конкретному випадку.

Металохромні індикатори в осаджувальному титруванні – індикатори, які утворюють з титрантом забарвлені комплекси поблизу Т.Е.

Один з найбільш відомих металохромних індикаторів осаджувального титруванні сіль заліза (III) – був представлений Фольгардом для тіоціанатометрії і для аргентометричного визначення галогенів способом зворотнього титрування. За звичай в якості солі заліза (III) використовують залізо амонійний галун $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Розглянемо, наприклад, визначення катіонів срібла прямим титруванням, які містять тіоціанат-іони. В аналізований розчин, який містить катіони срібла додають невелику кількість розчину індикатора. При титруванні проходить реакція:



В Т.Е. всі катіони срібла теоретично відтитровані. Додавання після Т.Е. першої надлишкової порції титранту приводить до утворення тіоціанатних комплексів заліза (III) червоного кольору. Розчин забарвлюється в червоний колір, забарвлення уже помітне при концентрації заліза (III) $C \geq 6,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л, Т.Е. індикатор досить чутливий по відношенню до тіоціанат-іонів.

Тіоціанатні комплекси заліза (III) не утворюються, оскільки тіоціанат іони в першу чергу зв'язуються в малорозчинний осад AgSCN .

Титрування проводять в кислому середовищі для знешкодження гідролізу заліза (III), оскільки продукти гідролізу також забарвлені. Використовують розчини з концентрацією заліза (III) 0,015 моль/л. при більш високій концентрації виділяється власне жовто-коричнєве забарвлення аквакомплексів заліза, що утруднює точну фіксацію Т.Е.

Вільний індикатор – залізо амонійний галун – представляє собою блідо-ліловий прозорі кристали, розчинні у воді, не розчинні у спирті. Для приготування розчину індикатора розчиняють 30 г галунів в 100 мл води і додають розведену нітратну кислоту (щоб не було гідролізу, до зміни коричневого кольору до жовто-зеленого).

Адсорбційні індикатори – це такі індикатори, адсорбція або десорбція яких осадом при осаджувальному титруванні супроводжується зміною забарвлення в Т.Е. або поблизу неї. Індикатори цього типу органічні речовини,

які адсорбуються осадом в Т.Е. і забарвлюють його, а до Т.Е. не адсорбуються. Вони є слабкими протолітами кислотного або основного характеру.

Типові адсорбційні індикатори – флуоресцеїн та еозин (тетрабромфлуоресцеїн):

Ці індикатори після Т.Е. при адсорбції на поверхні мають свій колір:

Флуоресцеїн: зелено-жовте - рожеве

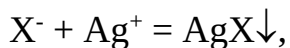
Еозин: жовтувато-червоне - червоно-фіолетове

Флуоресцеїн у вільному вигляді являє собою жовто-червоний порошок розчинний у лужних розчинах, спирті. На практиці використовують 0,1 - 0,2 % спиртовий розчин. Використовується при аргентометричному визначенні хлоридів, бромідів, йодидів, тіоціанатів.

Еозин використовується, як індикатор у вигляді натрієвої солі – еозину ату натрію, яка є порошком червоного кольору, легко розчинна у воді. На практиці використовують 0,5 % водний розчин натрієвої солі еозину або 0,1 % розчин еозину в 60 – 70 % спирті. Використовується при аргентометричному визначенні бромідів, йодидів, тіоціанатів. Крім флуоресцеїну та еозину в якості адсорбційних індикаторів використовують також алізариновий червоний, бромкрезоловий синій, бром феноловий синій, дифенілкарбазид, дифенілкарбазон, 3,3,6 – дихлорфлуоресцеїн, конго червоний, родамін Ж, сульфофлуоресцеїн, метаніловий жовтий, тартразин, тропеолін 00, феносафранін, фуксин, еритрозин та деякі інші.

4. Характеристика окремих методів

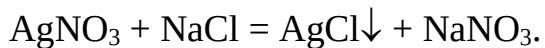
Аргентометрія



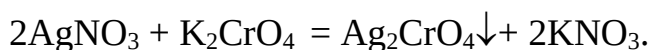
де $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$ та ін.

Титрант: $AgNO_3$ – втор. станд. розчин.

Стандартизація за перв. станд. роз. натрій хлориду $NaCl$:



Індикатором є 5 % калій хромат K_2CrO_4 . Титрування проводять до появи коричнево-червоного осаду аргентум хромату:



В залежності від способу проведення титрування і використовуваного індикатора методи аргентометрії поділяють на:

Без індикаторні:

- метод Гей-Люсака (метод рівного помутніння)
- метод до точки просвітлення

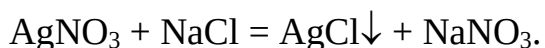
Індикаторні:

- метод Мора
- метод Фаянса – Фішера - Ходакова
- метод Фольгарда

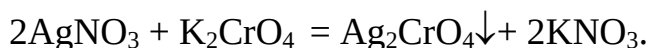
Метод Мора.

Титрант: AgNO_3 – втор. станд. розчин.

Стандартизація за перв. станд. розч. натрій хлориду NaCl методом піпетування:



Індикатором при стандартизації є 5 % калій хромат K_2CrO_4 (до появи коричнево-червоного аргентум хромату):



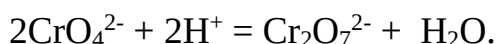
Визначувані речовини: хлориди Cl^- , броміди Br^- .

Середовище: $\text{pH} \sim 6,5-10,3$.

Застосування: кількісне визначення натрій хлориду, калій хлориду, натрій броміду, калій броміду та ін.

Обмеження застосування:

1. Не можна титрувати кислі розчини:



2. Не можна титрувати в присутності аміаку та інших іонів, молекул, які можуть виступати лігандами по відношенню до іонів аргентуму в реакціях комплексоутворення.

3. Не можна титрувати в присутності багатьох катіонів (Ba^{2+} , Pb^{2+} , та ін.), які утворюють забарвлені осадки з хромат - іонами CrO_4^{2-} .

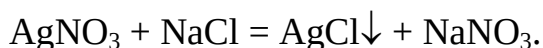
4. Не можна титрувати в присутності відновників, які перетворюють хромат - іони CrO_4^{2-} в іони Cr^{3+} .

5. Не можна титрувати в присутності багатьох аніонів (PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , S^{2-} та ін.), які з іонами аргентуму утворюють забарвлені осад аргентуму.

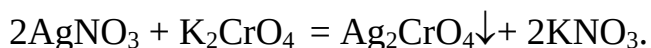
Метод Фаянса-Фішера-Ходакова

Титрант: AgNO_3 – втор. станд. розчин.

Стандартизація за перв. станд. розч. натрій хлориду NaCl методом піпетування:



Індикатором при стандартизації є 5 % роз. калій хромату K_2CrO_4 (до появи коричнево-червоного аргентум хромату):

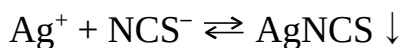


Середовище: $\text{pH} \sim 6,5-10,3$ при визначенні хлоридів і $\text{pH} \sim 2,0-10,3$ при визначенні бромідів і йодидів.

Індикатори методу: флуоресцеїн при визначенні хлоридів і еозин при визначенні бромідів і йодидів.

Механізм дії індикаторів: *адсорбційний*. Адсорбційні індикатори – це індикатори, адсорбція чи десорбція яких осадом супроводжується зміною забарвлення в т.е. або поблизу неї.

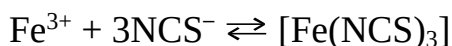
Метод Фольгарда (тіоціанатометрія, роданометрія) ґрунтується на титруванні розчину, що містить йони аргентуму, стандартними розчинами NH_4NCS або KNCS (пряме титрування):



$$f_{\text{екв}}(\text{Ag}^+) = 1; s = 1.$$

Індикатором у цьому методі є йони Fe^{3+} .

Після осадження йонів аргентуму у вигляді білого осаду AgNCS надлишкова крапля титранту реагує з індикатором – розчином залізоамонійних галунів $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ з утворенням розчинної червоної комплексної сполуки:



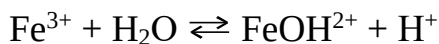
Йони Fe^{3+} утворюють з NCS^- -йонами забарвлені комплекси різного складу: $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ та ін., але утворення комплексів різного складу не впливає на результати титрування, оскільки всі комплекси забарвлені.

При визначенні за методом Фольгарда використовують пряме і зворотне титрування. Як титранти використовують:

- у методі прямого титрування – розчини амоній тіоціанату або калій тіоціанату;
- у методі зворотного титрування – розчини аргентум нітрату і амоній або калій тіоціанату.

Умови титрування за методом Фольгарда:

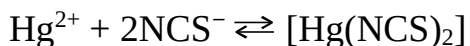
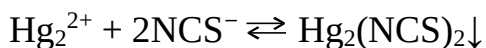
1) Титрування необхідно виконувати в кислому середовищі для запобігання гідролізу йонів індикатора:



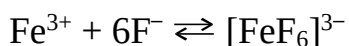
2) При титруванні розчин необхідно енергійно перемішувати для зменшення помилки за рахунок адсорбції йонів на поверхні осаду.

3) Досліджуваний розчин не повинен містити:

- солі ртуті, що реагують з NCS^- йонами:



- окисники, що окиснюють NCS^- -йони (KBrO_3 , KMnO_4 тощо);
- аніони F^- , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ тощо, що утворюють стійкі комплекси з індикатором:

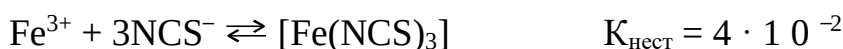


Пряме титрування за методом Фольгарда (визначення іонів Ag^+). Концентрацію іонів аргентуму визначають прямим титруванням стандартним розчином амоній тіоціанату (або калій тіоціанату) у присутності іонів Fe^{3+} .

Стандартний розчин амоній тіоціанату реагує в першу чергу з іонами аргентуму, утворюючи малорозчинну сполуку:



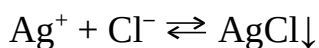
В кінцевій точці титрування надлишкова крапля титранту реагує з іонами Fe^{3+} і забарвлює розчин у червоний колір:



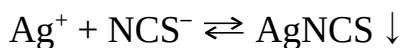
Метод Фольгарда (пряме титрування) застосовують для визначення:

- вмісту аргентуму у сплавах (заздалегідь розчинивши його точну наважку в нітратній кислоті);
- вмісту катіонів аргентуму в колоїдних розчинах (коларголі та протарголі);
- концентрації солей меркурій(II).

