

**МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ**

Полтавський державний медичний університет

Кафедра хімії

# **АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ**

*Навчальний посібник*

*для здобувачів вищої освіти*

*спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»*

Полтава – 2023

**УДК 543(075.8)**

**A64**

*Рекомендовано до видання Вченою радою  
Полтавського державного медичного університету  
(протокол № 2 від 11 жовтня 2023 р.)*

**Автори:**

***Олена ІВАЩЕНКО** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Полтавського державного медичного університету;*

***Лариса КОПАНЦЕВА** – старший викладач кафедри хімії Полтавського державного медичного університету;*

***Наталія СИЗОНЕНКО** – викладач кафедри хімії Полтавського державного медичного університету;*

***Світлана СТРИЖАК** – кандидат педагогічних наук, викладач кафедри хімії Полтавського державного медичного університету;*

***Аліна КРИВОРУЧКО** – кандидат педагогічних наук, викладач кафедри хімії Полтавського державного медичного університету;*

***Тетяна КУЗНЕЦОВА** – кандидат хімічних наук, викладач кафедри хімії Полтавського державного медичного університету.*

**Рецензенти:**

***Тамара САХНО** – доктор хімічних наук, професор кафедри біотехнології та хімії Полтавського державного аграрного університету;*

***Надія ШИЯН** – доктор педагогічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка;*

***Олександр ОМЕЛЬЧЕНКО** – кандидат медичних наук, доцент кафедри біологічної та біоорганічної хімії Полтавського державного медичного університету.*

**Аналітична хімія** : навч. посіб. [для здобувачів вищої освіти спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»]. – **A64** Полтава : ПДМУ, 2023. – 162 с.

*Навчальний посібник «Аналітична хімія» призначено для здобувачів рівня вищої освіти, які навчаються за спеціальністю 226 «Фармація, промислова фармація». У навчальному посібнику викладений матеріал з найважливіших класів органічних сполук за функціональним принципом. Закономірності органічної хімії розглядаються переважно на речовинах, що мають біологічне значення та на лікарських засобах.*

**УДК 543(075.8)**

© ПДМУ, 2023

© Авторський колектив, 2023

# ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 1

---

---

## Розділ 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

### Тема 1. Методи якісного аналізу

**Аналітична хімія** – наука про принципи, методи та способи хімічного аналізу. Під хімічним аналізом розуміють сукупність дій, які дозволяють одержати інформацію про хімічний склад об'єкту, що аналізується.

Аналітична хімія включає два основних розділи: якісний аналіз та кількісний аналіз.

Якісний аналіз вирішує питання про те, з яких компонентів складається аналізований об'єкт, а кількісний – про кількісний вміст кожного або всіх компонентів, які входять до складу об'єкту, який досліджується.

Методи аналітичної хімії можна розділити: методи пробовідбору, розкладання проб, розділення компонентів, виявлення і визначення. Методи виявлення та визначення мають багато спільного.

За характером вимірюваної властивості їх можна поділити на хімічні, фізичні та біологічні.

Незважаючи на те, що принципи цих методів різні і часто пов'язані з галузями науки, далекими від аналітичної хімії, проте під них підводиться загальний фундамент, пов'язаний з виявленням і вимірюванням вмісту речовини в аналіті. І при цьому особливого значення набувають питання метрології хімічного аналізу.

Аналітична хімія є не тільки частиною хімії, але й тісно переплітається з іншими науками, особливо з фізикою, а також із технікою. На основі принципів і закономірностей цих дисциплін аналітична хімія створює методи аналізу. З іншого боку, вона забезпечує багато інших дисциплін методами і методиками, що значною мірою зумовлює їх успіх.

Аналітична хімія має фундаментальний і прикладний аспекти.

У зв'язку з цим необхідно розрізняти аналітичну хімію (фундаментальний аспект) і аналітичну службу (прикладний

аспект). Слід враховувати, що вдосконалення аналітичної служби можливе тільки на базі досліджень.

Аналітична хімія тісно пов'язана з різними галузями хімічної науки і виробництва. Її методами користуються в сільському господарстві, геології, металургії, біохімії, медицині, фізиці тощо.

Кожна галузь господарства країни має прикладну аналітичну службу, яка займається визначенням якості сировини і продукції відповідної галузі.

У фармації такою прикладною галуззю є **фармацевтичний аналіз**. Задача його полягає у визначенні якості ліків. Фармацевтичний аналіз є одним із розділів фармацевтичної хімії. Одним із аспектів фармакогнозії є вивчення якісного та кількісного складу лікарської рослинної сировини. У технології ліків використовують поетапний контроль виробництва ліків. Прикладною гілкою фармацевтичної аналітичної служби є також хіміко-токсикологічний аналіз.

**Якісний аналіз** – це процес ідентифікації речовини, що дозволяє встановити, з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які йони, функціональні групи або молекули входять до її складу. У процесі вивчення невідомої речовини спершу виконують якісний аналіз, а потім – кількісний. Залежно від складу досліджуваної суміші розрізняють: аналіз *неорганічних* речовин, який включає визначення катіонів та аніонів; аналіз *органічних* речовин, який включає в себе *елементний* аналіз – відкриття і визначення елементів, та *функціональний* аналіз – аналіз функціональних груп, що складаються з декількох хімічних елементів і мають певні властивості; *молекулярний* аналіз – аналіз окремих хімічних сполук.

### ***Предмет та задачі якісного аналізу, методи та способи його виконання***

Головною метою якісного аналізу є відкриття в досліджуваній пробі (аналіті) окремих йонів, функціональних груп, молекул або елементів, які входять до її складу, з використанням різноманітних методів аналізу.

У хімічних методах якісного аналізу використовують характерні якісні аналітичні реакції, що супроводжуються зовнішніми проявами: утворенням у розчинах осадів певного кольору, зміною кольору розчину або сплаву, виділенням газоподібних продуктів без запаху або з певним запахом та ін.

Речовину, яку використовують для проведення якісної аналітичної реакції, називають **реагентом**.

Хімічні методи характеризуються високою селективністю, простотою виконання, надійністю, але чутливість їх невисока. У тих випадках, коли потрібна більша чутливість, використовують інструментальні методи аналізу.

Під час виконання якісного аналізу потрібна певна маса проби. У залежності від величини взятої для аналізу проби, методи поділяють на: макро-, напівмікро-, мікро- і ультрамікрометоди якісного аналізу.

У макроаналізі використовують 0,5-1,0 г речовини, або 20-50 см<sup>3</sup> розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хімічних стаканах, колбах. Осади відокремлюють фільтруванням через паперові фільтри.

У мікроаналізі використовують, як правило, від 0,010 до 0,001 г речовини і від 0,05 до 0,50 см<sup>3</sup> розчину, реакції виконують краплинним методом або мікрокристалоскопічним методом, під час використання якого про наявність досліджуваних йонів судять за кольором і формою кристалів, які утворилися, спостерігаючи їх за допомогою мікроскопа.

Напівмікроаналіз займає проміжне місце між макро- і мікрометодами. Для нього, як правило, використовують від 0,01 до 0,10 г сухої речовини або 0,5-5,0 см<sup>3</sup> розчину. Аналітичні реакції виконують за допомогою крапельниць з розчинами реагентів. Відділення твердої і рідкої фаз проводять за допомогою центрифуги. В аналітичній практиці найчастіше використовують напівмікрометод.

### ***Способи виконання аналітичних реакцій***

Аналітичні реакції виконують сухим або вологим способом. У першому випадку досліджувану пробу та аналітичний реагент беруть у твердому стані і піддають нагріванню до високої температури. До таких реакцій відносять:

– реакції забарвлення полум'я – леткі солі деяких металів на платиновій або ніхромовій дротинці вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника і спостерігають його забарвлення в характерні кольори;

– реакції утворення перлів бури (декагідрат тетраборату натрію) – невелику кількість  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  сплавляють у петлі платинового або ніхромового дроту до утворення склоподібної маси; на неї кладуть декілька крупинок досліджуваної речовини і знову вносять у полум'я газового пальника; за характерним забарвленням перлів судять про наявність відповідних йонів;

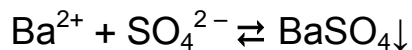
– реакції спікання з деякими сухими реагентами ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ) для одержання характерних забарвлених продуктів.

Реакції, які виконують сухим способом, носять допоміжний характер. Їх звичайно використовують у попередніх випробуваннях.

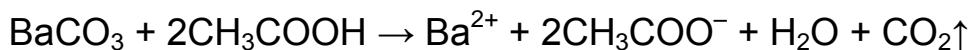
Реакції, які виконують вологим способом, є основними в якісному аналізі. Вони супроводжуються зовнішнім ефектом: зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу тощо.

Аналітичні якісні реакції між електролітами перебігають, як правило, у водних розчинах через взаємодію між йонами, тому їх записують у скороченій йонній формі за наступними правилами:

– для сильних електролітів записують тільки йони, які вступають в ефективні зіткнення, що приводять до утворення малорозчинної сполуки, слабого електроліту або газового продукту, наприклад:



– слабкі електроліти, малорозчинні і газоподібні речовини записують у молекулярній формі, наприклад:



### ***Умови виконання та чутливість аналітичних реакцій***

Під час виконання аналітичних реакцій в якісному аналізі необхідно дотримуватися таких вимог:

– створювати та підтримувати в ході реакцій певне значення рН розчину;

– створювати певну концентрацію реагуючих речовин.

Однією з важливих вимог до аналітичних реакцій є їх висока чутливість.

*Чутливістю реакції* називають найменшу концентрацію йонів, яку можна відкрити даною реакцією за певних умов її виконання.

Чутливість реакції характеризують такими параметрами:

– *граничне розведення*  $V_{lim}$  – максимальний об'єм розчину, в якому однозначно (більше ніж у 50 дослідах зі 100) виявлений 1 г даної речовини за допомогою певної аналітичної реакції (виражають в мл/г або см<sup>3</sup>/г).

– *мінімальна (гранична) концентрація* – найменша концентрація йонів або речовини, за якої дана реакція дозволяє ще відкривати їх у розчині (виражають в г/мл або г/см<sup>3</sup>):

$$C_{\min} = \frac{1}{V_{\lim}},$$

де,  $V_{\lim}$  – об'єм розчинника (см<sup>3</sup>), в якому міститься 1 г досліджуваних йонів або речовини;

– *мінімальний об'єм гранично розведеного розчину  $V_{\min}$*  – найменший об'єм досліджуваного розчину, необхідний для визначення досліджуваної речовини певною аналітичною реакцією (мл або см<sup>3</sup>);

– *відкриваний мінімум  $m$*  – найменша маса речовини, яка може бути визначена даною реакцією в мінімальному об'ємі гранично розведеного розчину. Ця величина дуже мала, її виражають у мікрограмах (мкг), тобто у мільйонних частинах грама, 1 мкг позначають грецькою буквою  $\gamma$ ;  $1 \gamma = 10^{-6}$  г.

Чутливість аналітичної реакції тим більша, чим менший відкриваний мінімум і гранична концентрація розчину, який аналізують, та чим більше граничне розведення. Між цими параметрами існує залежність:

$$V_{\lim} = \frac{1}{C_{\min}}$$

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

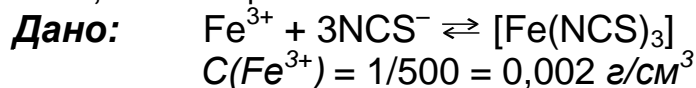
$$C_{\min} = \frac{1}{V_{\lim}} = \frac{m}{V_{\min} \cdot 10^6}.$$

Чутливість аналітичної реакції залежить від умов її виконання: рН середовища, йонної сили розчину, наявності сторонніх речовин тощо.

Для експериментального визначення чутливості реакції її багаторазово виконують, поступово зменшуючи концентрацію досліджуваної речовини, до одержання невідтворюваних результатів. Цю область концентрацій називають областю ненадійної концентрації. Концентрація, найближча до області ненадійної, але яка ще дає позитивний результат характеризує чутливість реакції.

Для підвищення чутливості реакцій збільшують концентрацію речовини у розчині, частіше випаровуванням, використовують хімічно чисті реактиви, що не містять сторонніх домішок, чи попередньо виділяють або маскують йони, що заважають.

**Приклад.** Визначити чутливість реакції на  $\text{Fe}^{3+}$ - йон за допомогою реакції з амоній тіоціанатом: для цього готують розчин у  $500 \text{ см}^3$  якого міститься  $1 \text{ г}$   $\text{Fe}^{3+}$ - йонів. Реакцію виконують краплинним методом. Встановлено, що при розведенні цього розчину у 20 разів в одній його краплині об'ємом  $0,02 \text{ см}^3$  ще можна виявити  $\text{Fe}^{3+}$ -йони.



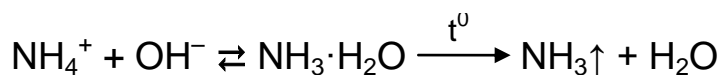
Мінімальна концентрація буде:

$n = 20$	$C_{\min} = \frac{0,002}{20} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$
$V_{\min} = 0,02 \text{ см}^3$	
$C_{\min} - ?$	$V_{\text{lim}} = \frac{1}{C_{\min}} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^3 / \text{г}$
$V_{\text{lim}} - ?$	
$m - ?$	
$m = C_{\min} \cdot V_{\min} \cdot 10^6 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3 \cdot 0,02 \text{ см}^3 \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = 2 \text{ мкг}$	

**Відповідь:**  $C_{\min} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$ ;  $V_{\text{lim}} = 1 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ ;  $m = 2 \text{ мкг}$ .

Аналітичні реакції, що використовують в якісному аналізі, поділяють на *специфічні* і *селективні*.

*Специфічною реакцією* на певні йони називають реакцію, яка дозволяє визначити ці йони в умовах досліду в присутності інших йонів без попереднього їх виділення. Наприклад, специфічною реакцією на йони  $\text{NH}_4^+$  є реакція з розчинами лугів під час нагрівання. Амоніак, що виділяється, визначають за запахом або за зміною кольору вологого червоного лакмусового паперу:



Реакцію, яка дає аналітичний ефект на обмежене число йонів, називають *неспецифічною*, або *селективною*.

Специфічних реакцій в якісному аналізі небагато, тому найчастіше використовують селективні, або несспецифічні реакції, які потребують використання спеціальних методів, що дозволяють позбавитися впливу інших речовин, присутніх у пробі. Цього досягають розділенням системи на складові частини (найчастіше осад і розчин), щоб при цьому йони, що заважають визначенню певних йонів, знаходилися в іншій фазі. Відповідно до цього розрізняють два методи якісного аналізу: *дрібний* і *систематичний*.