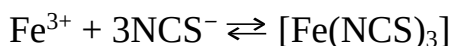
Зворотне титрування за методом Фольгарда (визначення аніонів). Для визначення аніонів використовують зворотне титрування. Сутність визначення: до розчину, який аналізують, додають подвійний мінімальний точно відміряний об'єм ($40,00 \text{ см}^3$ або $35,00 \text{ см}^3$) стандартного розчину аргентум нітрату (1-й титрант), який реагує з досліджуваними аніонами, наприклад, хлорид-іонами:



Залишок аргентум нітрату, що не прореагував, титрують стандартним розчином амоній тіоціанату (2-й титрант) у присутності індикатора – іонів Fe^{3+} :

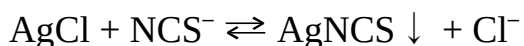


В кінці титрування надлишкова крапля розчину NH_4NCS реагує з іонами Fe^{3+} :



і розчин забарвлюється в червоний колір.

При визначенні хлоридів виникає помилка за рахунок нечіткого встановлення кінцевої точки титрування. Це пов'язано з перебігом обмінної реакції між осадом аргентум хлориду і тіоціанат-йонами в розчині, оскільки осад аргентум тіоціанату менш розчинний, ніж AgCl :



$$K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

$$K_s(\text{AgNCS}) = 1,1 \cdot 10^{-12}$$

Це призводить до значної перевитрати титранту NH_4NCS і завищених результатів.

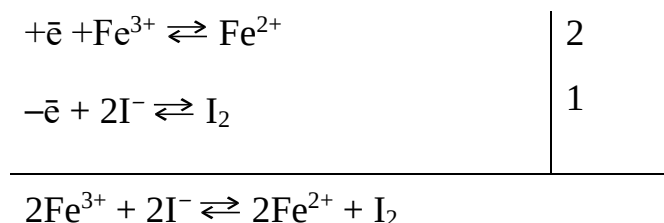
Для усунення цієї методичної помилки осад AgCl фільтрують і в одержаному фільтраті визначають надлишок аргентум нітрату (зайва операція ускладнює роботу).

Частіше для усунення цієї помилки до аналізованого розчину додають органічний розчинник, що не змішується з водою (тетрахлорометан CCl_4 , бензен C_6H_6 тощо). Визначення моменту еквівалентності у присутності органічних розчинників відбувається достатньо чітко. Це зумовлено тим, що органічні розчинники вкривають поверхню осаду та ізолюють його від розчину, тому реакція між осадом AgCl і NCS^- -йонами практично не перебігає.

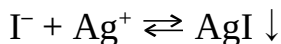
При визначенні бромідів помилка такого роду не виникає, оскільки константа розчинності AgBr менша, ніж аргентум тіоціанату

$$K_s(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13} < K_s(\text{AgNCS}) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

При визначенні йодидів за методом Фольгарда виникає помилка за рахунок перебігу окисно-відновної реакції:



Цю помилку виключають, додаючи індикатор наприкінці титрування, тільки після того, як буде введено надлишок AgNO_3 і йодид-йони буде зв'язано у малорозчинну сполуку AgI :



За методом Фольгарда можна визначати:

- катіони Ag^+ – прямим титруванням;
- аніони – Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- – зворотним титруванням.

Порівняно з методом Мора, метод Фольгарда має ряд переваг:

- визначення йонів Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- виконують в кислому середовищі;
- катіони (Ba^{2+} , Pb^{2+} тощо), що заважають визначенню аніонів за методом Мора, не заважають їх визначенню за методом Фольгарда.

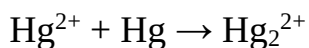
Меркурометрія

Меркурометричний метод аналізу ґрунтується на утворенні малорозчинних солей меркурій(I) з хлоридами, бромідами та йодидами:



Титрант методу меркурометрії – 0,1 М розчин меркурій(I) нітрату.

Приготування стандартного розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Меркурій (I) нітрат не належить до стандартних речовин, оскільки зазначена сіль гігроскопічна, нестійка і містить домішки Hg^{2+} -йонів. Тому з неї готують вторинний стандартний розчин. Розраховану наважку $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан, додають 2М розчин нітратної кислоти і нагрівають до повного розчинення наважки. До одержаного розчину додають 4-5 крапель металічної ртуті. Приготований розчин витримують над металічною ртуттю не менше доби, що призводить до відновлення Hg^{2+} -йонів:

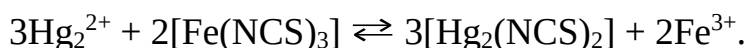


Тільки після цього одержаний розчин стандартизують за стандартними речовинами – х.ч. NaCl або KCl, або за їх стандартними розчинами. Концентрація розчину меркурій(I) нітрату не змінюється протягом кількох місяців.

У методі меркурометрії як індикатори використовують:

- розчин ферум(III) тіоціанату $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$;
- 1% розчин дифенілкарбазону в 95 % етанолі.

При застосуванні розчину $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ кінцеву точку титрування фіксують за зникненням червоного забарвлення індикатора. Зміна забарвлення відбувається при взаємодії однієї надлишкової краплі титранту з розчином індикатора:



При титруванні з зазначеним індикатором необхідно проводити контрольний дослід для встановлення об'єму титранту, витраченого на реакцію з індикатором. Для цього до 20-25 см³ дистильованої води додають всі реагенти у тих же кількостях, що і при аналізі досліджуваної проби, і титрують стандартним розчином меркурій(I) нітрату. Одержаний об'єм титранту віднімають від об'єму, витраченого на титрування досліджуваної проби.

Дифенілкарбазон належить до групи адсорбційних індикаторів. Його застосування ґрунтується на тому, що після повного осадження галогенід-йонів надлишкова крапля титранту реагує з дифенілкарбазоном і утворює в нейтральному або слабнокислому середовищі осад синього кольору, а в сильнокислому середовищі – розчин синього кольору, в кінцевій точці титрування забарвлення стає синьо-фіолетовим. При титруванні з дифенілкарбазоном спочатку проводять «грубе» титрування з точністю до 1,0 см³, а потім при повторному (точному) титруванні, щоб зменшити помилку за рахунок адсорбції, індикатор вводять до розчину, коли залишається додати 1,0-2,0 см³ титранту. Поправка на індикатор у цьому

випадку не потрібна. Індикатор дифенілкарбазон має ряд переваг перед ферум(III) тіоціанатом – з ним можна титрувати у сильно кислих розчинах, у забарвлених і каламутних розчинах (завдяки тому, що забарвлення осаду або розчину в кінцевій точці титрування дуже яскраве), у присутності пептизуючих речовин.

Умови титрування:

1. Титрування проводять у кислому середовищі, щоб запобігти гідролізу титранту. Для цього розчин підкиснюють нітратною кислотою.

2. Титрування необхідно проводити при енергійному перемішуванні розчину для зменшення помилки за рахунок адсорбції.

Методом меркурометрії можна визначати хлорид- і бромід-йони.

Визначенню не заважають катіони амонію, лужних і лужноземельних металів, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} .

Визначенню заважають:

- сульфат-йони – їх слід видалити, осаджуючи надлишком барій нітрату;
- йони ферум(III) – їх зв'язують у стійкі комплекси, додаючи надлишок F^- або PO_4^{3-} -йонів;
- дихромат- та перманганат-йони – їх необхідно відновлювати гідроґен пероксидом;
- сульфїт- та сульфїд-йони – їх слід заздалегїдь окиснити гідроґен пероксидом.

Меркурометричний метод аналізу має переваги перед аргентометричним методом:

- галогенїди меркурїю(I) менш розчинні, ніж відповідні солї аргентуму, тому кінцева точка титрування в методї меркурометрії фіксується чїткїше;
- метод виключає використання коштовних солей аргентуму.

Головний недолік меркурометричного методу аналізу – *солі ртуті(І)* отруйні, тому при роботі з ними необхідно дотримуватись правил роботи з отруйними речовинами.

Основною методичною помилкою всіх методів осаджувального титрування є свідоме перетитрування розчину при фіксації кінцевої точки титрування.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

1. Метод осадження. Робочі розчини. Основні положення методу.
2. Основні вимоги до реакцій, які використовуються в методі осаджувального титрування.
3. Як залежить величина стрибка титрування на кривій титрування в методі осадження від температури, добутка розчинності, іонної сили, концентрації розчинів?
4. Аргентометрія. Метод Мора. Метод Фаянса-Ходакова.
5. Тіоціанатометрія (роданометрія або метод Фольгарда) Умови застосування методу.
6. Меркурометрія. Робочі розчини. Основні положення методу та його застосування.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напрямку «Фармація» і

«Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.

3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Украина",2018- 396 с.

Лекція № 13

Тема: Комплексиметричне титрування. Комплексонометрія. Титранти, їх стандартизація. Металохромні індикатори. Меркуриметричне титрування. Можливості методів.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: узагальнити знання студентів про титриметричний аналіз. Ознайомитися з поняттям комплексиметричного титрування.

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, титриметрія, робочий розчин, первинний стандарт, вторинний стандарт, молярна концентрація, нормальна концентрація, титр

План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика методу
2. Комплексонометрія
3. Меркуриметрія

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика методу

Комплексиметричні методи аналізу (комплексиметрія) ґрунтуються на реакціях, що супроводжуються утворенням комплексних сполук з неорганічними або органічними лігандами. Найбільше значення в титриметричному аналізі має комплексоутворення йонів металів з галогенід- (Cl^- , Br^- , I^-) та псевдогалогенід-йонами (NCS^- , CN^-), а також з групою так званих комплексонів, що включає ряд амінополікарбонових кислот.

Метод аналізу, що ґрунтується на утворенні комплексних сполук катіона ртуті (II) з неорганічними лігандами, називають *меркуриметрією* і застосовують для кількісного визначення неорганічних та органічних сполук,

до складу яких входять галогенід-йони (NaCl, KBr, KI, солі алкалоїдів з гідрогенгалогенними кислотами тощо). Більш поширеним є метод, що ґрунтується на реакції комплексоутворення з органічними лігандами, – **комплексометрія**. Його використовують для визначення загальної твердості води, багатьох сполук, що містять катіони лужноземельних і важких металів, у тому числі лікарських препаратів (кальцій лактату, кальцій хлориду, магній сульфату тощо).

Реакції, які використовують в комплексиметрії, повинні перебігати швидко, кількісно та стехіометрично.

Можливість утворення комплексної сполуки з визначеним стехіометричним складом залежить від наступних факторів:

- координаційного числа комплексоутворювача (воно повинне бути мінімальним);
- дентатності ліганда (кількості зв'язків, які він може займати у координаційній сфері комплексоутворювача).

Якщо ліганди (L) монодентатні (здатні займати лише одне місце у сфері комплексоутворювача), то в залежності від координаційного числа комплексоутворювача (N) утворюється ряд проміжних комплексів MeL_1 , MeL_2 , MeL_3 , ... MeL_n . При цьому, якщо їх повні константи стійкості β_1 , β_2 , β_3 , ... β_n практично не відрізняються між собою, будуть утворюватися всі комплекси цього ряду, тобто реакція буде перебігати нестехіометрично, і тому вона не може бути використана для кількісного визначення. Більшість неорганічних лігандів монодентатні, тому реакції комплексоутворення за їх участю не знаходять широкого застосування.

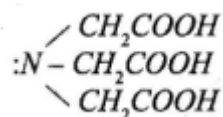
2. Комплексометрія

Комплексометрія – це метод аналізу, що базується на використанні реакції утворення внутрішньокмплесних (хелатних) сполук з органічними лігандами – комплексонами.

Комплексоми – це група амінополікарбонових кислот та їх похідних.

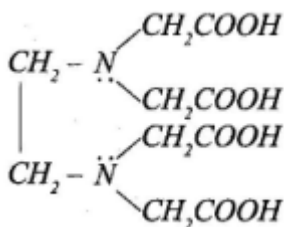
Серед них:

- нітрилотриацетатна кислота



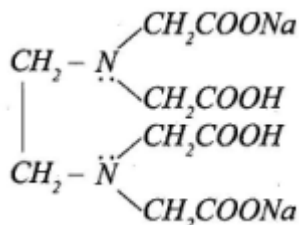
(комплексон I – H_3L)

- етилендіамінтетраацетатна кислота



(комплексон II – H_4L)

В аналізі використовують її динатрієву сіль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка, на відміну від кислоти, дуже добре розчинна у воді та знаходить широке застосування:



(комплексон III – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
трилон Б, ЕДТА, динатрій едетат)

Комплексоны є полідентатними лігандами, що утворюють з багатьма катіонами (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} тощо) дуже стійкі, добре розчинні у воді, безбарвні внутрішньокмплесні (хелатні) сполуки.

Утворення внутрішньокмплесних солей спостерігають у випадках, коли катіони металу-кмплесуотворювача заміщують активні атоми гідрогену функціональних груп органічної сполуки, а також з деякими його групами утворюють координаційні (донорно-акцепторні) зв'язки. До груп, в яких атоми гідрогену здатні заміщуватися на йони металу, належать: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$, $=\text{NOH}$ тощо.

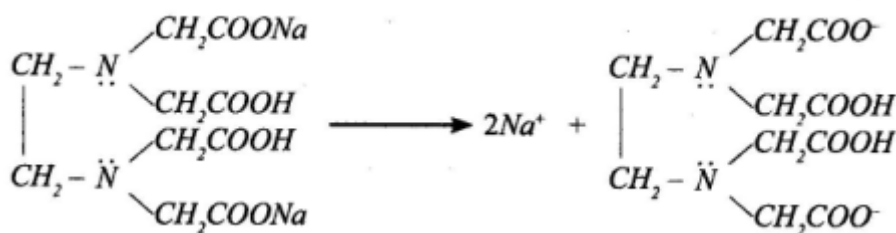
Донорно-акцепторний зв'язок з йонами кмплесуотворювача притаманний групам: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $=\text{NOH}$, $=\text{S}$, $=\text{CO}$.

Кмплесометрія (трилонометрія) – це титриметричний метод аналізу, оснований на реакціях взаємодії кмплесонів (найчастіше динатрій едетату) з йонами лужноземельних і важких металів, що призводить до

утворення розчинних у воді, безбарвних стійких внутрішньокмплексних сполук.

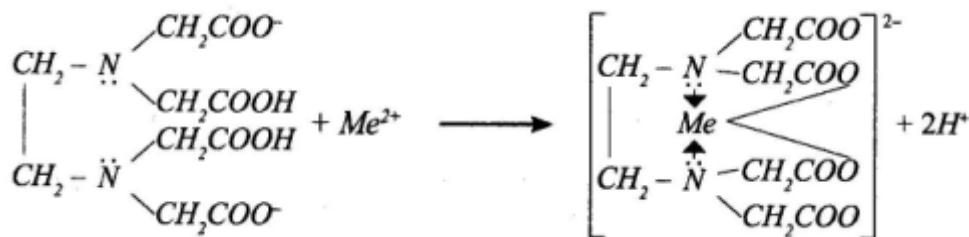
Трилон Б (динатрій едетат) утворює внутрішньокмплексні сполуки з катіонами металів за рахунок валентних зв'язків з карбоксильними групами з видаленням йонів гідрогену, а також за рахунок координаційних зв'язків йонів-кмплексоутворювачів з атомами нітрогену.

У розчині трилон Б дисоціює на йони:



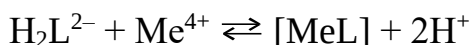
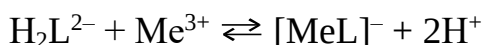
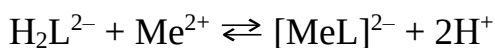
(аніон скорочено позначають як H_2L^{2-})

При взаємодії катіона кмплексоутворювача з трилоном Б перебігає реакція:



У всіх випадках, незалежно від величини заряду катіонів, відбуваються реакції з динатрій едетатом у стехіометричному співвідношенні 1:1 ($s = 1$), тому фактор еквівалентності для ЕДТА і катіонів металу дорівнює одиниці.

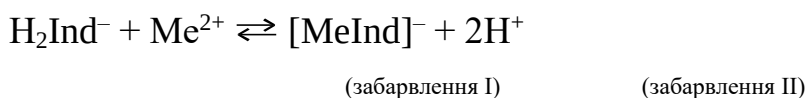
Схематично реакції кмплексоутворення з катіонами, що мають різний заряд, можна подати у вигляді:



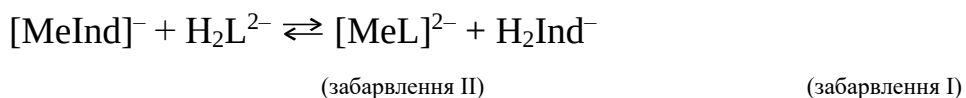
Як титрант застосовують 0,02 М, 0,05 М або 0,1 М розчини трилону Б.

При кмплексонометричному титруванні використовують металохромні індикатори (металоіндикатори).

Металоіндикатори – це органічні барвники (мурексид, еріохром чорний Т, еріохром синьо-чорний Б, цинкон тощо), що утворюють з досліджуваними іонами розчинні у воді, забарвлені комплексні сполуки, менш стійкі, ніж комплекси катіона металу з трилоном Б. При цьому комплекс катіона з індикатором і вільний індикатор мають різне забарвлення:



При прямому комплексонометричному титруванні до досліджуваного розчину додають металоіндикатор, який утворює з йонами, що визначають, комплексну сполуку, яка має певне забарвлення. Наприкінці титрування комплекс катіонів металу з індикатором руйнується та утворюється безбарвний, дуже стійкий комплекс катіонів з трилоном Б, а до розчину потрапляють йони вільного індикатора:



Кінцеву точку титрування визначають за власним забарвленням індикатора (забарвлення І).

Деякі металоіндикатори у водному розчині нестійкі, тому їх застосовують у вигляді сухих сумішей, ретельно розтираючи у порцеляновій ступці індикатор із сухими речовинами NaCl або KCl кваліфікації х.ч. у співвідношенні 1:100 або 1:200. Для титрування беруть сухою скляною паличкою 20-30 мг цієї суміші на 100 см³ розчину, який титрують.

Умови комплексонометричних визначень

1. Реакції комплексоутворення повинні перебігати швидко, кількісно та стехіометрично, щоб поблизу точки еквівалентності досліджувані катіони було практично повністю зв'язано в комплекс. Константа нестійкості утворених комплексів повинна бути малою величиною.

2. Досліджувані йони повинні утворювати з металоіндикатором менш стійкі комплекси, ніж їх комплекси з трилоном Б.

3. Комплексометричне титрування необхідно проводити при певному значенні рН.

У процесі титрування при взаємодії катіонів з трилоном Б у розчин потрапляють йони гідрогену H^+ , внаслідок чого рН розчину знижується, що призводить до зсуву рівноваги реакції комплексоутворення ліворуч. Для підтримування певного значення рН середовища титрування слід проводити у присутності буферних розчинів. Більшість катіонів титрують розчином трилону Б в присутності амоніачного буферного розчину ($NH_4OH + NH_4Cl$) при $pH=9,2$.

Дуже стійкі комплекси з трилоном Б утворюють катіони Fe^{3+} , Sn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} та багато інших. Деякі з них можна визначати у кислому середовищі. При цьому катіони, що утворюють менш стійкі комплекси, не заважають визначенню.

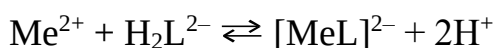
Способи комплексометричного титрування

Пряме титрування

До досліджуваного розчину додають відповідний буферний розчин, металоіндикатор і титрують стандартним розчином трилону Б. Способом прямого титрування визначають катіони: Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} тощо.

Непряме (зворотне) титрування

До розчину, який аналізують, додають відповідний буферний розчин, потім точно виміряний подвійний мінімальний об'єм ($35,00-40,00\text{ см}^3$) стандартного розчину трилону Б, який реагує з катіонами, що визначають. Його надлишок відтитровують стандартним розчином магній сульфату або цинк сульфату в присутності металоіндикатору:



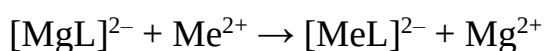
Спосіб зворотного титрування застосовують:

- якщо реакція комплексоутворення перебігає повільно;

- якщо неможливо підібрати індикатор для фіксування кінцевої точки титрування для прямого титрування;
- для визначення катіонів, солі яких погано розчинні у воді (наприклад, Ca^{2+} в CaC_2O_4 , Mg^{2+} в MgNH_4PO_4 , Pb^{2+} в PbSO_4 тощо).

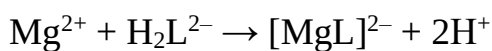
Замісникове титрування

Метод ґрунтується на тому, що більшість катіонів утворює з трилоном Б стійкіші комплексні сполуки, ніж комплекси катіонів Mg^{2+} з трилоном Б $[\text{MgL}]^{2-}$ ($\lg \beta = 9,72$). Після додавання до досліджуваного розчину комплексу $[\text{MgL}]^{2-}$ перебігає реакція обміну:



Ця реакція можлива тому, що йони металу утворюють з H_2L^{2-} стійкішу комплексну сполуку $[\text{MeL}]^{2-}$ ($\lg \beta > 9,7$), і рівновага зазначеної реакції зміщується праворуч.