У *дрібному аналізі* склад речовини визначають специфічними у певних умовах реакціями, які дозволяють



відкрити досліджувані йони у присутності інших йонів. Виконання дробного аналізу проводять двома етапами: спочатку за допомогою різних реакцій усувають вплив компонентів, що заважають, а потім відкривають йони, які потрібно визначити.

*Систематичний хід аналізу* полягає у тому, що суміш йонів спочатку розділяють за допомогою так званих *групових реагентів* на декілька окремих груп. Потім у межах кожної з цих груп виявляють окремі йони характерними реакціями. *Груповий реагент* на окрему аналітичну групу специфічно реагує з йонами цієї групи і служить для розділення йонів.

Групові реагенти повинні відповідати певним вимогам:

– кількісно розділяти йони за їх аналітичними групами (залишкова концентрація в розчині не повинна перевищувати  $10^{-6}$  моль/дм<sup>3</sup>);

– надлишок групового реагенту не повинен заважати визначенню йонів, що залишаються у досліджуваній пробі;

– одержаний осад повинен розчинятися у певних реагентах для проведення подальшого аналізу.

### ***Електроліти, сильні і слабкі електроліти, стан сильних електролітів у розчинах***

Речовини за електропровідністю їх розчинів поділяють на електроліти і неелектроліти.

Речовини, розчини і розплави яких проводять електричний струм, називають *електролітами*. В розчинах вони повністю або частково розпадаються на йони. Йони забезпечують перенесення електричних зарядів і тим самим – здатність розчинів проводити електричний струм.

Ті речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм, називають *неелектролітами*. В розчині вони існують тільки у вигляді молекул.

Реакції у водних розчинах неорганічних речовин відбуваються між йонами, на які вони дисоціюють. Силу електроліту характеризують:

– *константа дисоціації* – константа рівноваги реакції дисоціації слабого електроліту у розчині. Вона залежить від природи електроліту і розчинника та температури і, на відміну, від ступеня дисоціації не залежить від концентрації електроліту у розчині;

– *ступінь дисоціації* –  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{X}{C}$$

де,  $X$  – концентрація речовини, яка продисоціювала на йони;  $C$  – початкова концентрація.

Отже, *ступінь дисоціації* електроліту це відношення числа молекул, які продисоціювали на йони, до загального числа молекул.

Ступінь дисоціації часто виражають у %, тоді написане вище рівняння помножують на 100:

$$\alpha = \frac{X}{C} \cdot 100$$

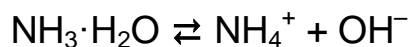
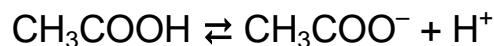
За ступенем дисоціації всі електроліти поділяють на *сильні* та *слабкі*. Максимальне значення  $\alpha = 1$  (сильні електроліти). Мінімальне значення  $\alpha = 0$  (неелектроліти). Якщо  $\alpha > 0,4$  – електроліт умовно називають сильним, якщо  $\alpha < 0,02$  – електроліт слабкий.  $0,02 < \alpha < 0,4$  – електроліти середньої сили.

Сильні електроліти, до яких відносяться практично всі солі (за рідкісним виключенням), сильні кислоти та основи:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , дисоціюють практично повністю, *наприклад*:



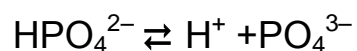
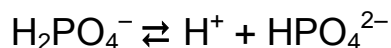
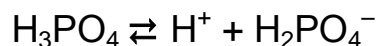
Слабкі електроліти дисоціюють лише частково, у їх розчинах встановлюється динамічна рівновага між молекулами та йонами, на які вони дисоціюють. Слабкі електроліти: слабкі кислоти, основи, деякі солі:  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CN})_3$ .

**Наприклад:**



Слабкі багатоосновні кислоти і багатокислотні основи дисоціюють поступово.

**Наприклад:**  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – як триосновна кислота дисоціює:  $\alpha_1 = 28\%$ ,  $\alpha_2 = 0,612\%$ ,  $\alpha_3 = 0,001\%$ :



Завдяки ступінчастій дисоціації сила кислоти зменшується, оскільки зменшується і ступінь дисоціації. Тому розчини

багатоосновних кислот можна розглядати як суміш декількох одноосновних кислот різної сили. Це твердження справедливе також для багатокислотних основ.

Математична залежність, що пов'язує константу дисоціації із ступенем дисоціації, називається *законом розведення Оствальда* і має такий вигляд:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Якщо ступінь дисоціації електроліту є незначним, то можна припустити, що  $1 - \alpha \approx 1$ , тоді  $K \approx \alpha^2 c$ .

На відміну від слабких електролітів, сильні електроліти, як показує досвід, не підпорядковуються закону дії мас.

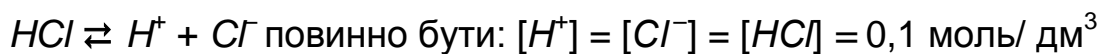
Причини непідпорядкування розчинів сильних електролітів закону дії мас були пояснені у 1923 році Дебаєм і Гюккелем у висунутій ними *теорії сильних електролітів*. Згідно з цією теорією всі сильні електроліти у водних розчинах за будь-яких концентрацій дисоціюють на йони практично повністю. Це підтверджується тим, що в їх розчинах навіть за високих концентрацій не вдається спектральними методами знайти недисоційовані молекули. X-променеве їх вивчення показало, що вже у твердому стані, коли відстань між йонами мінімальна, більшість сильних електролітів має не молекулярні, а йонні кристалічні ґратки, в кутах яких у певному порядку розташовані протилежно заряджені йони. Під час розчинення таких електролітів відбувається повна дисоціація, тому концентрація йонів у їх розчинах достатньо велика і тим більша, чим більша концентрація розчиненого електроліту.

Разом з тим, на підставі деяких властивостей розчинів сильних електролітів (електропровідності, осмотичного тиску, температури замерзання і т.і.) створюється враження про їх неповну дисоціацію. Ця суперечність пояснюється теорією Дебая і Гюккеля таким чином. У розчинах сильних електролітів концентрації йонів порівняно великі, а значить, відстані між йонами малі. Внаслідок цього між йонами починають діяти сили електростатичного притягання і відштовхування. Кожний йон оточується протилежно зарядженими йонами, що призводить до утворення навкруг нього так званої «йонної атмосфери». «Йонна атмосфера» уповільнює рух зарядженої частинки. Це призводить до невідповідності між концентрацією електроліту й електропровідністю розчину і створює враження про неповну дисоціацію сильних електролітів. Міжйонні сили не тільки знижують електропровідність, але впливають також на

осмотичний тиск, температуру замерзання і кипіння розчинів, а також на здатність йонів до хімічних взаємодій, яка визначає їх активність.

*Активністю йона* називають ефективну, уявну концентрацію, згідно з якою він бере участь у хімічних реакціях.

Наприклад, якщо активність  $H^+$  і  $Cl^-$  в 0,1 М розчині гідрогенхлориду дорівнює 0,0814, це значить, що дані йони поведуться у хімічних реакціях так, як ніби їх концентрація відповідає не 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, а 0,0814 моль/дм<sup>3</sup>, хоча за рівнянням:



Між активною і загальною концентрацією йона існує пропорційна залежність, яка виражається рівнянням:

$$a = C \cdot f,$$

де,  $f$  – коефіцієнт активності йона, який характеризує вплив міжйонних сил на здатність йона до хімічних взаємодій:

$$f = \frac{a}{C}$$

$$\text{і для розглянутого прикладу } f = \frac{0,0814}{0,1} = 0,814$$

Тобто величина  $f$  обернено пропорційна концентрації електроліту.

Це значить, що зі зменшенням концентрації останнього він збільшується і при нескінченному розбавленні стає рівним одиниці. У цьому випадку  $a = c$ . Для сильних електролітів це має місце тільки у разі сильно розбавлених розчинів з концентрацією не більше 0,0001 М, де відстань між йонами настільки велика, що взаємодія між ними практично не відбувається.

Сила міжйонної взаємодії залежить від концентрації не тільки даного електроліту, але й від концентрації йонів інших електролітів, присутніх у розчині. Тому величина  $f$  залежить від *йонної сили розчину* –  $\mu$ , яка враховує вплив усіх присутніх у розчині йонів. Поняття про йонну силу розчину ввели американські вчені Люїс та Рендал у 1912 р. Вона дорівнює напівсумі добутків концентрацій усіх присутніх у розчині йонів на квадрат заряду даного йона:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_n Z_n^2) = \frac{1}{2} \sum C Z^2,$$

де,  $C$  – концентрація даного йона,  $Z$  – заряд йона.

**Наприклад:**  $\mu$  0,01 М розчину  $KCl$ , що містить 0,01 М  $BaCl_2$  дорівнює 0,04 (як видно з наступного розрахунку):

$$[K^+] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$[Ba^{2+}] = 0,01 \text{ моль/дм}^3$$

$$[Cl^-] = 0,03 \text{ моль/дм}^3$$

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{1}{2}(0,01 \cdot 1^2 + 0,01 \cdot 2^2 + 0,03 \cdot 1^2) = \frac{1}{2}(0,01 + 0,04 + 0,03) = \\ &= \frac{1}{2}(0,08) = 0,04 \end{aligned}$$

Для розбавлених розчинів електролітів з концентрацією не більше 0,05 М Дебай і Гюккель вивели залежність величини  $f$  від  $\mu$ :

$$\lg f = -0,5Z^2 \sqrt{\mu}$$

Для більш концентрованих розчинів формула ускладнюється:

$$\lg f = -0,5Z^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

Для ще більш концентрованих розчинів ця формула ще складніша.

Таким чином, обчисливши  $\mu$  розчину, можна визначити  $f$ , а отже, і *активну концентрацію* даного електроліту.

У розчинах слабких електролітів сили міжйонної взаємодії також мають місце, хоча в дуже малому ступені. Тому у виразі величини  $K_c$  замість значень концентрацій слід вводити величини їх активностей, тобто для рівняння  $A + B = V + \Gamma$  замість концентраційної константи рівноваги  $K_c$  слід застосовувати термодинамічну константу рівноваги  $K_a$ :

$$K_a = \frac{a_{(B)} \cdot a_{(\Gamma)}}{a_{(A)} \cdot a_{(B)}}$$

$$\text{але } a = C \cdot f,$$

$$\text{тоді } K_a = \frac{c_{(B)} \cdot f_{(B)} \cdot c_{(\Gamma)} \cdot f_{(\Gamma)}}{c_{(A)} \cdot f_{(A)} \cdot c_{(B)} \cdot f_{(B)}} = \frac{c_{(B)} \cdot c_{(\Gamma)} \cdot f_{(B)} \cdot f_{(\Gamma)}}{c_{(A)} \cdot c_{(B)} \cdot f_{(A)} \cdot f_{(B)}} = K_c \frac{f_{(B)} \cdot f_{(\Gamma)}}{f_{(A)} \cdot f_{(B)}}$$

$$\text{де, } K_c = \frac{[B] \cdot [\Gamma]}{[A] \cdot [B]}, \text{ тобто у водних розчинах електролітів } K_c$$

залежить від величини йонної сили розчину.

Константи, які визначають з урахуванням активностей, називаються справжніми (термодинамічними). Ними користуються для виконання точних розрахунків. Але залежність

f від різних чинників складна і її визначення зустрічає деякі труднощі. Тому в тих випадках, коли велика точність не потрібна, в аналітичній хімії обмежуються використанням  $K_c$ .

### **Йонний добуток води**

Вода – це слабкий електроліт, який дисоціює на йони:



Відповідно до закону дії мас:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]}$$

Цей вираз можна перетворити таким чином:

$$K_c \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-],$$

де,  $K_c$  – величина постійна;  $[H_2O]$  також можна вважати, через дуже малу ступінь йонізації, практично постійною величиною. Добуток двох постійних величин  $K_c \cdot [H_2O]$  дає нову постійну величину, яка позначається  $K_w$  і називається **йонним добутком води**:

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

або більш строго:

$$K_w = a_{(H^+)} \cdot a_{(OH^-)},$$

де,  $a_{(H^+)}$ ,  $a_{(OH^-)}$  – активність йонів  $H^+$  і  $OH^-$  відповідно.

Величина  $K_w$  залежить від температури: з її підвищенням  $K_w$  збільшується, оскільки збільшується ступінь йонізації води.

**Наприклад:**

$$\text{за температури } 0^\circ\text{C } K_w = 1,3 \cdot 10^{-15}$$

$$25^\circ\text{C } K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$$

$$80^\circ\text{C } K_w = 3,4 \cdot 10^{-13}$$

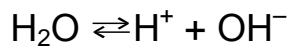
У воді, а також у будь-якому водному розчині кислоти, основи, солі добуток концентрацій  $[H^+]$  і  $[OH^-]$  є величиною постійною за даної температури. За  $25^\circ\text{C}$   $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ .

Оскільки у воді з кожної її молекули у процесі йонізації  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  утворюється по одному йону  $H^+$  і  $OH^-$ , то їх рівноважні концентрації рівні:  $[H^+] = [OH^-]$ .

З йонного добутку води, де  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  можна записати:  $[H^+]^2 = 10^{-14}$ , звідки  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Отже, у воді  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>, і середовище нейтральне.

Розрахунок концентрації йонів  $[H^+]$  у 0,001 М водному розчині *HCl*:



$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$



У 0,001 М розчині кислоти концентрація йонів  $[H^+]$  дорівнює  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, але добуток рівноважних концентрацій  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  залишається величиною постійною, тоді концентрація  $[OH^-]$  зменшується і буде дорівнювати:

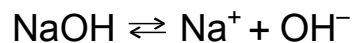
$$[OH^-] = 10^{-11} \text{ моль/дм}^3.$$

Отже, у будь-якому водному розчині кислоти  $[H^+] > [OH^-]$  – середовище розчину кисле.

Розрахунок концентрації йонів  $[H^+]$  в 0,001 М розчині *NaOH*:



$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$



У 0,001 М розчину *NaOH* концентрація йонів  $[OH^-]$  буде дорівнювати  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, але добуток рівноважних концентрацій  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$  залишається величиною постійною, тоді концентрація  $[H^+]$  зменшується і буде дорівнювати:  $[H^+] = 10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Отже, у водному розчині лугу  $[H^+] < [OH^-]$ .

Середовище водного розчину зручно характеризувати не концентрацією йонів Гідрогену, а  $pH = -\lg[H^+]$ .