Йони Mg^{2+} , що утворилися, титрують стандартним розчином трилону Б в присутності металохромного індикатора:



Можливості комплексонометричного титрування

Трилонометричним (комплексонометричним) методом визначають:

- загальну твердість води;
- практично всі катіони лужноземельних і важких металів;
- у фармацевтичному аналізі – лікарські форми, що містять катіони лужноземельних і важких металів;
- в хіміко-токсикологічному аналізі – катіони важких металів.

3. Меркуриметрія

Меркурій(II) з хлорид-, бромід-, йодид-, ціанід-, тіоціанат-йонами, що супроводжується утворенням комплексних сполук.

Іон-комплексоутворювач Hg^{2+} має координаційне число 4, ліганди монодентатні, тому можливе утворення комплексів різного складу.

Титрант методу меркуриметрії – 0,1 М розчин меркурій(II) нітрату.

Приготування та стандартизація 0,1 М розчину меркурій(II) нітрату

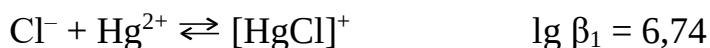
Сіль $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ гігроскопічна, тому з неї готують вторинний стандартний розчин. Розраховану наважку меркурій(II) нітрату ($f_{\text{екв}} = 1/2$) зважують на технохімічних терезах, переносять до склянки або мірної колби. Сіль погано розчиняється у воді, тому для підвищення її розчинності та з метою запобігання гідролізу додають кислоту нітратну (наприклад, на 1 дм³ розчину – 20 см³ 6 М розчину кислоти нітратної) і доводять об'єм розчину до потрібного дистильованою водою. Стандартизують розчин меркурій(II) нітрату за стандартними речовинами натрій хлоридом або калій хлоридом (х.ч.) або за стандартним розчином амоній тіоціанату.

Як індикатори використовують:

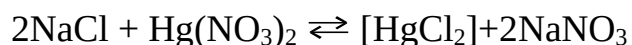
- натрій нітропрусид $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, який з надлишковою краплею титранту (йонами Hg^{2+}) утворює білий осад меркурій (II) нітропрусиду:
$$\text{Hg}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \downarrow,$$
- дифенілкарбазид або дифенілкарбазон, які в кінцевій точці титрування з йонами Hg^{2+} утворюють комплексну сполуку синьо-бузкового кольору.

Визначення хлоридів та бромідів

При визначенні Cl^- -йонів перебігають наступні реакції:



Значення $\lg \beta_1$ і $\lg \beta_2$ достатньо різняться, тому найбільш вірогідним є стехіометричний та кількісний перебіг реакції утворення комплексу $[\text{HgCl}_2]$:



$$f_{\text{екв}}(\text{NaCl}) = 1; s = 2$$

Утворення комплексів складу $[\text{HgCl}_3]^-$ та $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ малоймовірне, тому що значення $\lg \beta_3$ і $\lg \beta_4$, дорівнюють 14,07 та 16,22 відповідно, що є близьким до значення $\lg \beta_2$.

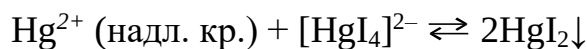
Після реакції галогенід-йонів (Cl^- або Br^-) з Hg^{2+} надлишкова крапля титранту $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ реагує з індикатором.

Визначення йодидів

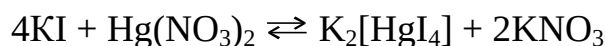
При титруванні йодидів йони Hg^{2+} утворюють дуже стійкий комплекс:



Кінцеву точку титрування визначають безіндикаторним способом за утворенням каламуті, що не зникає (червоний осад меркурій(II) йодиду):



В основу визначення покладено реакцію:

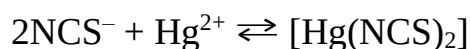


$$f_{\text{екв}}(\text{KI}) = 2; s = 4.$$

При визначенні йодидів одержують дещо занижені результати, тому з метою зменшення цієї помилки до кінцевого об'єму стандартного розчину меркурій(II) нітрату додають певний об'єм (V , см^3 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), кількість якого залежить від об'єму розчину, який визначають.

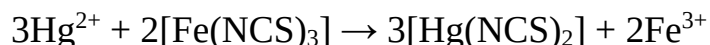
Визначення тіоціанатів

Тіоціанати титрують стандартним розчином меркурій(II) нітрату в присутності індикатору – розчину солі ферум(III). При цьому йони Hg^{2+} зв'язують NCS^- -йони у стійкий безбарвний комплекс:



$$f_{\text{екв}}(\text{NCS}^-) = 1; s = 2.$$

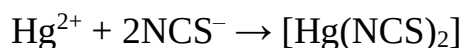
Кінцеву точку титрування фіксують за зникненням червоного забарвлення комплексу $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$, що утворюється йонами індикатору (Fe^{3+}) з йонами NCS^- , тобто розчин, який аналізують, знебарвлюється:



При цьому руйнується нестійкий комплекс $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ ($\lg \beta_3 = 4,63$) та утворюється стійкіший комплекс $[\text{Hg}(\text{NCS})_2]$ ($\lg \beta_2 = 29,18$).

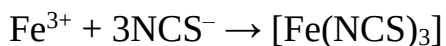
Визначення солей Hg(II) за методом тіоціанатометрії

При визначенні солей Hg(II) як титрант використовують стандартний розчин амоній тіоціанату, як індикатор – йони Fe^{3+} . При титруванні тіоціанат-йони зв'язують йони Hg^{2+} у стійкий безбарвний комплекс:



$$f_{\text{екв}}(\text{Hg}^{2+}) = 1/2; s = 1/2.$$

В кінцевій точці титрування надлишкова крапля титранту реагує з йонами Fe^{3+} :



і розчин набуває червоного забарвлення.

Таким чином, меркуриметричним методом можна визначати:

- хлориди, броміди, тіоціанати з індикаторами натрій нітропрусидом або дифенілкарбазоном, а у випадку тіоціанатів – також з Fe^{3+} ;
- йодиди – безіндикаторним способом.

Основним недоліком методу є висока токсичність солей ртуті(II), тому, працюючи з ними, треба дотримуватися загальних вимог щодо роботи з отруйними речовинами.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

Методи комплексоутворення. Комплексиметрія (Меркуриметричне титрування).

Комплексонометрія (трилонометрія). Застосування методу.

. Металохромні індикатори, механізм їх дії.

Які вимоги до реакцій в методі комплексонометричного титрування?

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і

«Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.

3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналитическая химия: учеб. пособие для студентов вузов / И.С. Гриценко, В. В. Болотов, С. В. Колесник [и др.]; под. общ. ред. И.С. Гриценко. – 3-е изд., перерад. и доп. – Х.: НФаУ; Оригинал, 2017. – 504 с. : ил.

2. Аналитическая химия в схемах и таблицах: учеб. пособие для студ. Учреждений высш. образования / И.С. Гриценко, В. В. Болотов, Л. Ю. Клименко и др.; подобщ. ред. И.С. Гриценко. – 2-е изд., перераб. и доп. – Харьков: НФаУ: Золотые страницы, 2019. – 320 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.

Лекція № 14

Тема: Класифікація фізичних методів аналізу. Оптичні методи аналізу, їх класифікація. Молекулярно-абсорбційна спектроскопія. Рефрактометрія. Оптичні методи аналізу. Люмінесцентний аналіз.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: Ознайомити студентів з основами фізико-хімічного аналізу, а саме оптичних методів

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, рефрактометрія, рефрактометричний фактор, адитивність, молекулярна рефракція, абсорбційний аналіз, емісійний аналіз

План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика оптичних методів
2. Класифікація спектроскопічних методів
3. Рефрактометрія

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика оптичних методів

У залежності від природи взаємодії електромагнітних випромінювань з речовинами, що аналізують, розрізняють:

1. Абсорбційний спектральний аналіз, що ґрунтується на вивченні поглинання речовиною, що аналізують, електромагнітних випромінювань від

стороннього джерела. До нього відносяться молекулярний спектральний аналіз (фотометрія) і атомноабсорбційний спектральний аналіз.

2. Емісійний спектральний аналіз, в основі якого лежить вивчення електромагнітних випромінювань, що випромінюються речовиною, що аналізують, під дією високих температур або рентгенівських променів. До цієї групи методів відносяться атомноемісійний спектральний аналіз і рентгеноспектральний аналіз.

Для цих методів характерні універсальність, висока чутливість, точність і швидкість. Вони дозволяють автоматизувати аналіз і є експресними. Оптичні методи аналізу використовують енергетичні переходи зовнішніх валентних електронів. Необхідною умовою для них є попередня атомізація (розклад речовини на окремі атоми).

Атомно-емісійна спектрометрія – випромінювання атомами, збудженими кінетичною енергією плазми або розряду дуги і іскри.

Атомно-абсорбційна спектроскопія – поглинання атомами випромінювання від зовнішнього джерела.

2. Класифікація спектроскопічних методів

В основу класифікації можна покласти природу частинок, які випромінюють чи поглинають світлову енергію. Тому розглядають методи атомної та молекулярної спектроскопії. За типом спектрів розрізняють методи емісійної й абсорбційної спектроскопії. Можлива класифікація методів за енергією фотонів, які випромінюються чи поглинаються, поділивши спектральний діапазон на ділянки, кожна з яких характеризує певний процес

Спектри емісії і поглинання використовують для якісного (ідентифікація речовин) та кількісного (визначення вмісту речовини) аналізу.

Для якісного аналізу найважливішою характеристикою є положення лінії, смуги в спектральному діапазоні (вісь абсцис, довжина хвилі λ , частота коливань ν). Воно визначається природою речовини і не залежить від її концентрації. Селективність виявлення залежатиме від ширини лінії та смуги.

Внаслідок розширення ліній чи смуг можливе накладання сусідніх ліній і смуг сторонніх речовин.

Для кількісного аналізу використовують інтенсивність атомних ліній (емісії і абсорбції) чи максимум поглинання смуг молекул (вісь ординат), які є функціями концентрації речовини. Значення ширини лінії і смуг теж має значення для правильності визначення.

Методи атомної спектроскопії ґрунтуються на використанні спектрів атомів та електронних переходів у них – зовнішніх (оптичних) і внутрішніх. Відповідно розрізняють методи оптичної (оптичний діапазон в УФ- та видимій ділянці спектра) та рентгенівської спектроскопії (зміна енергії внутрішніх електронів атома).

Метод атомно-емісійної спектроскопії ґрунтується на реєстрації спектра емісії атомів, збуджених термічним шляхом. Для зміни енергії електронів зовнішніх рівнів потрібна енергія в декілька еВ, яка відповідає емісії в УФ-, видимій та ІЧ- ділянках. Для атомів того самого елемента набір енергетичних рівнів (станів) однаковий, тому спектр цього елемента однаковий, специфічний для заданого елемента і відмінний від спектрів інших елементів. У незбудженому стані атом має найменшу енергію. Щоб атом випромінював, його треба перевести у збуджений стан, коли його енергія ($E_{зб}$) перевищуватиме енергію у незбудженому стані E_0 . Наприклад, для атома К збудженню його відповідає перехід 4s електрона на 4p, 4d чи 5s рівні. Ці рівні енергії дискретні, тому перехід атома К на незбуджений рівень може супроводжуватись випромінюванням. Дискретність рівнів і відповідних переходів зумовлюють лінійчастий спектр атома. Емісійна спектральна лінія атома – відображає перехід атома (його оптичного електрона) між дискретними рівнями енергії, який супроводжується випромінюванням. Кожна лінія атома характеризується енергією (потенціалом) збудження ($E_{зб}$). З віддаленням електрона від ядра енергія переведення його на вищий енергетичний рівень ($E_{зб}$ заданого рівня) зменшується. Найвищий рівень енергії відповідає відриву електрона від ядра і називається енергією

(потенціалом) іонізації ($E_{\text{іон}}$). Енергія збудження, як і енергія іонізації, зменшується в ряді $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$ від 2,1 до 1,3 еВ та 5,1 до 3,9 еВ. Для лужних металів вони найменші. Лінії з низькими $E_{\text{зб}}$ найінтенсивніші, оскільки відповідні їм переходи найімовірніші. Однак, незважаючи на низькі значення $E_{\text{зб}}$, деякі лінії в спектрах атомів не інтенсивні або їх немає взагалі. Ці лінії заборонені, тому що не підлягають певним правилам відбору.

Основи АС викладено в праці німецьких вчених Кірхгофа і Бунзена “Хімічний аналіз за спостереженням спектрів” (1860). За допомогою атомної спектроскопії було виявлено 27 хімічних елементів. Широкого застосування для кількісного аналізу АС набула з 1927 р, коли вперше запропонували спосіб внутрішнього стандарту, в якому інтенсивність спектральної лінії порівнюється з інтенсивністю лінії введеного чи відомого компонента проби. Фотометрія полум’я – різновид спектрального аналізу, в якому джерелом атомізації речовини є полум’я. В ньому атоми чи молекули можуть збуджуватись і випромінювати (емісійний варіант фотометрії полум’я). Незбуджені атоми здатні поглинати характеристичне випромінювання, що є основою атомно-адсорбційного варіанта методу. Полум’я – найстаріше джерело отримання спектрів атомів і молекул. Полум’я було першим джерелом в спектральному аналізі, яке використовували в своїх працях Кірхгоф і Бунзен. Його використовують у різних методах спектроскопії завдяки простоті отримання і роботи з ним, низькій вартості та доступності вихідних речовин –палива й окиснювачів. Важлива перевага полум’я над іншими джерелами – достатньо висока чутливість і відтворюваність аналізу.

Найважливішою характеристикою полум’я є його температура, яка впливає насамперед на ступінь дисоціації молекул, які вводять у полум’я, і на концентрацію вільних атомів в одиниці об’єму. Температура залежить від складу горючої суміші а також від стехіометрії полум’я (C_2H_2 -повітря, пропан- бутанповітря, $\text{C}_2\text{H}_2 - \text{N}_2\text{O}$, що має найвищу атомізуючу здатність. Сполуки всіх елементів, потенціал збудження яких не перевищує 6,5еВ, повністю атомізуються. Основою якісного аналізу в емісійній полумєневій

фотометрії є характер випромінювання, тобто розташування лінії чи смуги у спектрі. Інтенсивність випромінювання служить мірою концентрації. Цей метод особливо ефективний для визначення елементів з низькими потенціалами збудження в межах 1,6 – 3,0 еВ (лужні та лужноземельні метали). Метод емісійної фотометрії полум'я – різновид атомної емісійної спектроскопії і до нього можна застосувати залежність між аналітичним сигналом і концентрацією розчину. Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) ґрунтується на вимірюванні поглинальної здатності незбудженими атомами елемента характеристичного випромінювання. Атомна пара поглинає випромінювання з енергією, що відповідає енергії відповідних електронних переходів. Ці переходи, яким відповідають абсорбційні лінії, є типовими переходами атомів з основного стану у збуджений; переходи з одного збудженого стану в інший малоймовірні, тому відповідних ліній у спектрі практично немає. Полуменевий спектр абсорбції містить лише резонансні лінії атомів, які за своїм походженням пов'язані з переходами з основного незбудженого рівня на найближчий збуджений. Важливо зазначити, що довжина хвилі резонансної абсорбційної лінії ідентична до довжини хвилі емісійної лінії, що відповідає тому самому переходу. Для кількісного аналізу метод ААС – один з найчутливіших і ефективних для одноелементного визначення більшості металів.

Абсорбційну спектроскопію можна класифікувати за типом випромінювання, яким користуються – УФ чи видимого, інфрачервоного, рентгенівського і т.д. З іншого боку, розрізняють види спектроскопії за частинками, які поглинають: молекулярну, атомну, іонну.

Абсорбційна молекулярна спектроскопія в УФ- і видимій ділянці, займає провідне місце аналітичній практиці і яку називають фотометрією.

Терміни спектрофотометрія і фотоколориметрія пов'язані з засобами, які використовують при вимірюванні абсорбційної здатності – спектрофотометрів і фотоколориметрів. Об'єктом фотометричних вимірювань є розчин, яким заповнюють кювету – посудину з плоскими паралельними

прозорими стінками. Фотометрія ґрунтується на вимірюванні поглинання світлового потоку. Закономірності абсорбції випромінювання можна застосовувати для всіх ділянок спектрального діапазону – від рентгенівського до радіовипромінювання. Абсорбційний метод ґрунтується на вимірюванні послаблення інтенсивності чи потужності світлового потоку при проходженні його через середовище, що поглинає, з відомою товщиною шару.

Методи аналізу, засновані на поглинанні електромагнітного випромінювання речовиною, називають абсорбційними оптичними методами. При поглинанні світла атоми і молекули поглинаючих речовин переходять у новий збуджений стан. Залежно від виду поглинаючих частинок і способу трансформування поглиненої енергії розрізняють:

Атомно-абсорбційний аналіз, який базується на поглинанні світлової енергії незбудженими атомами речовин, що знаходяться в атомізованій газовій фазі.

Молекулярний абсорбційний аналіз, тобто аналіз поглинання світла молекулами аналізованої речовини і складних іонів в УФ, видимій та ІЧ областях спектра (спектрофотометрія, фотоколориметрія, ІЧ-спектроскопія). Аналіз за поглинанням і розсіюванням світлової енергії завислими частинками аналізованої речовини (турбідиметрія, нефелометрія). Люмінесцентний (флуориметричний) аналіз, заснований на вимірюванні випромінювання, що виникає в результаті виділення енергії збудженими молекулами аналізованої речовини. Усі ці методи іноді поєднують в одну групу спектрохімічних або спектроскопічних методів аналізу, хоча вони мають суттєві розбіжності. Фотоколориметрія, колориметрія і спектрофотометрія засновані на взаємодії випромінювання з однорідними системами і їх поєднують у групу фотометричних методів аналізу. Спектр електромагнітного випромінювання залежно від довжини хвилі поділяють на кілька областей: – ультрафіолетову 180 - 400 нм (нанометрів; 1 нм=10⁻⁹ м); – видиму 400 - 700нм; – інфрачервону 700 - 1100нм. Монохроматичне випромінювання – випромінювання певної довжини хвилі. Поліхроматичне (немонохроматичне) випромінювання –

випромінювання у певному діапазоні довжин хвиль. Фотометричні методи аналізу засновані на вибірковості поглинання розчинами речовин УФ, видимого та ІЧ світла. Ступінь поглинання світла залежить від концентрації розчиненої речовини. Спектрофотометрія заснована на вимірі 4ступеня поглинання монохроматичного випромінювання. У фотоколориметрії використовується поліхроматичне випромінювання переважно у видимій області спектра. У колориметрії про поглинання світла судять візуальним порівнянням інтенсивності забарвлення. У спектроскопії і фотоелектроколориметрії як приймач світлової енергії використовується фотоелемент. Усі методи аналізу високочутливі і вибіркові, а використовувана апаратура різноманітна і доступна.

3. Рефрактометрія

Рефрактометрія заснована на явищі заломлення світла при переході з одного середовища в інше, що називається рефракцією. Представляє собою сукупність методів дослідження фізико-хімічних властивостей речовин на основі вимірювання їхніх показників заломлення світла. Показником чи коефіцієнтом заломлення називають відношення синуса кута падіння променями світла до синуса кута його заломлення: $n = \sin a / \sin b$ Якщо промінь світла переходить з вакууму чи повітря в інше середовище, то кут падіння завжди більше кута заломлення. При збільшенні кута падіння, змінюється співвідношення між величиною світлової енергії, що проходить в інше середовище, і відбитої від границі розділу. При кутах падіння вище критичного, світло цілком відбивається від поверхні розділу. Цей кут називається кутом повного внутрішнього відбиття. Знаючи кут повного внутрішнього відбиття a' , можна визначити показник заломлення: $n = 1 / \sin a'$ Для рідин і твердих тіл n зазвичай визначають щодо повітря, а для газів – щодо вакууму. Показник заломлення залежить від внутрішнього стану речовини, від її температури, тиску, концентрації, природи розчинника. Тому для систематизації отриманих результатів, приймається показник заломлення, визначений при температурі 20°C, у спектрі натрію D (жовта лінія, 589,3 нм),

що позначається n . Часто використовують також лінії спектра водню C ($\lambda = 656 \text{ нм}$) і F ($\lambda = 486 \text{ нм}$). Абсолютний показник заломлення (N) – це відношення швидкості поширення світла у вакуумі до його швидкості у даному середовищі: $N_0 = c/c$. Відносний показник заломлення (n) – це відношення швидкості поширення світла у повітрі до швидкості його поширення в даному середовищі: $n = c/c$. Зв'язок між абсолютним і відносним показниками заломлення описується формулою: $N = n$. Межі вимірювання показників заломлення 1,3-1,7. У разі газів необхідно також враховувати залежність n від тиску (вказувати його або наводити дані до нормального тиску). Для рефрактометрії розчинів в широких діапазонах концентрацій користуються таблицями (наприклад, Рота і Эйзенлора) або емпіричними формулами, найважливіші з яких (для розчинів сахарози, етанолу та ін.) затверджуються міжнародними угодами і лежать в основі побудови шкал спеціалізованих рефрактометрів для аналізу промислової та сільськогосподарської продукції.