*Розрахунок значень pH:*

у воді  $[H^+] = 10^{-7}$  моль·йон/дм<sup>3</sup>, тоді  $pH = -\lg[H^+] = 7$ .  
Середовище нейтральне;

у 0,001 М розчині *HCl*  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $pH = 10^{-3} = 3$ .  
Відбулася різка зміна  $pH$  розчину на 4 одиниці, що відповідає збільшенню концентрації йонів  $[H^+]$  в 10 000 разів:

$$[H^+] = \frac{10^{-3}}{10^{-7}} = 10^4 = 10000 \text{ разів, } pH < 7 \text{ – середовище кисле.}$$

У 0,001 М розчині *NaOH*  $[H^+] = 10^{-11}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $pH = -\lg 10^{-11} = 11$ .  
Відбулася різка зміна  $pH$  розчину також на 4 одиниці, що відповідає зменшенню  $[H^+]$  в  $\frac{10^{-7}}{10^{-11}} = 10^4 = 10000$  разів,  $pH > 7$  – середовище лужне.

Якщо прологарифмувати вираз  $K_w = [H^+] \cdot [OH^-]$  і змінити знаки на протилежні, одержують вираз:  $- \lg K_w = - \lg[H^+] - \lg[OH^-]$ , де:

$$\begin{aligned} - \lg K_w &= pK_w, \quad - \lg[H^+] = pH \\ - \lg[OH^-] &= pOH, \quad pK_w = pH + pOH \end{aligned}$$

Із цього рівняння можна розрахувати будь-яке з трьох значень, якщо відомі дві інші величини.

### **Вплив природи розчинника на силу електролітів**

Експериментальними дослідженнями встановлено, що багато речовин, які у водному розчині є сильними електролітами, при переході до неводних розчинників поведуться як слабкі електроліти і підкоряються закону дії мас.

Це обумовлено тим, що неводний розчинник впливає на силу взаємодії йонів  $F$  при переході з вакууму в якийсь розчинник, як це витікає із закону Кулона:

$$F = \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r^2},$$

де,  $q_1$ , та  $q_2$  – заряди йонів;  $\epsilon$  – діелектрична проникність, яка показує, у скільки разів сили електричної взаємодії йонів у даному середовищі менші, ніж у вакуумі;  $r$  – відстань між йонами.

Таким чином, величина  $F$  тим менша, чим більша  $\epsilon$  розчинника, і навпаки.

Діелектрична проникність ( $\epsilon$ ) води – величина велика (81), тому величина  $F$  – мала і відбувається повна дисоціація речовини, що має йонні кристалічні ґратки. Чим менша  $\epsilon$ , тим більша  $F$  і менший ступінь дисоціації. Так, згідно з правилом Нернста-Томпсона: чим вища  $\epsilon$  розчинника, тим більша його дисоціуюча здатність.

**Наприклад:**  $NH_4Cl$  у воді ( $\epsilon = 81$ ) дисоціює повністю, а у бензені ( $\epsilon = 2,3$ ) поводить себе як слабкий електроліт. Це свідчить про відносність розподілу електролітів на сильні і слабкі. Одна і та ж речовина залежно від розчинника може бути віднесена до сильних і слабких електролітів.

У деяких випадках змінюється не тільки сила електроліту, але і його кислотно-основні функції. Так,  $HNO_3$ , будучи сильною кислотою у водних розчинах, у середовищі безводної  $H_2SO_4$  стає основою. Подібні факти пояснює протолітична теорія кислот і основ Бренстеда-Лоурі.



Отже:

1. Залежно від розчинника одна і та ж речовина може бути сильним і слабким електролітом.
2. Розподіл електролітів на сильні і слабкі вказує тільки на стан речовин у даному розчиннику, а не на їх приналежність до певних класів.
3. Розчинник може змінювати функції кислот і основ.

## Тема 2. Аналіз катіонів

### Якісний аналіз катіонів.

#### Класифікація йонів на аналітичні групи

Якісний аналіз неорганічних сполук дозволяє встановити склад як індивідуальних неорганічних сполук, так і їх сумішей.

Більшість неорганічних сполук є електролітами і у водних розчинах знаходяться у вигляді йонів. У зв'язку з цим якісний аналіз неорганічних сполук поділяють на аналіз катіонів і аніонів. У більшості випадків при аналізі катіонів присутність одних йонів заважає визначенню інших, тому що специфічних реакцій на окремі йони мало. У зв'язку з цим виявлення йонів найчастіше проводять за допомогою систематичного ходу аналізу.

При проведенні систематичного аналізу студентам слід знати найбільш поширені схеми класифікацій катіонів на групи (угруповання). Існує декілька класифікацій катіонів: сірководневий, аміачно-фосфатний, кислотно-основний тощо.

Історично першою була сірководнева, запропонована в 1871 році російським вченим М. О. Меншуткіним. В основі поділу катіонів на аналітичні групи у цій класифікації лежить різна розчинність сульфідів катіонів у залежності від рН середовища (табл. 2.1). Головним недоліком є застосування високотоксичного сірководню. У зв'язку з цим, останнім часом частіше застосовують аміачно-фосфатну, основу на різній розчинності фосфатів катіонів (табл. 2.2), і кислотно-основну, оснований на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених цими катіонами і сильними кислотами (табл. 2.3).

Таблиця 2.1

#### Сульфідна (сірководнева) класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції та їх властивості
I	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Mg}^{2+}$	Відсутній	Відсутній
II	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , ( $\text{Pb}^{2+}$ )	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (у присутності $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $\text{NH}_4\text{Cl}$ )	Осади ( $\text{CaCO}_3$ , $\text{SrCO}_3$ , $\text{BaCO}_3$ розчиняються в кислотах, але нерозчинні в лугах і водному розчині $\text{NH}_3$ )

Продовження табл. 2.1

III	Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S (у присутності NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O +NH <sub>4</sub> Cl)	Осади (ZnS, MnS, NiS, CoS, FeS, Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> , Cr(OH) <sub>3</sub> розчиняються в кислотах
IV	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , As <sup>3+</sup>	H <sub>2</sub> S (у присутності HCl)	Осади (CuS, CdS, HgS, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS, SnS <sub>2</sub> , As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ) не розчиняються в кислотах. Сульфіді Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , SnS <sub>2</sub> , As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> розчиняються в амоній полісульфіді (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>x</sub>
V	Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HCl	Осади (AgCl, PbCl <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) не розчиняються в розведених кислотах.

Таблиця 2.2

Аміачно-фосфатна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Відсутній	Відсутні
II	Li <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (у присутності NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O)	Осади розчиняються в ацетатній кислоті (крім AlPO <sub>4</sub> , CrPO <sub>4</sub> , FePO <sub>4</sub> , BiPO <sub>4</sub> )
III	Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> ,	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (у присутності NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O)	В надлишку NH <sub>3</sub> осади фосфатів розчиняються з утворенням комплексних йонів [Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> , [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> , [Hg(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>
IV	Sb <sup>3+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sn <sup>4+</sup> , As <sup>3+</sup>	HNO <sub>3</sub> (при кип'ятінні)	Утворюються осади H <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> SbO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>
V	Ag <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	HCl	Осади (AgCl, PbCl <sub>2</sub> , Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) не розчиняються в розведених кислотах

## Кисотно-основна класифікація катіонів на групи

Номер групи	Катіони	Груповий реагент	Продукти реакції, їх властивості
I	$\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{NH}_4^+$	Відсутній	Відсутні
II	$\text{Ag}^+$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Hg}_2^{2+}$	HCl	Осади ( $\text{AgCl}$ , $\text{PbCl}_2$ , $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) не розчиняються в розведених кислотах
III	$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$ , $\text{Ba}^{2+}$ , ( $\text{Pb}^{2+}$ )	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Осади ( $\text{CaSO}_4$ , $\text{SrSO}_4$ , $\text{BaSO}_4$ ) не розчиняються в кислотах, лугах, розчині $\text{NH}_3$
IV	$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{As}^{3+}$	NaOH	В надлишку лугу осади гідроксидів розчиняються з утворенням іонів $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ , $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ , $\text{SnO}_2^{2-}$ , $\text{SnO}_3^{2-}$ , $\text{AsO}_3^{3-}$ , $\text{AsO}_4^{3-}$
V	$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$	NaOH	Осади $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , $\text{Sb}(\text{OH})_3$ не розчиняються в надлишку лугу та $\text{NH}_3$
VI	$\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	В надлишку $\text{NH}_3$ осади гідроксидів розчиняються з утворенням іонів $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

**Характеристика груп катіонів.  
Дія групових реагентів**

**Катіони першої аналітичної групи ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ )**

*Загальна характеристика групи.* До I аналітичної групи відносять катіони лужних металів та катіон  $\text{NH}_4^+$ . Будова електронних оболонок  $\text{K}^+$  та  $\text{Na}^+$  подібна та схожа на будову електронних оболонок атомів інертних газів Ar та He відповідно. Поляризаційні властивості цих катіонів малі, тому що вони мають великі радіуси. Усі катіони цієї аналітичної групи утворюють сполуки з йонним типом хімічного зв'язку та більшість з них добре розчиняється у воді. Тому катіони I аналітичної групи не мають групового реагенту.

Усі названі катіони безбарвні, тому їх солі забарвлені лише тоді, коли в їх складі присутній кольоровий аніон, зокрема забарвлені:

- хромати – жовті;
- дихромати – оранжеві;
- манганати – зелені;
- перманганати – малиново-червоні;
- йодиди та броміди – жовті.

Усі катіони I групи, окрім  $\text{NH}_4^+$ , стійкі як до дії окисників, так і відновників, тому при їх визначенні окисно-відновні реакції практично не застосовуються. Катіони амонію можуть окиснюватись, наприклад хлором, гіпохлоритами, царською горілкою, що іноді використовують в аналізі.

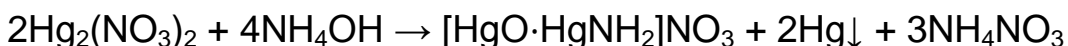
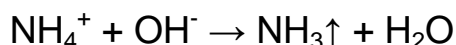
Сполуки лужних металів та аміаку використовуються в медицині як лікарські препарати. Солі літію –  $\text{LiCl}$  та  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  використовують для лікування психічних захворювань, подагри та сечокам'яної хвороби, солі натрію – для приготування фізіологічних розчинів ( $\text{NaCl}$ ), як проносні засоби ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), при підвищенні кислотності шлункового соку ( $\text{NaHCO}_3$ ). Більшість препаратів органічних кислот використовують у вигляді натрієвих солей (саліцилати, глюконат, бензоат та ін.). Солі калію ( $\text{KCl}$ ) є регуляторами діяльності серця,  $\text{KBr}$  володіє заспокійливими властивостями,  $\text{KI}$  регулює функцію щитовидної залози. Нашатирний спирт – розчин аміаку – використовують при втраті свідомості,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – як діуретичний засіб.

#### *Важливі реакції виявлення катіонів I групи*

#### **Реакції йонів $\text{NH}_4^+$**

*NaOH (KOH) – натрій чи калій гідроксид (фармакопейна).*

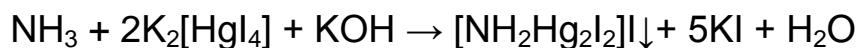
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі амонію ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), додають 5-6 краплин розчину їдкого натру. Над пробіркою зверху тримають змочений водою лакмусовий папірець або змочену розчином димеркурію нітрату смужку фільтрувального паперу і нагрівають пробірку. Спостерігають посиніння лакмусового папірця або почорніння фільтрувального паперу:



*$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  – тетраїодомеркурат (II) калію (реактив Неслера).*

У пробірку поміщають 1-3 краплини розчину солі амонію ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), додають 2-3 краплі реактиву Неслера. Фіксують появу червоно-бурого осаду йодиду дийодиддимеркурамонію

[NH<sub>2</sub>Hg<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]I. Реакцію можна проводити на фільтрувальному папері.

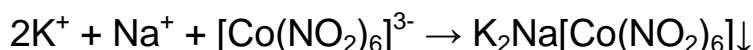
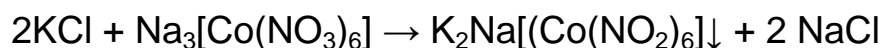


Дана реакція є чутливою (0,25 мкг), тому її використовують, зокрема, для контролю міри видалення аміаку із реакційної суміші. Проведенню реакції заважають Hg<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>.

### **Реакції йонів K<sup>+</sup>**

Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] – Натрій гексанітрокобальтат (III) (фармакопейна).

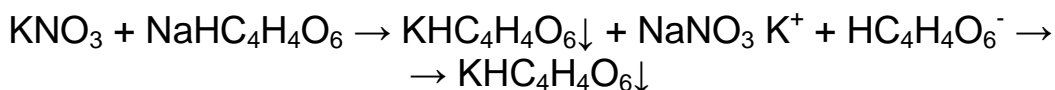
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі калію (KCl), додають кілька краплин розчину Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]. Спостерігають утворення кристалічного осаду жовтого кольору:



Дана реакція використовується для дробного визначення K<sup>+</sup> після видалення мішаючих іонів дією NaOH чи Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (осадження у формі гідроксидів чи карбонатів).

NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> – Натрій гідрогентартрат (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-6 краплин розчину солі калію (KCl), додають таку ж кількість розчину NaHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> (чи винну кислоту в присутності ацетату натрія). Пробірку охолоджують, протирають внутрішні стінки скляною паличкою і спостерігають утворення білого кристалічного осаду:



Проведенню реакції заважають NH<sub>4</sub><sup>+</sup> та катіони другої аналітичної групи та d-елементи, тому попередньо їх відділяють. Чутливість реакції становить 50 мкг.

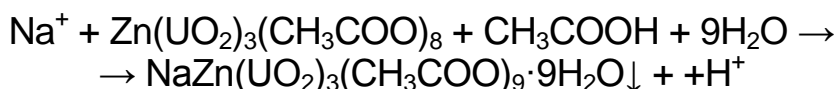
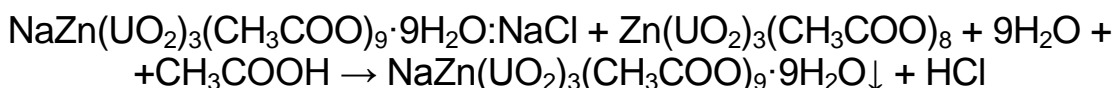
Забарвлення полум'я (фармакопейна).

Кілька кристалів солі калію вносять в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу фіолетового відтінку). У присутності солей натрію фіолетовий відтінок полум'я маскується жовтим кольором, тому полум'я розглядають через синє скло (світлофільтр).

### Реакції йонів Na<sup>+</sup>

Zn(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>8</sub> – цинку-триуранілу октаацетат (фармакопейна).

На предметне скло помішають 1 краплину розчину солі натрію (NaNO<sub>3</sub>) і поряд – 1 краплину розчину Zn(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>8</sub>. Обережно змішують краплини скляною паличкою із загостреним кінцем і через 2-3 хвилини розглядають під мікроскопом форму утворених зелено-жовтих кристалів:



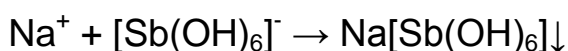
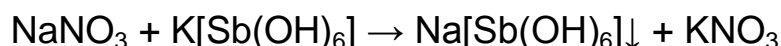
Осад флуоресценує і в УФ-світлі має жовто-зелений колір.

Забарвлення полум'я (фармакопейна).

Кілька кристалів солі натрію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (появу жовтого відтінку) полум'я.

KSb(OH)<sub>6</sub> – Калій гексагідроксостибат (V).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі натрію (NaNO<sub>3</sub>) і 2-3 краплини розчину KSb(OH)<sub>6</sub>. Для прискорення реакції суміш охолоджують (можна під струменем води) і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою. Спостерігають випадання білого дрібнокристалічного (**не аморфного!**) осаду NaSb(OH)<sub>6</sub>:

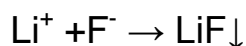


Відкриваємий мінімум – 0,8 мкг. Проведенню реакції заважають NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>. Реакція більш чутливіша по відношенню до Na<sup>+</sup>, ніж до Li<sup>+</sup> і Mg<sup>2+</sup> (50 мкг).

### Реакції йонів Li<sup>+</sup>

NH<sub>4</sub>F – Амоній фторид.

У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину солі LiCl, 1 краплю концентрованого розчину NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O і 3-4 краплі розчину NH<sub>4</sub>F. Спостерігають виділення білого осаду LiF:



Чутливість реакції складає 50 мкг. Проведенню реакції заважають Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, утворюючи осади фторидів.

### NaHPO<sub>4</sub> – Натрій гідрогенфосфат.

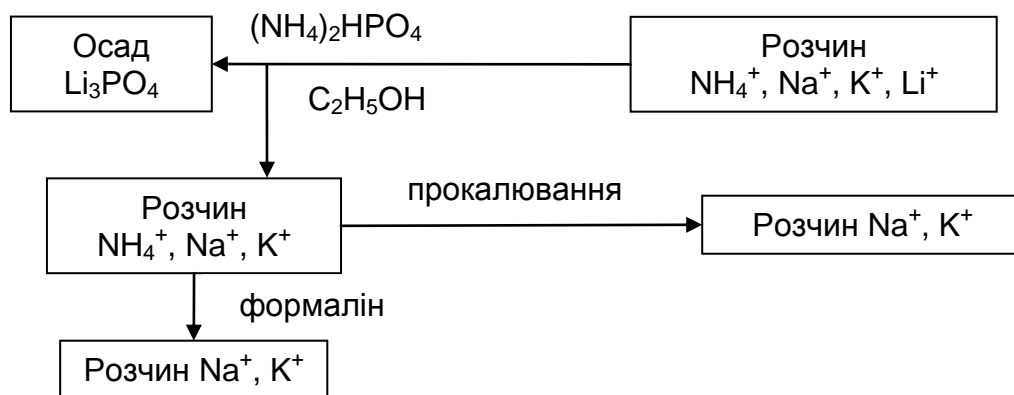
Натрій гідроген фосфат у нейтральному або слабо кислому розчині утворює з йонами Літію білий осад літію фосфату:



Літію фосфат легко розчинний у розчинах кислот, не розчинний у спирті і розчинний у солях амонію. Йони Калію та Натрію цій реакції не заважають.

### Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі літію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору через синє скло.



**Рис. 2.1.** Схема систематичного аналізу суміші катіонів 1 аналітичної групи

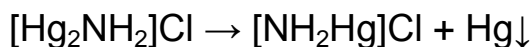
### **Катіони другої аналітичної групи (Pb<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>)**

До II аналітичної групи катіонів відносяться Ag<sup>+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>. Груповим реактивом є розчин HCl, з яким названі катіони утворюють білі осад хлоридів AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(коломель) і PbCl<sub>2</sub>. Хлориди катіонів 2 групи характеризуються різною розчинністю у воді (11; 0,002; 0,0002 г/л відповідно для PbCl<sub>2</sub>, AgCl, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); при нагріванні до 100<sup>0</sup>С розчинність плюмбуму хлориду зростає в 3 рази, а розчинність інших солей залишається практично незмінною. Цю властивість можна використати для відділення катіонів Pb<sup>2+</sup>.

Хлорид аргентуму легко розчиняється навіть у розведеному розчині амоніаку на відміну від димеркурію дихлориду Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, який під дією амоніаку розкладається з утворенням малорозчинних меркурію амід хлорид [Hg<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]Cl



(білого кольору) та металічної ртуті (чорного кольору). Це дозволяє відокремити аргентум і меркурій та ідентифікувати їх.



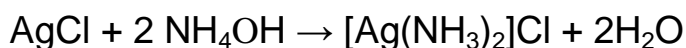
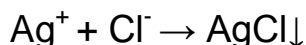
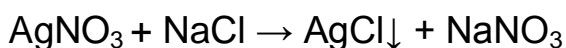
Сполуки аргентуму (протаргол, коларгол) використовують як антисептичні зв'язуючі засоби,  $\text{AgNO}_3$  володіє припікаючими властивостями.  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  – активний антисептик та протизапальний засіб; сполуки  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  та  $\text{PbO}$  використовують як протизапальні та дезінфікуючі засоби.

### *Важливі реакції виявлення катіонів II групи*

#### **Реакції іонів $\text{Ag}^+$**

Хлоридна кислота чи розчинні хлориди –  $\text{HCl}$ , ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ).

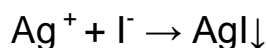
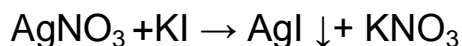
У 4 пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину солі  $\text{Ag}^+$  і стільки ж 3М розчину  $\text{HCl}$ . Визначають розчинність отриманого осаду  $\text{AgCl}$  у  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  і концентрованому розчині амоніаку  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Одну пробірку з осадом залишають, спостерігаючи розклад осаду під дією світла.  $\text{AgCl}$  у розведених кислотах не розчиняється, проте легко розчиняється в розчинах амоній карбонату, калій ціаніду, натрій тіосульфату з утворенням комплексних йонів. Якщо до утвореного аміачного розчину долити кислоти, то знову випадає осад  $\text{AgCl}$ .



Калій йодид або Калій бромід –  $\text{KI}$  або  $\text{KBr}$ .

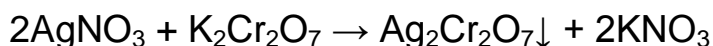
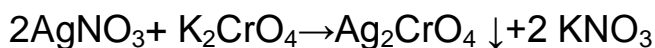
У пробірку помішають 3-4 краплі розчину солі  $\text{AgNO}_3$  і 2-3 краплі розчину  $\text{KI}$  або  $\text{KBr}$ .

Спостерігають випадання жовтого осаду  $\text{AgI}$  або блідо-жовтого  $\text{AgBr}$ .



Калій хромат –  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  або Калій дихромат –  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

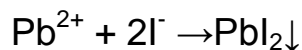
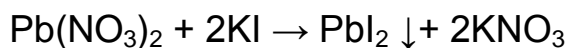
У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі  $\text{AgNO}_3$  і 2-3 краплі розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  або  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Спостерігають утворення відповідно цегляно-червоного осаду  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  або темно-червоного  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .



## Реакції іонів Pb<sup>2+</sup>

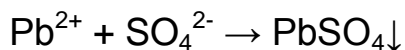
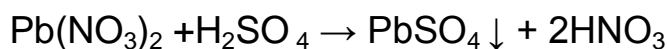
### Калій йодид – KI.

У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі Pb<sup>2+</sup> додають стільки ж крапель 2М розчину KI. Спостерігають утворення жовтого осаду PbI<sub>2</sub>. Одержаний осад ділять на дві частини. До однієї частини доливають невелику кількість води, 2М розчину оцтової кислоти і нагрівають до повного розчинення осаду. Безбарвний гарячий розчин PbI<sub>2</sub> різко охолоджують в струмені води. При цьому виділяється осад PbI<sub>2</sub> у вигляді блискучих золотисто-жовтих кристалів. Ця реакція відома під назвою «золотого дощу». До другої частини осаду PbI<sub>2</sub> додають надлишок KI. Осад PbI<sub>2</sub> розчиняється, утворюючи розчинну комплексну сполуку.



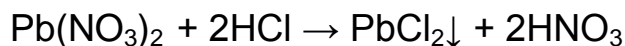
### Сульфатна кислота – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та розчинні сульфати лужних металів.

У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину Pb<sup>2+</sup> і додають стільки ж крапель 2М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Спостерігають утворення осаду PbSO<sub>4</sub>, який не розчиняється в розведеній HCl і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



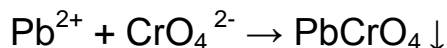
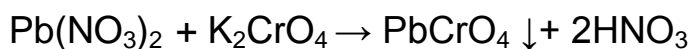
### Хлоридна кислота – HCl та розчинні хлориди (NaCl, KCl).

У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі Pb<sup>2+</sup>, додають стільки ж крапель 2М розчину NaCl. Спостерігають утворення білого осаду PbCl<sub>2</sub>, який погано розчиняється в холодній воді і добре – в гарячій.



### Калій хромат – K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

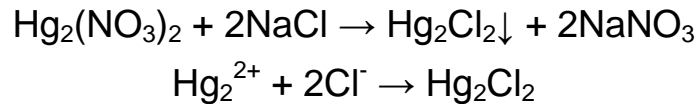
У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину Pb<sup>2+</sup> і додають стільки ж крапель розчину K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Спостерігають утворення жовтого осаду PbCrO<sub>4</sub>, який добре розчиняється в лугах (з утворенням плюмбітів), погано – в розведеній нітратній кислоті. Виявленню іонів Pb<sup>2+</sup> заважають йони Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>.



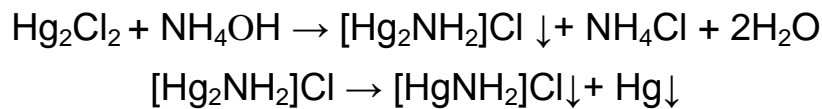
## Реакції йонів $\text{Hg}_2^{2+}$

$\text{HCl}$  – хлоридна кислота чи розчинні хлориди ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ).

У чотири пробірки поміщають по 3-4 краплі розчину солі  $\text{Hg}_2[\text{NO}_3]_2$  і стільки ж розчину 2М  $\text{HCl}$ . Визначають розчинність отриманого осаду  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  у  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  і концентрованому розчині  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

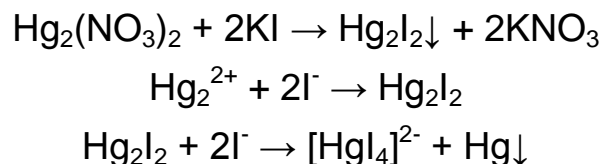


Меркурій хлорид у розведених кислотах не розчиняється, зате специфічно розчиняється в розчинах амоній гідроксиду з утворенням осаду димеркурію амід хлориду, який розкладається на малорозчинний меркурій амід хлорид білого кольору і металеву ртуть чорного кольору. Цю властивість використовують для дробного відкриття йонів  $[\text{Hg}_2]^{2+}$ :



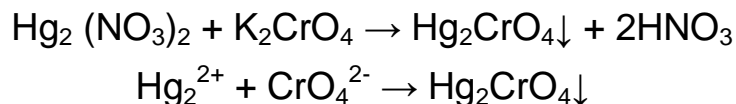
$\text{KI}$  – Калій йодид.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі меркурію (I), додають одну краплю 2М розчину  $\text{KI}$ . Спостерігають утворення зеленого осаду  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , який розчиняється в надлишку  $\text{KI}$  з утворенням розчинної комплексної сполуки  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  та виділенням чорного осаду  $\text{Hg}$ :



$\text{K}_2\text{CrO}_4$  – дикалій хромат.

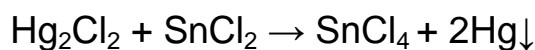
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі меркурію (I), додають 1-2 краплі розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Спостерігають утворення осаду  $\text{Hg}_2\text{CrO}_4$  цегляно-червоного кольору:



Виявленню йонів  $\text{Hg}_2^{2+}$  заважають йони  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ .

$\text{SnCl}_2$  – олова (II) хлорид

У пробірку поміщають 2-3 краплини розчину солі меркурію (I), додають 3-4 краплі розчину  $\text{SnCl}_2$ . Спостерігають утворення осаду  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , який швидко змінює свій колір внаслідок утворення осаду чорного кольору металеві ртуті:



Реакції заважають йони  $\text{Hg}^{2+}$ .

Металева мідь.