Аналітичні можливості. За допомогою методу рефрактометрії можна проводити:

1. Якісний аналіз (ідентифікацію індивідуальних речовин), оскільки показник заломлення – характерна для даної речовини константа. Наприклад, рефрактометрично контролюють справжність рідких лікарських форм (ефірні олії, вітаміни, цукрові сиропи тощо).

2. Кількісний аналіз, який заснований на залежності показника заломлення від концентрації речовини. Рефрактометрично можна аналізувати 1-, 2- і 3-компонентні системи (лікарські препарати, спирти, цукри та ін.) Однак найчастіше проводять аналіз 2-компонентних розчинів. Наприклад, можна проводити кількісний аналіз солей у водних розчинах (NaCl , NaBr , NaI , KBr , KI , CaCl_2 , MgSO_4 , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і т.д.). Для аналізу 3-компонентних сумішей необхідно додатково визначити інші величини – щільність або в'язкість.

Метрологічні характеристики.

- Низька точність, але чим більше різниця в показниках заломлення компонентів суміші, тим вище точність.

- Низька чутливість, тому метод використовується при аналізі в області високих концентрацій ($> 1\%$).

- Низька селективність, оскільки n - «неспецифічна» величина (для різних речовин значення n можуть бути близькі), тому метод використовується тільки для аналізу індивідуальних речовин або найпростіших сумішей (2-3 компонента).

- Простота виконання і устаткування.

- Експресність.

- Мінімальна кількість проби.

На величину показника заломлення впливають такі чинники:

1. Фізико-хімічні властивості речовини (природа речовини): - ρ - щільність: чим більше ρ , тим більше n ; - ε - діелектрична постійна: $\varepsilon = n^2$; - α - поляризованість.

2. Зовнішні умови: - λ – довжина хвилі: чим більше λ , тим менше n . Залежність n від λ називається дисперсією; Зменшення n при зростанні температури зумовлено зменшуванням густини розчину. В інтервалі температур 15-25 °C із зростанням температури на 10 °C показник заломлення зменшується на 0,0005 - t_0 – температура: чим більше t_0 , тим менше n ; - p – тиск (для газів). 3. Концентрація (для розчинів): при інших постійних умовах показник заломлення лінійно залежить від концентрації: $n_p = n_0 + F\omega$, де n_p – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення розчинника; F – аналітичний рефрактометричний фактор; ω – масова частка речовини в розчині. 4. Тип розчинника (для розчинів). Всі рефрактометричні вимірювання проводять при постійних зовнішніх умовах: $\lambda = \text{const}$, $t_0 = \text{const}$.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;

- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

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?

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських

засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.

4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.

5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.

6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.

2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.

3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.

4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Украина",2018- 396 с.

Лекція № 15

Тема: Електрохімічні методи аналізу. Потенціометричний аналіз. Потенціометричне титрування окислювально-відновних систем. Хроматографія.

Актуальність теми: Аналітична хімія - це наука, що розробляє теоретичні основи і практичні методи хімічного аналізу. Тому є актуальним вирішення задач, що стоять перед аналітичною хімією за допомогою фізичних, хімічних і фізико-хімічних методів, які використовуються для аналізу лікарських засобів.

Мета: Ознайомити студентів з основними методами електрохімічного аналізу та можливістю їх використання в аналітичній практиці

Основні поняття: аналітична хімія, кількісний аналіз, потенціометрія, напруга, електроди I роду, електроди II роду

План і організаційна структура лекції:

1. Загальна характеристика електрохімічних методів
2. Потенціометрія
3. Класифікація електродів

Зміст лекційного матеріалу (текст лекції):

1. Загальна характеристика електрохімічних методів

Електрохімічні методи аналізу (ЕМА) засновані на дослідженні процесів, що протікають на поверхні електрода або в приелектродних просторі. Аналітичним сигналом служить електричний параметр (потенціал, сила струму, опір та ін), функціонально пов'язаний з концентрацією визначається компонента розчину і піддається правильному виміру. (концентрації) розчинів електролітів.

У рівнянні Нернста фігурує активна концентрація. З урахуванням співвідношення (3) це рівняння має вигляд: Класифікація ЕМА, пропонована

ІЮПАК, за останні десятиліття зазнала певних змін, в неї внесені уточнення (пояснення) і доповнення.

Істотна увага приділяється електрохімічним осередкам та датчикам аналітичного сигналу (електродним системам, різним електрохімічним сенсорам), саме ці первинні електрохімічні перетворювачі визначають аналітичні можливості будь-якого методу. В даний час не представляє проблеми найдосконаліша і швидка обробка сигналу від датчика, розрахунок статистичних характеристик як вихідного сигналу, так і результатів всього аналізу в цілому. Саме тому важливо отримати достовірний вихідний сигнал, щоб прокалибровать його в одиницях концентрації.

Відповідно до загальної класифікації, запропонованої

ІЮПАК, ЕМА поділяються на методи, в яких порушуваний електричний сигнал постійний чи дорівнює нулю і на методи, в яких порушуваний сигнал змінюється в часі. Ці методи класифікуються наступним чином:

вольтамперометрические - voltammetry, $I \neq 0$; $E = f(t)$;

потенціометричні - potentiometry, ($I = 0$);

амперометричних - amperometry ($I \neq 0$; $E = \text{const}$);

хронопотенціометрические, $E = f(t)$; $I = \text{const}$;

імпедансний, або кондуктометричні - вимірювання, що використовують накладення змінного напруги малої амплітуди; інші, **комбіновані** (наприклад, спектroeлектрохіміческие).

2. Потенціометрія

Потенціометричний метод дає змогу, користуючись рівнянням Нернста (2), табличними значеннями нормальних потенціалів і виміряними значеннями потенціалів індикаторних електродів, визначати концентрацію йонів у розчинах електролітів. Унаслідок взаємодії між собою йони надсилають сигнали про своє існування (концентрацію) у дещо зменшеному, заекранованому взаємодією вигляді. Для опису явища уявного зниження концентрації введено поняття *активної концентрації*, або просто активності a . Активність зв'язана з концентрацією співвідношенням:

$$a = \gamma \cdot c, \quad (3)$$

де γ – коефіцієнт активності; $\gamma = 1$ для ідеальних (незначної

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln a = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma c.$$

Зазначимо, що концентрацію йонів позначають квадратними дужками ($[\text{Ag}^+]$, $[\text{Fe}^{3+}]$ тощо); десятковий логарифм від концентрації йонів водню з від'ємним знаком ($-\lg [\text{H}^+]$) прийнято називати *водневим показником*, якому присвоєно символ рН. Отже, $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Цей показник введено із міркувань зручності. Наприклад, для води з $[\text{H}^+] = 10^{-7}$, $\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7$. Середовища з $\text{pH} < 7$ – кислі, а з $\text{pH} > 7$ – лужні.

Показники, аналогічні рН, використовують і для інших йонів (йон елемента Х матиме показник рХ).

Рівняння Нернста (24) можна дещо спростити, використовуючи показник рХ:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln c = \varphi_0 + \frac{0,058}{n} \ln c = \varphi_0 - \frac{0,058}{n} \text{pX}, \quad (4)$$

де величина 0,058 утворена із комбінації констант $\frac{R}{F}$ при $T = 293 \text{ K}$ з урахуванням коефіцієнта переходу від натуральних до десятикових логарифмів (2,3026).

Рівняння (4) є основою різновидів потенціометрії. Існує два варіанта використання рівняння (4) для аналітичних визначень. Перший (вищезазначений) – пряма потенціометрія, інший (непряма потенціометрія) – потенціометричне титрування. Відмінність потенціометричного титрування від класичного для аналітичної хімії полягає у тому, що точку еквівалентності визначають за характерною зміною потенціалу індикаторного електрода у процесі титрування. За умов потенціометричного титрування до досліджуваного розчину поступово додають робочий розчин, який містить речовину, що реагує певним чином з досліджуваним (реакції осадження, комплексоутворення, окисно-відновні тощо). Внаслідок реакції концентрація шуканої речовини зменшується, що спричинює зміну потенціалу

індикаторного електрода. Точка перегину кривої титрування (рис. 1) є точкою еквівалентності. Її координати: ордината – потенціал індикаторного електрода наприкінці титрування, абсциса – об'єм робочого розчину, витраченого при аналітичному визначенні.

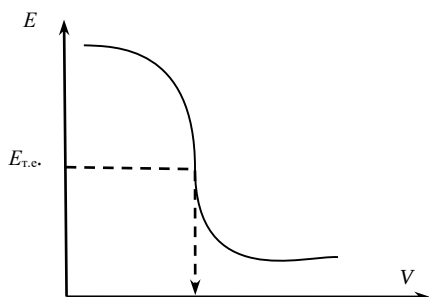


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування:
 $E_{т.е.}$ – точка еквівалентності

Основною проблемою при використанні методу потенціометрії є вибір індикаторного електрода, оскільки він повинен бути стійким до розчину, а електродна реакція має бути оборотною.

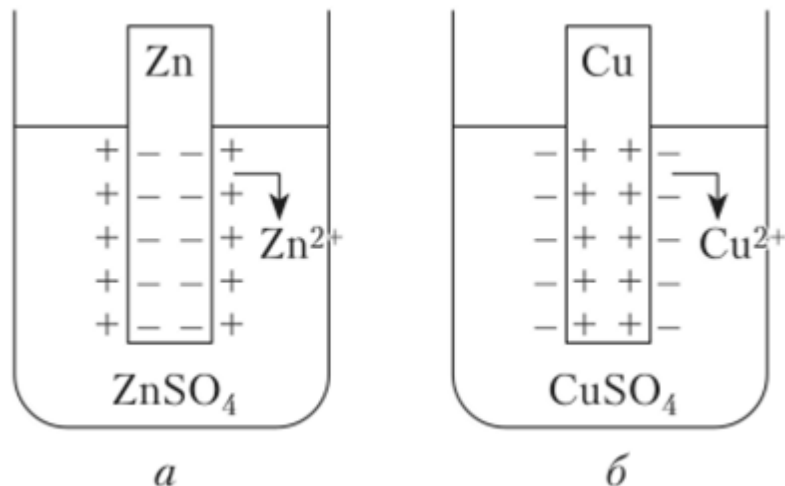
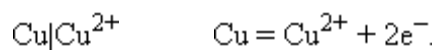
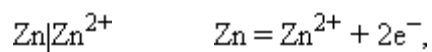
3. Класифікація електродів

Електрохімічний електрод - один із двох представлених в електрохімічному елементі провідників, на поверхні якого відбувається електрохімічна реакція. За типом електродної реакції всі електроди можна розділити на дві групи: електроди першого та другого роду.