На мідну пластинку наносять 1-2 краплі розчину солі ртуті (I) і краплю розчину  $\text{HNO}_3$ . Через 2-3 хвилини пластинку протирають фільтрувальним папером і фіксують колір плями на мідній пластинці. **(Дослід виконується у витяжній шафі!)**:

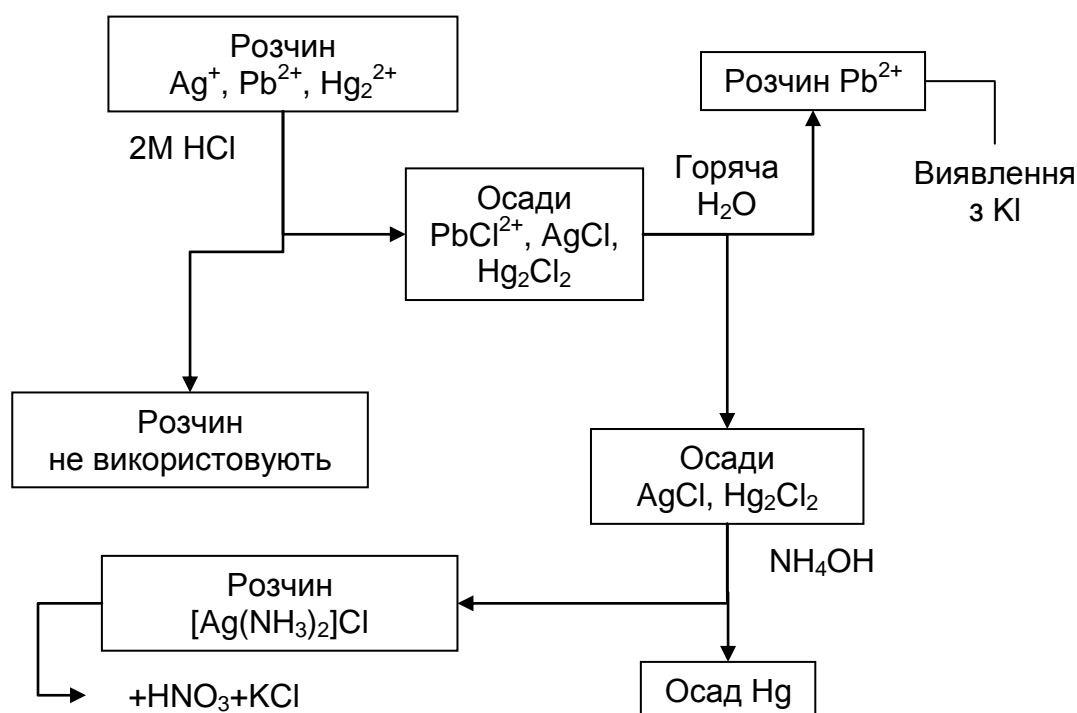
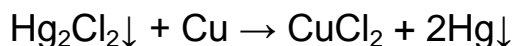


Рис. 2.2. Схема аналізу катіонів 2 аналітичної групи

Катіони третьої аналітичної групи ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ )

До III аналітичної групи катіонів відносяться  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Груповим реактивом є 2Н розчин сульфатної кислоти, який з названими йонами утворює білі кристалічні осаді.  $\text{Ca}^{2+}$ , щоправда, як видно з таблиці, осаджується неповністю, завдяки помітній розчинності  $\text{CaSO}_4$ . ДР – добуток розчинності

Катіони	ДР $\text{MeSO}_4$	ДР $\text{MeCO}_3$	ДР $\text{MeCrO}_4$	ДР $\text{MeC}_2\text{O}_4$
$\text{Ca}^{2+}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$
$\text{Sr}^{2+}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{Ba}^{2+}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$

Цей факт повинен бути врахований в процесі аналізу.

Карбонати лужних металів або амонію осаджують з нейтральних розчинів катіони  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  у вигляді білих аморфних осадів – карбонатів, які добре розчиняються у сильних мінеральних кислотах та в ацетатній кислоті. Амоній оксалат  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  утворює з катіонами третьої групи дрібнокристалічні осади білого кольору – оксалати, розчинність яких збільшується у напрямку  $\text{CaC}_2\text{O}_4 - \text{SrC}_2\text{O}_4 - \text{BaC}_2\text{O}_4$ . Хромати лужних металів або амонію з катіонами  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  утворюють малорозчинні хромати, які розчинні у хлоридній кислоті. Барій хромат нерозчинний в ацетатній кислоті. Гідроксиди Калію і Натрію при взаємодії з солями  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  утворюють білі осади, розчинність яких у напрямку  $\text{Ba}(\text{OH})_2 - \text{Sr}(\text{OH})_2 - \text{Ca}(\text{OH})_2$  зменшується.

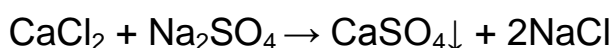
Ці катіони стійкі до дії окисників і відновників, є поганими комплексоутворювачами. Тому відповідні реакції при розділенні і визначенні катіонів майже не застосовуються.

#### *Важливі реакції виявлення катіонів III групи*

##### **Реакції йонів $\text{Ca}^{2+}$**

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна кислота чи розчинні сульфати ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (фармакопейна).

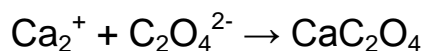
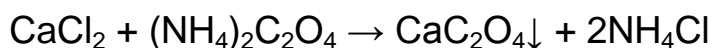
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі кальцію. Додають 2-3 краплі 2 М розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та 3-4 краплі розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Спостерігають утворення осаду  $\text{CaSO}_4$ . Реакцію можна провести мікроскопічним способом, спостерігаючи під мікроскопом утворення кристалів гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , які мають форму голок:



Для збільшення повноти осадження до реакційної суміші додають рівну кількість етилового спирту.

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  – Амоній оксалат (фармакопейна).

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі  $\text{CaCl}_2$ , додають стільки ж краплин розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Спостерігають утворення білого кристалічного осаду кальцію оксалату:



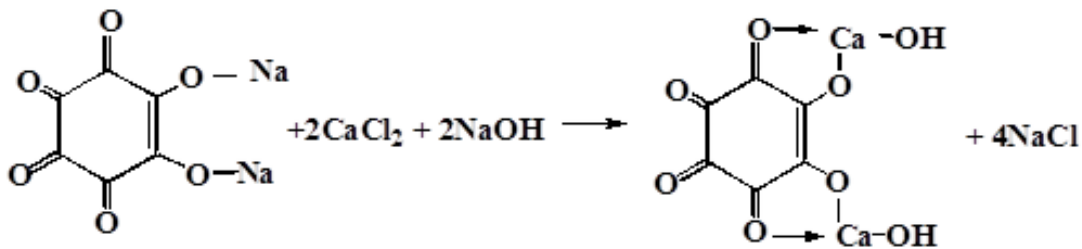
Проведенню реакції заважають  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  та сильні окисники (типу  $\text{KMnO}_4$ ).

Забарвлення полум'я (фармакопейна).

Кілька кристалів солі кальцію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява цегляно-червоного кольору).

$C_6O_6Na_2$  – Натрій родизонат.

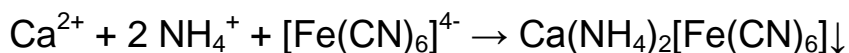
У пробірку поміщають 3-4 краплі розчину солі  $CaCl_2$ , додають декілька крапель  $NaOH$  і стільки ж краплі розчину натрію родизонату. Спостерігають утворення фіалкового осаду кальцію родизонату:



Чутливість реакції 1 мкг. Даною реакцією  $Ca^{2+}$  може бути визначено у присутності  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , які не вступають в реакцію з натрієм родизонатом в кислому середовищі.

$K_4[Fe(CN)_6]$  – Калій гексаціаноферат (II).

Калію гексаціаноферат (II) осаджує в присутності амоній гідроксиду та  $NH_4Cl$  з концентрованих розчинів або в присутності етилового спирту білий осад кальцій-амоній гексаціаноферату (II):

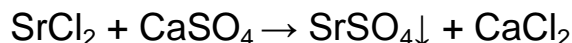


Реакцію проводять при кип'ятінні. Чутливість реакції складає 25 мкг.

**Реакції йонів  $Sr^{2+}$**

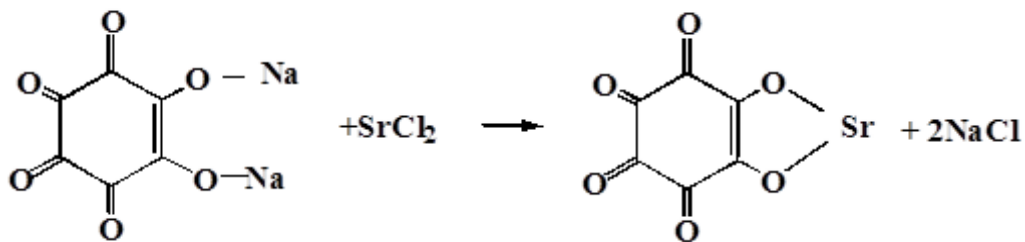
$CaSO_4$  – Кальцій сульфат.

До 4-5 краплі розчину солі стронцію додають стільки ж насиченого розчину  $CaSO_4$ . Спостерігають утворення білого кристалічного осаду:



$C_6O_6Na_2$  – Натрій родизонат.

На фільтрувальний папір наносять 1 краплю солі стронцію й краплю розчину натрію родизонату. З'являється червоно-буре забарвлення стронцію родизонату, яке зникає при додаванні 1 краплі 2 М розчину  $HCl$ :



Чутливість реакції складає 7 мкг.

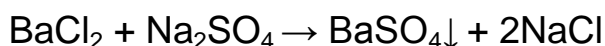
Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі стронцію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки і фіксують зміну кольору (поява карміново-червоного кольору).

**Реакції йонів  $\text{Ba}^{2+}$**

$\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна кислота чи розчинні сульфати (фармакопейна).

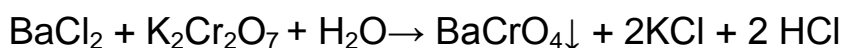
До 4-5 краплин розчину солі барію додають 1 краплю розчину  $\text{KMnO}_4$ , 4-5 краплин розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і прибавляють  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{HCl}$  до знебарвлення розчину над осадом. Фіксують зміну кольору та характер осаду:



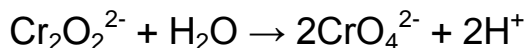
Чутливість реакції складає 5 мкг.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – Калій дихромат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і 3-4 краплі розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Спостерігають утворення жовтого осаду барію хромату, нерозчинного в ацетатній кислоті:



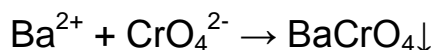
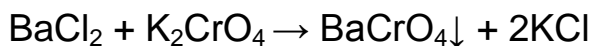
Утворення осаду  $\text{BaCrO}_4$  пояснюється існуванням рівноваги між дихромат- та хромат-іонами:



Реакція з  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в присутності ацетатної кислоти специфічна для  $\text{Ba}^{2+}$  і дозволяє визначати  $\text{Ba}^{2+}$  у присутності  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ .

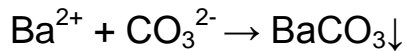
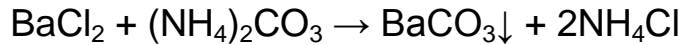
$\text{K}_2\text{CrO}_4$  – Калій хромат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину  $\text{CH}_3\text{COONa}$  і 3-4 краплі розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Спостерігають утворення жовтого осаду барій хромату.



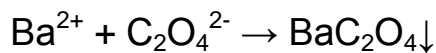
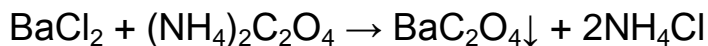
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  – Амоній (натрій) карбонат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . З нейтральних або лужних розчинів солей барію випадає білий аморфний осад барій карбонату:



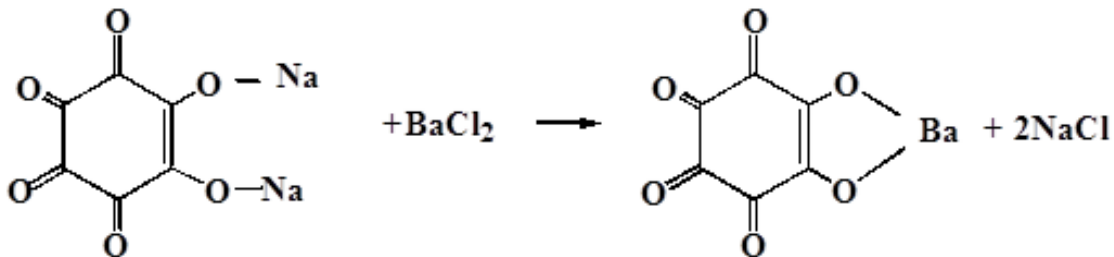
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  – Амоній оксалат.

До 4-5 краплин розчину солі барію додають 3-4 краплини розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Спостерігають випадання білого аморфного осаду барію оксалату:

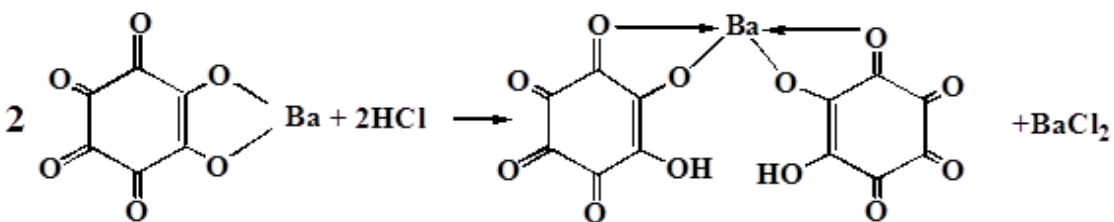


$\text{C}_6\text{O}_6\text{Na}_2$  – Натрій родизонат.

На фільтрувальний папір наносять 1 краплю солі барію й краплю розчину натрій родизонату. З'являється червоно-буре забарвлення барій родизонату:



При додаванні краплі  $\text{HCl}$  пляма червоніє внаслідок переходу родизонату барію в гідрородизонат барію:



Чутливість реакції складає 0,25 мкг.

Забарвлення полум'я.

Кілька кристалів солі барію вносять за допомогою платинової дротини в аналітичну частину полум'я спиртівки. Леткі солі барію забарвлюють безбарвне полум'я в жовто-зелений колір.



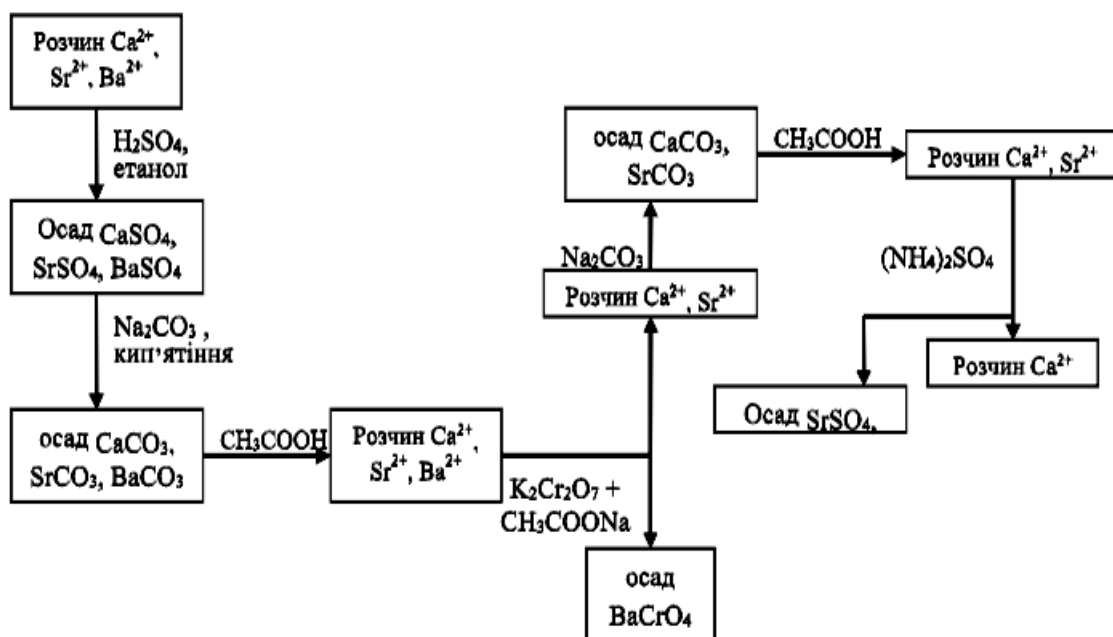


Рис. 2.3. Схема аналізу суміші катіонів 3 аналітичної групи

### Катіони четвертої аналітичної групи (Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, As<sup>3+</sup>)

До четвертої аналітичної групи відносять катіони, здатні утворювати амфотерні гідроксиди. Для виявлення і розділення катіонів цієї групи широко використовують реакції утворення і розчинення осадів, одержання комплексних сполук, окиснення та відновлення.