Електроди першого роду

До електродів першого роду відносяться електроди, що складаються з металевої пластинки, зануреної розчин солі того ж металу. При оборотній роботі елемента, який включений електрод, на металевій пластинці йде процес переходу катіонів з металу в розчин або з розчину в метал. Таким чином, електроди першого роду оборотні за катіоном та їх потенціал пов'язаний рівнянням Нернста з концентрацією катіону. До електродів першого роду відносять також водневий електрод.

а) Металевий електрод – метал, занурений у розчин своєї солі $M|Mn^{+}$, наприклад, цинковий та мідний електроди:

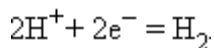
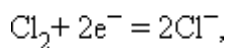


Металевий електрод оберений до катіону. Його електродний потенціал

$$E = E^{\circ}_{\text{M}^{n+} / \text{M}} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{\text{M}^{n+}}$$

б) Газовий електрод як один з компонентів електродної пари містить газ (H_2 , Cl_2 та ін.), адсорбований на хімічно інертному провіднику першого роду (зазвичай платина, покрита платиновим черню).

При контакті адсорбованого газу із розчином власних іонів встановлюється рівновага. Для хлорного та водневого електродів цю рівновагу можна уявити рівняннями:



Відповідні їм рівняння Нернста мають вигляд:

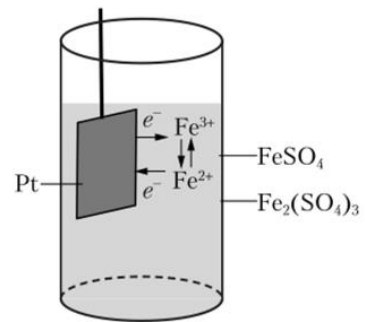
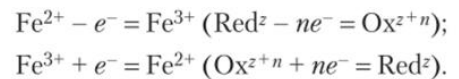
$$E_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} = E^\circ_{\text{Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{Cl}^-}^2},$$

$$E_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} = E^\circ_{2\text{H}^+ / \text{H}_2} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{H}_2}}.$$

Очевидно, що їхній електродний потенціал залежить від тиску та активності (концентрації) іонів у розчині.

2. Редокс-електроди складаються з електрохімічно інертного провідника (платини, графіту і т. д.), зануреного в розчин, в якому знаходяться окислена та відновлена форми потенціаловизначальної речовини. Такий інертний провідник сприяє передачі електронів від відновника до

окислювача через зовнішній ланцюг. Прикладами таких електродів можуть бути редокс-електроди з іонами в різних ступенях окислення: $(\text{Pt})\text{Sn}^{4+}$, Sn^{2+} , $(\text{Pt})\text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} .



$$E_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} = E^\circ_{\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Sn}^{4+}}}{a_{\text{Sn}^{2+}}},$$

$$E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} + \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}^2}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2}.$$

Електроди другого роду

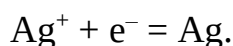
Електродами другого роду є електроди, в яких метал покритий малорозчинною соли цього металу і знаходиться в розчині, що містить іншу розчинну сіль з тим же аніоном. Електроди цього оборотні щодо аніону, і залежність їх електродного потенціалу від температури і концентрації аніону може бути записана в наступному вигляді:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln[A^{z-}],$$

Електроди другого роду є металеві електроди, покриті шаром важкорозчинної солі того ж металу. При зануренні розчин солі однойменного аніону його потенціал буде визначатися активністю іона в розчині.

а) Хлорсрібний електрод (ХСЕ) $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{Cl}^-$ – є срібним провідником, покритим твердим AgCl , який занурений у насичений розчин KCl .

Срібло електрохімічно взаємодіє зі своїм іоном:



Рівняння Нернста для цього процесу:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Однак у присутності важкорозчинного AgCl активність іонів срібла дуже мала і важко визначити. Але активність іонів Ag^+ пов'язана з легко задається в даній системі активністю іонів Cl^- добутком розчинності хлориду срібла PP_{AgCl} :

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}.$$

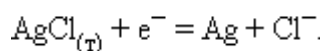
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \frac{\text{PP}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} = E_{\text{хсз}}^\circ,$$

отримаємо рівняння Нернста для хлорсрібного електрода:

$$E_{\text{хсз}} = E_{\text{хсз}}^\circ - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Потенціалвизначальними є іони хлору, а електродний процес може бути представлений рівнянням



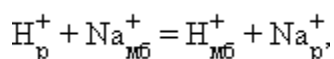
Іоноселективні електроди (ІСЕ), чутливі до катіонів і аніонів, є електрохімічними системами, в яких потенціал визначається процесами розподілу іонів між мембраною і розчином.

Досліджуваний розчин	Мембрана	Стандартний розчин
$A^+ (a_{A^+}), B^+ (a_{B^+})$	A^+, B^+	$A^+ (a_{A^+})$

Мембрана розділяє два розчини (досліджуваний і стандартний), що містять іони, здатні проникнути в мембрану і рухатися в ній. Стандартний розчин містить лише один вид мембраноактивних іонів A^+ . Склад стандартного розчину незмінний. В даний час широко застосовуються ІСЕ з чітко вираженою вибірковістю до великого катіонів і аніонів.

Найбільш поширеними ІСЕ є скляні електроди. Скло розглядається як твердий електроліт, здатний вступати в іонну взаємодію з розчином. Скло, що містить катіони Na , Li , Ca , мають спорідненість до іонів водень, введенням до складу скла оксидів Al і B вдалося створити ІСЕ для іонів Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , Tl^+ та ін.

Скляний електрод для визначення концентрації H^+ складається зі скляної тонкостінної кульки, припаяної до скляної трубки. У кульку налитий розчин HCl (внутрішній розчин, $a = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$), який опущений хлорсрібний електрод. При зануренні скляного електрода розчин з вимірюваною концентрацією H^+ (зовнішній розчин) між мембраною і досліджуваним розчином (р) відбуваються процеси іонного обміну:



що призводять до різниці потенціалів.

Електрод- порівняння	Досліджуваний розчин	Мембрана	Стандартний розчин
$Hg, Hg_2Cl_2 Cl^-$	$H^+ (a_{H^+})$	$(Na^+, Li^+) H^+$	$H^+ (a_{H^+}), Cl^-, AgCl, Ag$

Потенціал скляного електрода дорівнює

$$E_{\text{ст}} = E^{\circ}_{\text{ст}} + 0,059 \cdot \lg [H^+] = E^{\circ}_{\text{ст}} - 0,059 \cdot \text{pH}_{\text{внешн}}$$

Скляні електроди зазвичай використовують визначення рН.

Водневий електрод, обраний за нульову точку при порівнянні електродних потенціалів, як робочий електрод порівняння практично не використовується. Це пов'язано з багатьма конструкційними, технологічними та експлуатаційними труднощами: газоподібний водень дуже критичний навіть до найменших домішок, його тиск має строго відповідати 100 кПа, а активність іонів водню в розчині – строго відповідати одиниці, поверхня платиного електрода повинна бути чистою і зберігати каталітичні властивості протягом багато часу. Тому як електроди порівняння зазвичай використовують позбавлені цих незручностей електроди другого роду; частіше за інших хлорсрібний (ХСЕ) і каломельний (КЕ), тому що при постійній концентрації іонів хлору їх потенціали залишаються постійними. Крім ХСЕ та КЕ дуже зручним у роботі виявився скляний електрод.

Хроматографічні методи посідають особливе місце серед ефективних методів аналітичного аналізу, оскільки найбільш широко використовуються завдяки своїй універсальності – дозволяють провести аналіз складних неорганічних та органічних речовин, що перебувають у газовому, рідкому і навіть твердому агрегатному стані. Хроматографічні методи аналізу ґрунтуються на різноманітних фізичних і хімічних процесах, які дають змогу розв'язувати складні аналітичні задачі розділення та наступного визначення малих концентрацій близьких за хімічними властивостями речовин. Більшість методів аналізу є методами визначення, які ґрунтуються на проведенні специфічних або селективних хімічних реакцій чи на визначенні специфічних властивостей речовин. Ці методи не завжди дають можливість провести якісний та кількісний аналіз складних сумішей. Наприклад, бензинові фракції, які википають в межах 10 °С складаються з десятків вуглеводнів різних класів та їх ізомерів і мало відрізняються за хімічними властивостями. Тому в аналізі складних сумішей виключне значення мають методи розділення або виділення окремих компонентів.

Розділення компонентів суміші на хроматографічній колонці зумовлене їх різним утримуванням у нерухомій фазі. Якщо як нерухому фазу взяти подрібнений сорбент – речовину, яка поглинає компоненти суміші, і наповнити ним скляну чи металічну трубку, а просування рухомої фази (рідини чи газу) здійснювати за рахунок різниці тиску на кінцях цієї трубки, то ця трубка буде представляти собою хроматографічну колонку. Нерухома фаза – це твердий адсорбент із розвиненою поверхнею або плівка рідини, адсорбційно закріплена на твердому носії; рухома фаза – потік газу або рідини, який проходить (фільтрується) крізь шар сорбенту.

Функція нерухомої фази – сорбувати, утримувати речовини, функція рухомої фази – розчиняти в собі речовини і переміщувати їх. Неоднаковий розподіл компонентів суміші між фазами створює умови, необхідні для їх розділення та подальшого визначення. Суміш для розділення разом з потоком рухомої фази потрапляє в хроматографічну колонку. При контакті з поверхнею нерухомої фази кожен із компонентів розподіляється між нерухомою і рухомою фазами в залежності від своїх властивостей, наприклад, здатності до адсорбції. Через неперервність просування рухомої фази лише частина компонента вступає у взаємодію з нерухомою фазою, інша ж частина рухається далі і вступає у взаємодію вже з іншою ділянкою поверхні нерухомої фази. Поглинені поверхнею нерухомої фази компоненти суміші не просуватимуться далі з рухомою фазою доти, поки не десорбуються. Тому кожному з них для проходження всієї довжини колонки необхідно більше часу, ніж для молекул рухомої фази. Середня швидкість просування молекул різних компонентів суміші вздовж колонки різна, і ця різниця при достатній довжині колонки може привести до повного розділення суміші на складові компоненти.

Існує багато варіантів здійснення хроматографічного аналізу, які класифікуються за такими основними характеристиками: I. За агрегатним станом нерухомої та рухомої фаз: сорбент (нерухома фаза) може бути твердою речовиною або рідиною, що сорбована на твердому носії; рухома фаза може

бути рідиною або газом; сорбати можуть перебувати у рідкому, газуватому або пароподібному стані.