Взаємодія катіонів четвертої аналітичної групи з надлишком луку (NaOH чи KOH) є груповими реакціями. Катіони 4 групи з розчинів осаджують натрій гідроксидом, осад розчиняється у надлишку реактиву. При дії NaOH утворюються осад гідрооксидів катіонів 4 групи: зелений Cr(OH)<sub>3</sub>, білі Al(OH)<sub>3</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, Sn(OH)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>], які мають амфотерні властивості та розчиняються в надлишку NaOH, утворюючи солі відповідних кислот: NaAlO<sub>2</sub>, NaCrO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>6</sub>].

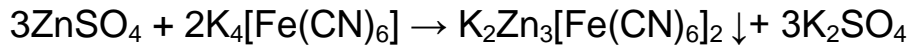
Лікарськими препаратами є наступні солі: ZnSO<sub>4</sub> (використовується в розчинах як антисептичний засіб), ZnO (володіє висушуючими та дезінфікуючими властивостями), Al(OH)<sub>3</sub> (застосовують при підвищенні кислотності шлункового соку), KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (застосовують під час запальних захворювань слизових оболонок та шкіри).

## Важливі реакції виявлення катіонів IV групи

### Реакції йонів $Zn^{2+}$

$K_4[Fe(CN)_6]$  – калій гексаціаноферат(II) (фармакопейна).

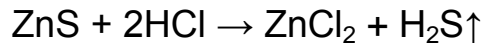
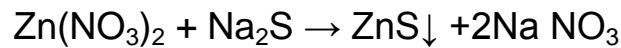
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають стільки ж краплин розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Спостерігають утворення білого осаду  $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ :



Дана реакція дозволяє відрізнити  $Zn^{2+}$  від  $Al^{3+}$ .

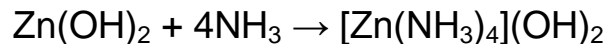
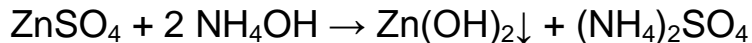
Натрій сульфід (фармакопейна).

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі цинку, додають стільки ж краплин розчину сульфиду натрію. Спостерігають утворення білого кристалічного осаду  $ZnS$ :



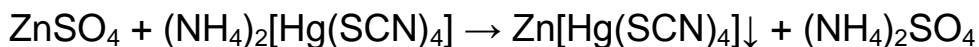
$NH_3 \cdot H_2O$  – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі цинку, додають 5-6 краплин розчину  $NH_4OH$ . Спостерігають утворення білого осаду цинк гідроксиду, який розчиняється в надлишку амоніаку з утворенням комплексної сполуки:

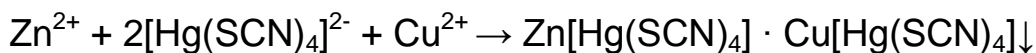


$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  – амоній тетраціанатомеркурят (II).

У пробірку поміщають 4-5 крапель розчину солі цинку, додають 2-3 краплі розчину солі  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  і спостерігають утворення білого осаду:

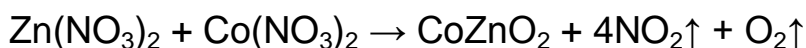


Реакції заважають йони  $Co^{2+}$  та  $Cu^{2+}$ . В присутності  $Cu^{2+}$  в кислому середовищі утворюється осад оливково-зеленого кольору, а присутності  $Co^{2+}$  – темно-синього.



Кобальт нітрат (утворення «зелені Рінмана»).

Після спалювання клаптика фільтрувального паперу змоченого розчином солі цинку та кобальту нітрату одержується зола, забарвлена в зелений колір цинкатою кобальта («зелені Рінмана»):

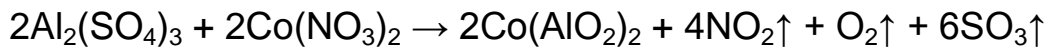


## Реакції йонів $Al^{3+}$

### Кобальт нітрат (фармакопейна).

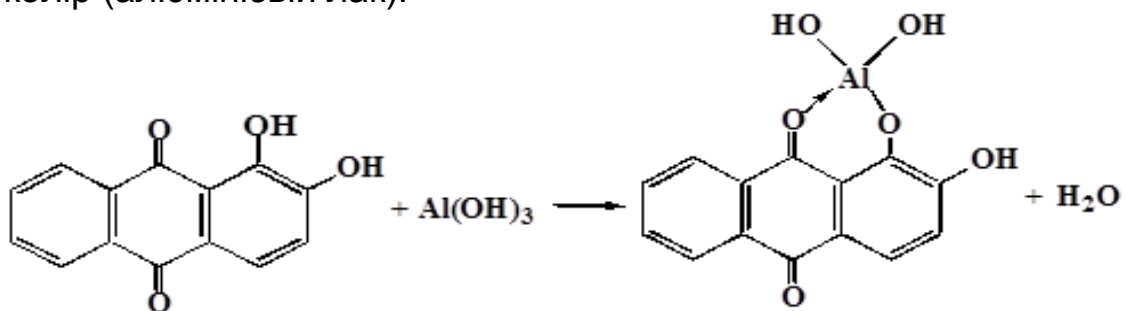
Нітрат кобальту при прокалюванні з солями алюмінію утворює  $Co[Al_2O_4]$  – алюмінат кобальту синього кольору («тенарова синь»).

Для проведення реакції використовують розбавлені розчини солей кобальту. Реакцію проводять в тиглі чи на платиновій петлі, прокалюючи сіль алюмінію змочену розчином кобальта, чи на фільтрувальному папері, після спалювання якого утворюється попіл синього кольору:



### Алізариновий червоний S (1,2-диоксіантрахінон).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі алюмінію, додають розчин натрій гідроксид до сильно лужної реакції. Якщо випадає осад, його відокремлюють і до прозорого розчину додають 1-2 краплі розчину алізарину. Спочатку з'являється фіолетове забарвлення, потім додають краплями розчин ацетатної кислоти до зникнення фіолетового забарвлення. У присутності йонів алюмінію розчин забарвлюється в червоний колір (алюмінієвий лак):



Осад дає яскраву люмінесценцію жовтого кольору. Реакцію з алізарином дають багато інших катіонів, тому її доцільно проводити крапельним методом у присутності  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Заважаючі катіони при цьому зв'язуються в малорозчинні гексаціаноферати та при промиванні плями водою залишаються по-центру, на відміну від  $Al^{3+}$ -йонів, які переміщуються по периферії плями.

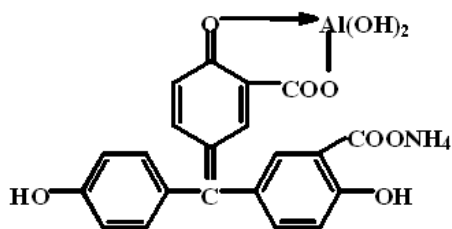
При подальшій обробці плями парами амоніаку та розчину алізарину на периферії плями утворюється рожеве забарвлення алізаріната алюмінію на фоні фіалкового забарвлення алізарину. Фіалкове забарвлення зникає при висушуванні паперу, забарвлення алюмінієвого лаку залишається. Чутливість реакції складає 0,5 мкг.

### Утворення алюмінієвих лаків.

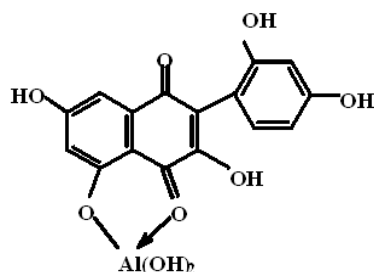
Алюмінієві лаки утворюють багато реагентів, що містять карбонільну та гідроксильну групи в зручному для комплексоутворення положенні.  $\text{Al}^{3+}$  можна визначити за допомогою реакції з алюміноном чи морином (в ацетатному середовищі).

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі алюмінію, додають 2-3 краплі розчину ацетатної кислоти і 3-5 крапель розчину алюмінону. Нагрівають суміш на водяній бані, перемішують, додають розчин амоніаку до лужної реакції (проба на лакмус) і 2-3 краплі амоній карбонату.

У присутності йонів алюмінію, залежно від концентрації, розчин забарвлюється в червоний колір або випадає червоний осад. Дану реакцію можна проводити і на фільтрувальному папері:



*Алюміноновий лак,  
червоний осад*

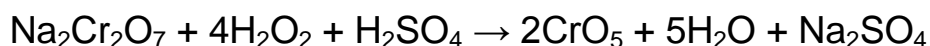
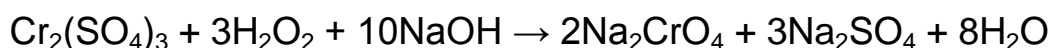


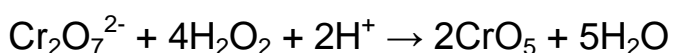
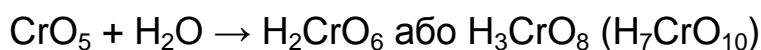
*Мориновий лак,  
зелена флуорисценція*

### **Реакції йонів $\text{Cr}^{3+}$**

#### $\text{H}_2\text{O}_2$ – окиснення гідроген пероксидом.

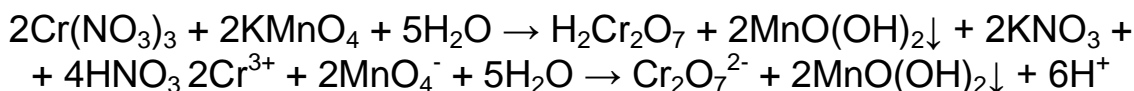
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі хрому, додають розчин лугу (до розчинення осаду  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ), 5-7 краплин 3% розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Отриману суміш нагрівають і спостерігають утворення  $\text{CrO}_4^{2-}$  жовтого кольору. Вміст пробірки охолоджують і додають розведену  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до переходу жовтого забарвлення в оранжеве. У другій пробірці готують суміш із рівних невеликих об'ємів розведеного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , органічного розчинника (амілового спирту) і 3% розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ . До отриманої суміші приливають розчин оранжевого кольору з першої пробірки і спостерігають утворення синього забарвлення органічного шару, обумовлене утворенням надхромової кислоти.





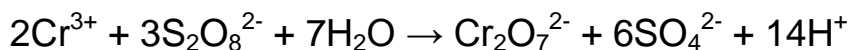
*KMnO<sub>4</sub> – калій перманганат.*

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі хрому, додають 3-4 краплі 2М розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3-4 краплі розчину калію тетраоксоманганату, суміш нагрівають. Спостерігають знебарвлення перманганату, та появу оранжевого забарвлення, притаманного дихромату:



*(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> – Диамоній персульфат.*

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину солі Cr<sup>3+</sup>, додають стільки ж краплин розчину (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Спостерігають зміну забарвлення з зеленого в оранжевий, притаманний дихромату.

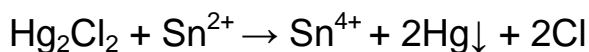
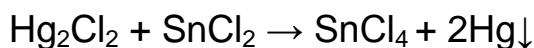
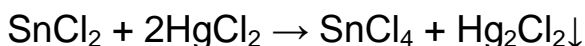


Реакція проходить в присутності каталізатора AgNO<sub>3</sub>

**Реакції йонів Sn<sup>2+</sup>**

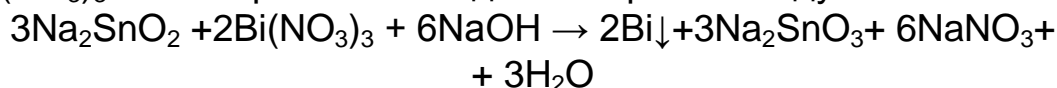
*HgCl<sub>2</sub> – ртуть (II) хлорид.*

У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі стануму(II), додають 1-2 краплі розчину HgCl<sub>2</sub>. Спостерігають випадання чорного осаду Hg:



*Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – бісмуту(III) нітрат.*

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стануму(II), приливають надлишок NaOH і додають 1-2 краплі розчину Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Спостерігають випадання чорного осаду Bi:



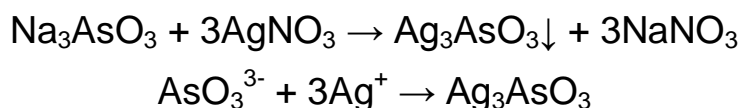
**Реакції йонів As<sup>3+</sup> та As<sup>5+</sup> (Солі арсену отруйні!!!)**

У залежності від рН середовища арсен (III) та арсен (V) може знаходитись в розчинах у різних формах, передусім

внаслідок виражених амфотерних властивостей. У розчинах, що мають сильно кислі властивості, арсен (III) та арсен (V) існують в основному у вигляді  $\text{As}^{3+}$  чи  $\text{As}^{5+}$ , в слабо кислому середовищі – у вигляді аніонів  $\text{AsO}_2^-$  чи  $\text{AsO}_3^-$ , в лужному середовищі утворюються солі арсенітної  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (арсеніти) чи арсенатної  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  (арсенати) кислот. Тому визначення арсену в вигляді катіонів проводять в сильнокислому середовищі, в формі аніонів – в слабо кислому, нейтральному чи лужному середовищах.

*AgNO<sub>3</sub> – аргентум нітрат (фармакопейна).*

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  ( $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ), додають 2-3 краплі розчину  $\text{AgNO}_3$ . Спостерігають випадання осаду  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$  жовтого кольору чи  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  шоколадного кольору:



*Реакція з сульфідами (фармакопейна).*

Сульфіди в сильно кислому середовищі утворюють з солями арсену осади  $\text{As}_2\text{S}_3$  чи  $\text{As}_2\text{S}_5$  жовтого кольору:

Осад  $\text{As}_2\text{S}_5$  розчинний в надлишку сульфідів чи полісульфідів.