II. За апаратним оформленням або способом проведення хроматографічного процесу: колонкова (в колонці або капілярі) і площинна (на папері або в тонкому шарі сорбенту) хроматографія. 1. Колонкова – наприклад, нерухомою фазою у вигляді гранул діаметром 0,1-0,5 мм заповнюють трубку діаметром 2-6 мм і довжиною декілька метрів (набивна колонка). Якщо нерухома фаза – рідина, вона наноситься на поверхню і в пори гранул інертного носія. Варіантом колонкової хроматографії є капілярна, коли рідка фаза наноситься на внутрішню стінку капіляра діаметром 0,1-0,5 мм і довжиною до 100 і більше метрів. 2. Площинна – використовується при рідкій нерухомій фазі: а) тонкошарова – скляна або алюмінієва пластина, покрита тонким шаром носія, утримує нерухому фазу – розчинник; б) паперова – нерухома фаза – спеціальний хроматографічний папір (типу фільтрувального), просочений відповідними реактивами. У площинній хроматографії рух рухомої рідкої фази здійснюється завдяки капілярним силам. III. За природою сил міжфазової взаємодії сорбенту та сорбованих речовин (сорбатів), що зумовлює розподіл молекул або іонів між фазами, хроматографію поділяють на два основні види – молекулярну та іонообмінну. Розрізняють такі механізми розділення: адсорбційний, розподільний, іонообмінний (ґрунтується на протіканні реакції обміну йонів між рухомою і нерухомою фазами), осадовий (ґрунтується на утворенні малорозчинних сполук компонентів рухомої фази з речовинами, які входять до складу нерухомої фази), міграційний (ґрунтується на різній затримці речовин рухомої фази в порах нерухомої фази, куди вони потрапляють за рахунок броунівського руху (міграції)), адсорбційно-комплексоутворювальний. У всіх цих випадках, незалежно від механізму розділення, речовина розподіляється між двома фазами. Речовини з різними властивостями по-різному розподіляються між рухомою і нерухомою фазами. З урахуванням агрегатного стану фаз, а також техніки виконання аналізу до молекулярної хроматографії належать такі основні різновиди колонкової та

капілярної хроматографії (у дужках зазначено агрегатні стани нерухомої і рухомої фаз): • рідинна адсорбційна (тверда-рідка); • рідинно-розподільна або екстракційна (рідка-рідка); • афінна (тверда-рідка); • молекулярно-ситова або гель-хроматографія (рідка-рідка); • газоадсорбційна (тверда-газувата), • газорідинна (рідка-газувата); • площинна (планарна) на папері (рідка-рідка); • хроматографія в тонкому шарі сорбенту (тверда-рідка або рідка-рідка). Іонообмінну хроматографію поділяють на такі основні різновиди колонкової, капілярної та планарної хроматографії: • іонообмінна, іонна (фази тверда-рідка або рідка-рідка); • осадова (тверда-рідка); • адсорбційно-комплексоутворювальна (тверда-рідка). У деяких випадках розділення речовин може відбуватися за декількома одночасно діючими механізмами.

IV. За методикою проведення аналізу: 1. Проявна (елюентна) хроматографія – в безперервний потік рухомої фази, яка практично не сорбується (елюента), вноситься порція об'єкту аналізу. Елюент захоплює частину компонентів об'єкту аналізу, яка знаходиться в рівновазі між ним і нерухомою фазою, і просуває їх вздовж нерухомої фази з різними для кожного компонента швидкостями. Зона речовини, яка краще сорбується, постійно відстає від зони речовини з гіршою сорбцією, і при достатній довжині колонки суміш розділяється. На виході з колонки збирають компоненти в порядку зростання їх здатності до сорбції. Зміну концентрації речовин, що розділяються, по виходу з колонки фіксують у вигляді безперервної кривої – хроматограми. Звичайно по осі абсцис відкладають об'єм газу-носія V (елюента), що проходить через колонку, а по осі ординат – зміну концентрації компонента C , що хроматографується, після виходу його з колонки. Такий спосіб розділення використовують переважно в молекулярній рідинній та газовій хроматографії під час аналізу органічних речовин, і він дозволяє практично повністю розділити суміш на складові компоненти. Він є найбільш уживаним у високоефективній хроматографії і єдиним способом кількісного аналізу.

3. Фронтальна – крізь колонку безперервно пропускають об'єкт аналізу, який сам є рухомою фазою, і вимірюють концентрацію кожного компонента на виході з колонки. Сорбент насичується компонентами суміші з кращою здатністю до сорбції, а компонент з гіршою здатністю до сорбції рухається попереду інших вздовж шару сорбента і покидає колонку в чистому вигляді. Отже, крізь колонку спочатку проходить речовина, яка сорбується найгірше, а потім її суміш з речовиною, що сорбується краще, і т.д. Цей метод дозволяє виділити з суміші тільки одну, найменш здатну до сорбції речовину, тому для розділення речовин він малоприматний. Проте метод є ефективним для виділення чистої речовини із технічного продукту за умови її найменшої здатності до сорбції або накопичення окремих речовин із дуже розбавлених розчинів за допомогою спеціальних сорбентів. Фронтальний аналіз застосовують, зокрема, для очищення води йонообмінними адсорбентами та очищення повітря активованим вугіллям в протигазах.

3. Витіснювальна – в нерухому фазу вноситься порція об'єкту аналізу. Ця порція витискається через шар нерухомої фази потоком речовини-витіснювача, який сорбується сильніше, ніж компоненти об'єкту аналізу. Компоненти суміші рухаються попереду фронту витіснювача до виходу з колонки з однаковою швидкістю, розділившись на зони, що дотикаються між собою, у відповідності зі здатністю до сорбції. Використання цього методу ускладнюється важкістю вибору необхідної концентрації речовини-витіснювача, взаємною дифузією на межі зон, яка перешкоджає отриманню на виході з колонки достатньо чистих компонентів, і тривалістю процесу розділення. При вдалому виборі витіснювача з колонки можна витіснити тільки одну речовину, яка сорбується найгірше. Цей метод використовується в основному при визначенні мікродомішок.

V. Залежно від мети проведення хроматографічного процесу розрізняють аналітичну і препаративну хроматографію. Аналітичну хроматографію використовують для визначення якісного та кількісного складу зразка. Зазвичай для цього відбирають малу кількість зразка (до 10 мг). Часто для отримання інформації не є обов'язковим повне розділення компонентів зразка, що визначається. Можна використовувати такі форми детектування, за яких відбувається руйнування досліджуваних речовин. Після розділення компоненти суміші не потрібні, тому їх викидають або знищують. Відповідно до малих кількостей зразка в аналітичній хроматографії використовують колонки малих розмірів (малого діаметра). Препаративна хроматографія – це процес виділення речовин із суміші у чистому вигляді в лабораторних умовах або у виробничих процесах з метою їх подальшого використання. Працюють з великою кількістю зразка (понад 10 мг, може бути більше 1 кг). Оскільки речовини розділяють для подальшого використання, не можна застосовувати деструктивні способи детектування. Колонки більші, ніж в аналітичній хроматографії.

VI. За ефективністю хроматографічного розділення, розрізняють класичну та вискоефективну (під тиском) хроматографію. У випадку класичної хроматографії, тобто подібного до запропонованого М.С.Цветом варіанта, пробу вводять у колонку вручну, далі пропускають рухому фазу, яка проходить крізь сорбент під дією сили тяжіння та капілярних сил. На виході з колонки елюат збирають окремими порціями певного об'єму й

аналізують у так званому режимі off-line (фракційний метод аналізу). У разі високоефективної хроматографії колонку малого внутрішнього діаметру заповнюють дрібнодисперсним сорбентом щільно, так що рухома фаза не може рухатись вздовж колонки за атмосферного тиску. Тому для протікання як проби, так і рухомої фази потрібно прикласти тиск, тобто підключити насос. Оскільки під тиском рухома фаза просувається досить швидко, то проводити аналіз у режимі off-line недоцільно. На виході з колонки приєднують детектор, в якому безперервно вимірюється певний параметр елюату, що прямо пропорційний концентрації досліджуваного компонента. Це так званий режим in-line. На сучасному етапі розвитку хроматографічних методів класичну хроматографію більше використовують із препаративною метою. Високоефективну хроматографію застосовують для якісного і кількісного аналізу. Найширше застосування для аналізу органічних речовин дістала газова хроматографія (газоадсорбційна і газорідинно-розподільна, колонкова, проявного типу). За її допомогою виконується біля 50 % всіх хроматографічних аналізів. Поняття газової хроматографії об'єднує всі варіанти, в яких рухомою фазою є гази або речовини в паровому стані.

4.

Загальне матеріальне та навальнo-методичне забезпечення лекції:

- ✓ комп'ютерна презентація;
- ✓ ілюстративні матеріали;
- ✓ приклади розв'язування типових задач чи виконання типових завдань;
- ✓ мультимедійний проектор.

Питання для самоконтролю:

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 кожен групу електродів:

- а) електроди з твердою кристалічною мембраною та скляні електроди;
- б) електроди з рідкими мембранами, пластифіковані мембрани;
- в) ферментні електроди.

Список використаних джерел:

Основна:

1. Аналітична хімія : навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотов, О. А. Євтіфєєва, Т. В. Жукова, Л. Ю. Клименко, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова; за заг. ред. В. В. Болотова. – Х.: НФаУ, 2014. – 320 с.
2. Аналітична хімія : підручник для студентів напрямку «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ / Н. К. Федущак, Ю. І. Бідніченко, С. Ю. Крамаренко, В. О. Калібабчук [та ін.]. – Вінниця : Нова Книга, 2012. – 640 с.
3. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. – Т. 1. – 1128 с.
4. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 2. – 724 с.
5. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». – 2-е вид. – Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. – Т. 3. – 732 с.
6. Аналітична хімія : Якісний та кількісний аналіз; навчальний конспект лекцій / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, М. Ю. Голік, К. В. Динник, Т. В. Жукова, М. А. Зареченський, О. Г. Кизим, С. В. Колісник, Т. А. Костіна, О. Є. Микитенко, В. П. Мороз, І. Ю. Петухова, Ю. В. Сич, Л. Ю. Клименко; за загальною редакцією проф. Болотова В. В. – Вінниця : Нова книга, 2011. – 424 с.

Додаткова:

1. Аналітична хімія: навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свєчнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. – Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. – 480 с.
2. Кількісний аналіз. Титриметричні методи аналізу / Петренко В.В., Стрілець Л.М., Васюк С.О. та ін. –Запоріжжя, 2006. – 215 с.
3. Коваленко С.І., Васюк С.О., Портна О.О. Комплексиметрія у фармацевтичному аналізі. – Вінниця, НОВА КНИГА, 2008. – 184 с.
4. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / А.І.Габ, Д.Б. Шахнін, В.В. Малишев -Університет "Україна",2018- 396 с.
5. Хроматографічні методи аналізу : навч. посіб. / Федорченко С. В., Курта С. А. – Івано-Франківськ : Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 146 с.