*Магнезіальна суміш (MgSO<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> + NH<sub>4</sub>Cl) (фармакопейна).*

Магнезіальна суміш утворює в розчинах з арсеніт-йонами білий кристалічний осад магній-амонію арсенату:

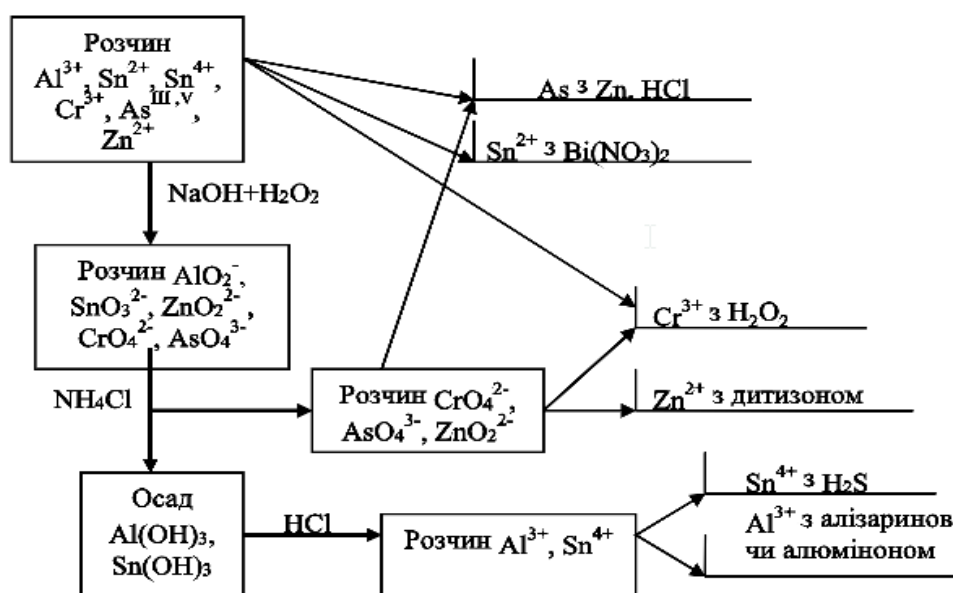


Рис. 2.4. Схема аналізу катіонів 4 аналітичної групи

**Катіони п'ятої аналітичної групи**  
**(Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Sb<sup>5+</sup>, Bi<sup>3+</sup>)**

Катіони 5 аналітичної групи утворюють атоми Mg, Mn, Fe, Sb, Bi. Для них властиві змінні ступіня окиснення і заряд йонів (за винятком Mg<sup>2+</sup>), реакції окиснення-відновлення, здатність утворювати комплексні сполуки.

Катіони 5 аналітичної групи взаємодіють з лугами з утворенням гідроксидів, мало розчинних у воді та надлишку лугу, але добре розчинних у мінеральних кислотах (окрім свіжо осадженого стибію гідроксиду, що розчиняється і в надлишку лугу).

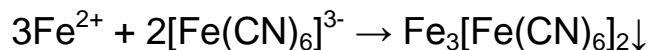
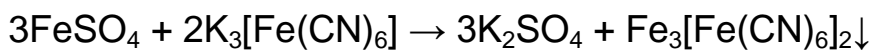
Для лікування захворювань крові використовують ферум (II) сульфат FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>CH(OH)COO)<sub>2</sub>Fe·3H<sub>2</sub>O або аскорбінат (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>·FeO)·FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O та інші. Сполуки Mn(II) використовуються у медичній практиці при різних захворюваннях: у комплексі з полівітамінами при невритах, із сполуками кобальту та купруму при захворюванні кровотворних органів. Манган (II) сульфат і хлорид входять до складу полівітамінів як мінеральні добавки. KMO<sub>4</sub> використовують як антисептичний засіб.

*Важливі реакції виявлення катіонів V групи*

**Реакції йонів Fe<sup>2+</sup>**

K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] – (червона кров'яна сіль), калій гексаціаноферат (III) (фармакопейна).

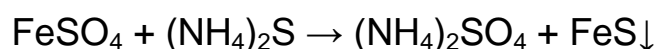
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Спостерігають утворення синього кольору осаду «турнбулевої сині»:



Чутливість реакції складає 0,05 мкг.

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S – Амоній сульфід (фармакопейна).

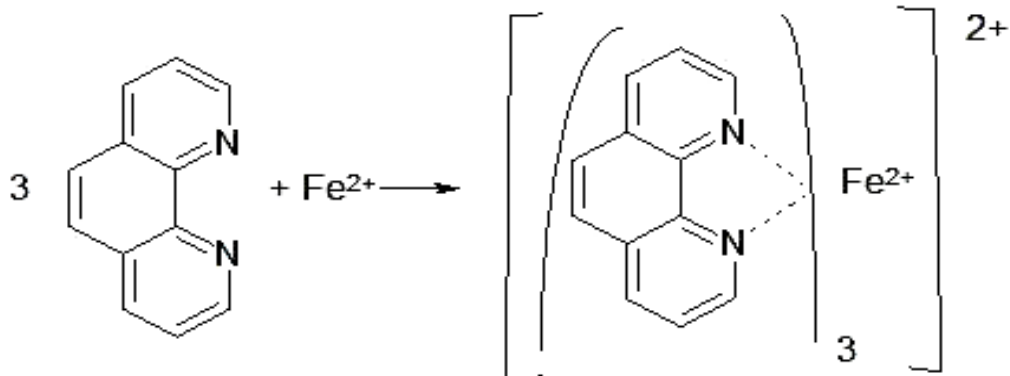
У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S. Спостерігають утворення осаду чорного кольору:



Осад розчинний в мінеральних кислотах.

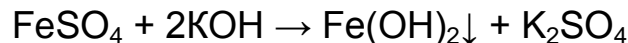
### o-Фенантролін (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю розчину солі феруму (II), додають 2 краплі 0,2 М розчину хлоридної кислоти й краплю розчину фенантроліну. У присутності Fe<sup>2+</sup> утворюється темно-червона пляма:

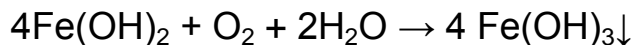


### Гідрооксиди лужних металів (KOH, NaOH).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі феруму (II), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину лугу. Спостерігають утворення осаду зеленого кольору, який не розчинний в лугах:



Осад буріє на по повітрі внаслідок окиснення киснем повітря до Fe(OH)<sub>3</sub>:

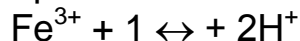


### **Реакції йонів Fe<sup>3+</sup>**

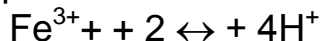
#### Сульфосаліцилова кислота (фармакопейна).

Сульфосаліцилова кислота утворює з катіонами феруму (III) комплекси різного кольору в залежності від рН розчину.

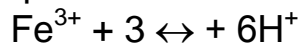
При рН=1,8-2,5 утворюється комплекс фіолетового кольору:



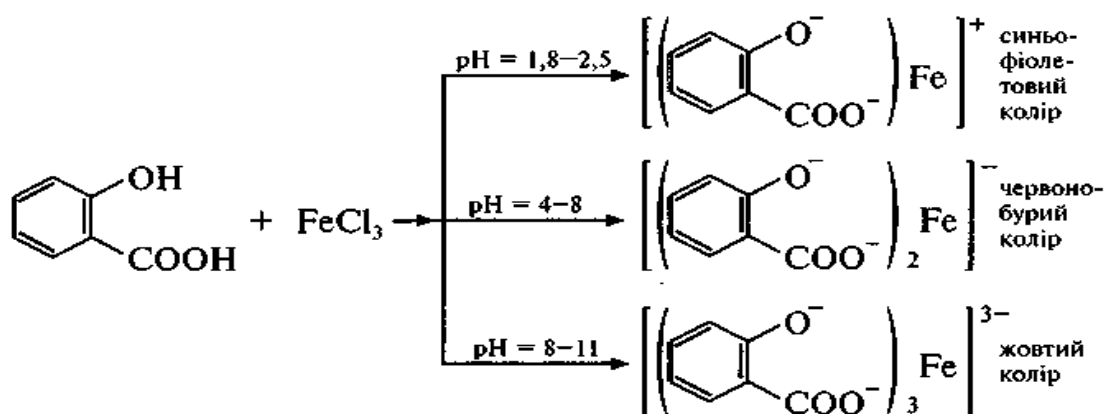
При рН = 4-8 утворюється комплекс червоного кольору:



При рН = 8-11 утворюється комплекс жовтого кольору:

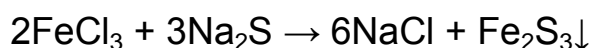






Натрій сульфід ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (фармакопейна).

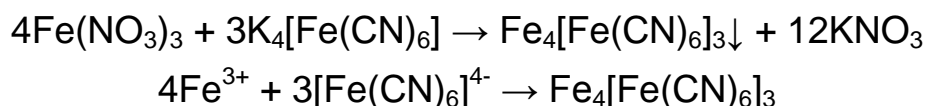
У пробірку поміщають 4-5 краплі розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ . Спостерігають утворення осаду чорного кольору:



Осад розчинний в мінеральних кислотах. Осадження проводять в нейтральних та слабокислих середовищах.

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – (жовта кров'яна сіль), калій гексаціаноферат (II).

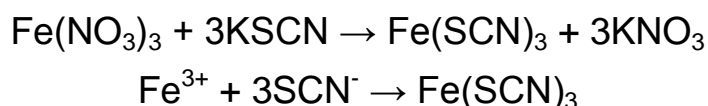
У пробірку поміщають 4-5 краплі розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води, 5-6 крапель розчину  $\text{HCl}$  і 3-4 краплі розчину  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Спостерігають утворення синього кольору осаду «берлінської блакиті»:



Реакція високоселективна. Виявленню феруму заважають лише окисники, які окиснюють реактив.

$\text{KSCN}$  або  $\text{NH}_4\text{SCN}$  – калію або амонію тіоціанат.

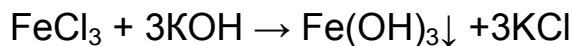
На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (III), краплю розведеного розчину  $\text{HCl}$  і 2-3 краплі розчину калію або амонію тіоціанату. У присутності  $\text{Fe}^{3+}$  з'являється червона пляма:



Чутливість реакції складає 0,25 мкг. Проведенню реакції заважають аніони оксигеновмісних кислот, фториди.

Гідроксиди лужних металів (KOH, NaOH).

У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі феруму (III), додають стільки ж дистильованої води і 3-4 краплі розчину лугу. Спостерігають утворення осаду бурого кольору, який не розчинний в лугах:

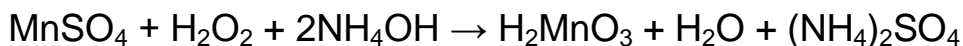


**Реакції йонів  $\text{Mn}^{2+}$**

При дії окисників  $\text{Mn}^{2+}$  окиснюється до аніона  $\text{MnO}_4^-$ , який має характерне малинове забарвлення. Для окиснення  $\text{Mn}^{2+}$  використовують наступні реагенти.

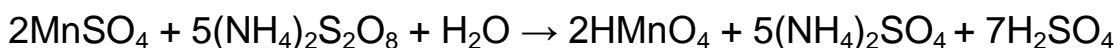
$\text{H}_2\text{O}_2$  – окиснення гідроген пероксидом

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин 2 М розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 5-7 краплин 3% розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$  і нагрівають до кипіння. Спостерігають утворення осаду манганатної (IV) кислоти:



Диамоній персульфат (Пероксодисульфат амонію)  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

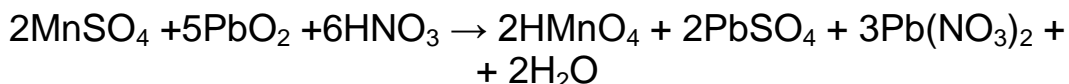
У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин розчину  $\text{HNO}_3$ , перемішують, присипають невелику кількість  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (декілька кристаликів) і нагрівають до кипіння. Спостерігають забарвлення розчину в малиновий колір:



Реакцію проводять при нагріванні в присутності каталізатора  $\text{AgNO}_3$ , який перешкоджає перетворенню  $\text{MnSO}_4$  у бурий осад  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ .

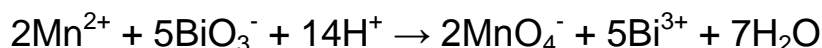
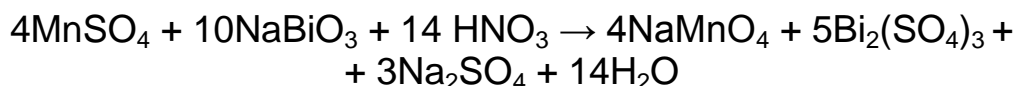
Плюмбуму діоксид ( $\text{PbO}_2$ ).

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин розчину  $\text{HNO}_3$ , перемішують, присипають невелику кількість  $\text{PbO}_2$  і нагрівають до кипіння. Спостерігають забарвлення розчину в малиновий колір:



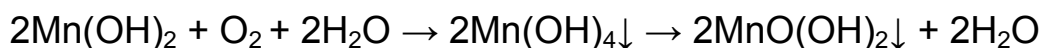
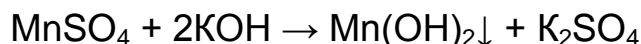
$\text{NaBiO}_3$  – окиснення натрій бісмутатом.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану, додають 4-5 краплин розчину  $\text{HNO}_3$ , перемішують і присипають невелику кількість  $\text{NaBiO}_3$  (декілька кристаликів). Спостерігають появу рожевого відтінку характерного для перманганат-йона.



Гідрооксиди лужних металів (KOH, NaOH).

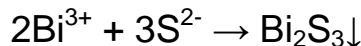
У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі мангану (II), додають 4-5 краплин розчину KOH. Спостерігають появу білого осаду  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ , який буріє на повітрі внаслідок окиснення киснем повітря до  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ :



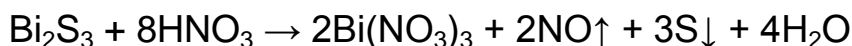
**Реакції йонів  $\text{Bi}^{3+}$**

Натрій сульфід ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) (фармакопейна).

Натрій сульфід у кислому середовищі дає з солями бісмута (III) коричнево-чорний осад  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ :



Осад не розчинний розбавлених кислотах, окрім нітратної:



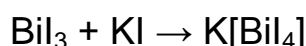
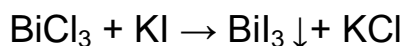
$\text{H}_2\text{O}$  (гідроліз солей бісмуту(III)).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі бісмуту (III) і приливають 8-10 мл дистильованої води. Спостерігають утворення білого осаду.



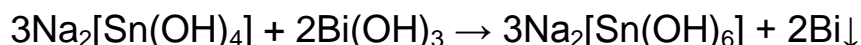
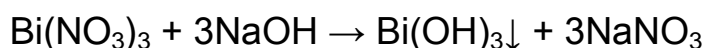
KI – калій йодид.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі бісмуту, додають краплю розчину KI і спостерігають утворення чорної зони, що відповідає сполуці  $\text{BiI}_3$ , а також жовтого кільця (комплекс  $\text{K}[\text{BiI}_4]$ ):



$\text{SnCl}_2$  – відновлення Станум (II) хлоридом.

У пробірку поміщають 2-3 краплі розчину стануму (II) хлориду, краплями додають міцний розчин натрію гідроксиду, поки осад, що утворився, повністю розчиниться в надлишку лугу. До одержаного розчину додають 1-2 краплі розчину солей бісмуту (III). Спостерігають утворення чорного кольору осаду металічного бісмуту:

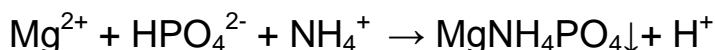
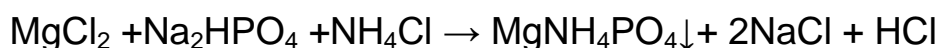
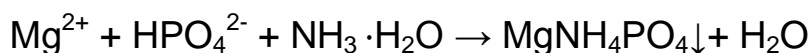
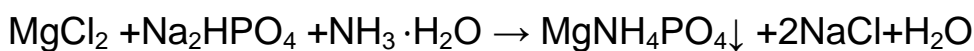


Проведенню реакції заважають  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  та ін., які також можуть відновлюватись.

### Реакції йонів $\text{Mg}^{2+}$

#### $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ – динатрій гідрогенфосфат (фармакопейна).

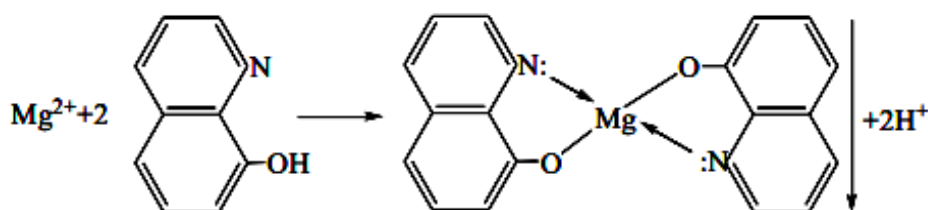
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі магнію, додають по 1 краплі розчину амонію хлориду, 2-3 краплі розчину амонію гідроксиду і 4-5 крапель розчину  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Спостерігають утворення кристалічного осаду – магнію – амонію фосфату білого кольору:



Чутливість реакції складає 10 мкг.

#### $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ – 8-оксихінолін.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі магнію, додають 2 краплі розчину амоній гідроксиду, декілька крапель розчину амонію й хлориду (до розчинення осаду  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), а тоді додають 2-3 краплі розчину 8-оксихіноліну. Спостерігають утворення жовто-зеленого кристалічного осаду комплексної сполуки магнію оксихінолінату:



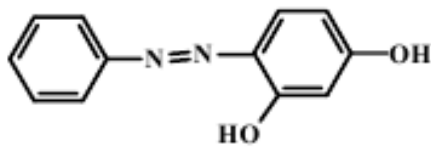
Чутливість реакції складає 0,25 мкг.

#### Магnezон-1 (п-нітробензолазорезорцин).

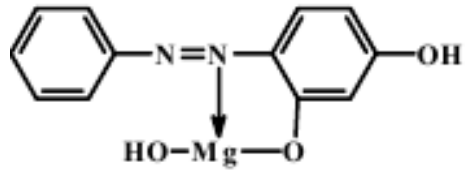
У лужному середовищі у присутності сполук магнію забарвлює розчин у червоно-фіолетовий колір. Така реакція є наслідком адсорбції азобарвника на поверхні кристалічного осаду магній гідроксиду.

На крапельне (предметне) скло нанесіть 2 краплі солі магнію і додайте 2 краплі лужного розчину магнезону. Суміш

забарвиться у синій або червоно-фіолетовий колір. Якщо розчин солі має кислу реакцію, додайте 2-3 краплі лугу.



Магнезон-1

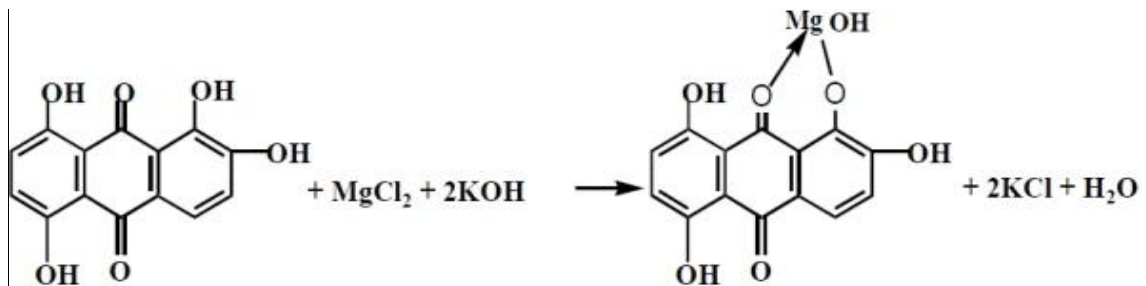


Магнезонат магнія

Чутливість реакції складає 0,5 мкг.

### Хіналізарин.

Високоселктивною є реакція магнію з хіналізарином в лужному середовищі. Утворюється магнію хіналізаринат у вигляді синього осаду:



хіналізарин

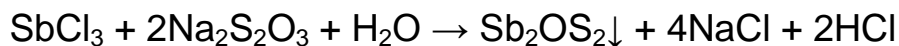
хіналізаринат магнію

Чутливість реакції складає 0,25 мкг.

### **Реакції йонів Sb(III) і Sb(V)**

#### Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – динатрій триоксотіосульфат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стибію (III), додають 2-3 краплі розчину Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Спостерігають випадання оранжево-червоного осаду Sb<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>:



#### Залізни або алюмінієві ошурки.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі стибію (III) або стибію (V), додають 2-3 краплі концентрованої HCl, небагато залізних ошурок і нагрівають. Спостерігають виділення елементного стибію:



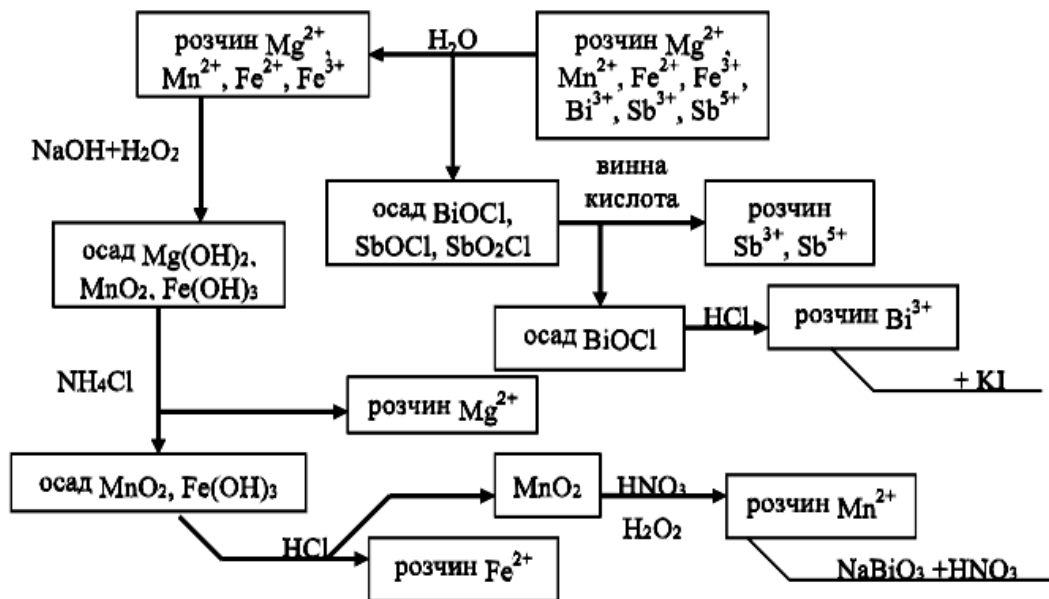


Рис. 2.5. Хід аналізу суміші катіонів 5 аналітичної групи

### Катіони шостої аналітичної групи ( $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ )

Груповим реагентом на катіони 6 аналітичної групи є надлишок водного розчину амоніаку, який переводить катіони в розчинні аміакатні комплекси ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  та ін. аналогічні). Сполуки меркурію(II) розчиняються лише в концентрованому розчині амоніаку в присутності натрій хлориду.

Катіони цієї групи можуть проявляти змінний ступінь окиснення. Тому для них властиві реакції окиснення, які часто є характерними реакціями виявлення. Co, Ni, Cu належать до біогенних елементів, а Cd, Hg відносять до важких металів, що характеризуються високою токсичністю. Сполуки Купруму відносять до регуляторів водно-електролітного обміну.

#### *Важливі реакції виявлення катіонів VI групи*

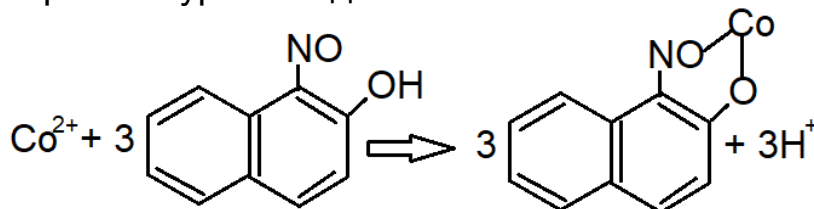
##### **Реакції йонів $\text{Co}^{2+}$**

##### *$\alpha$ -Нітрозоз- $\beta$ -нафтол (реагент Ільїнського) (фармакопейна).*

Реагент Ільїнського окиснює кобальт (II) в кобальт(III) і з ним утворює червоно-бурий осад внутрішньокмплесної солі  $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NOOH}]_3\text{Co}$ . Осад не розчиняється у мінеральних кислотах. Такі самі реакції у присутності реагенту Ільїнського відбуваються з йонами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ , але осад цих йонів розчиняються в мінеральних кислотах.

До 3 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі 6 Н. розчину хлоридної кислоти, суміш нагрівають до кипіння,

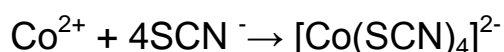
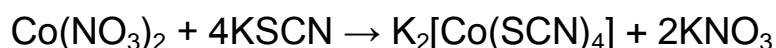
добавляють 3 краплі свіжоприготовленого насиченого розчину  $\alpha$ -нітрозо- $\beta$ -нафтолу в 50%-ній ацетатній кислоті і знову нагрівають. У присутності йонів Кобальту, залежно від концентрації, розчин забарвлюється у червоний колір або випадає червоно-бурий осад.



Чутливість реакції складає 0,05 мкг.

$NH_4SCN$  або  $KSCN$  – амоній або калій тіоціанат.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, добавляють стільки ж насиченого розчину  $NH_4SCN$  або  $KSCN$ , 1-2 кристалики натрій фториду, суміш амілового спирту й етеру (1:1) об'ємом 0,5 мл, а тоді збовтують. У присутності кобальту неводний шар після відстоювання забарвлюється в синій колір.

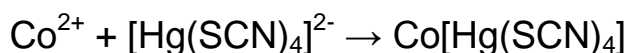
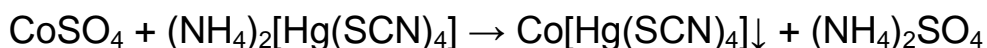


Чутливість реакції складає 0,5 мкг.

Визначенню заважають катіони  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ . Проте, якщо визначення  $Co^{2+}$  з  $NH_4SCN$  проводити на фільтрувальному папері, то їх можна визначити і в присутності інших катіонів. Для цього на папір наносять краплю розчину тіоціаната, краплю досліджуваного розчину, папір витримують в парах аміаку і підсушують над полум'ям спиртівки. В присутності  $Co^{2+}$  периферійна частина плями набуває синього забарвлення.

$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  – діамонію тетра(тіоціанато)меркурат (II).

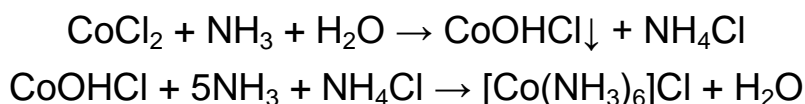
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, добавляють 1 краплю розчину  $ZnSO_4$  і 2-3 краплі розчину  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ . Спостерігають утворення синього осаду:



Визначенню заважають катіони  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ .

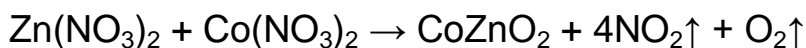
$NH_4OH$  – розчин амоніаку.

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі кобальту, добавляють стільки ж розчину  $NH_4OH$ . Спостерігаємо випадання синього осаду  $CoOHCl$ , який розчиняється в надлишку реагенту з утворення хлориду гексаамінокобальту (II) жовтого кольору:



### Солі цинку.

Після спалювання клаптика фільтрувального паперу змоченого розчином солі цинку та нітрата кобальту одержуємо золу забарвлену в зелений колір цинкатором кобальта («зелень Рінмана»):

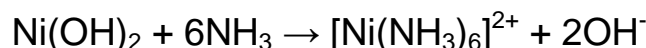
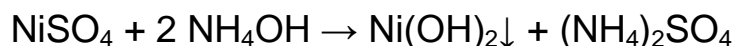


Чутливість реакції складає 0,6 мкг.

### **Реакції йонів $\text{Ni}^{2+}$**

#### $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку.

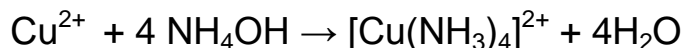
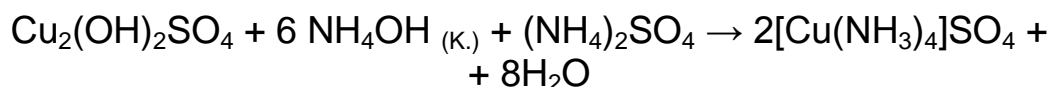
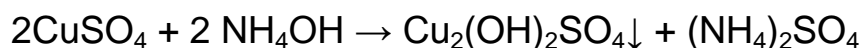
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі нікелю, додають 3-4 краплі розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Спостерігають за випаданням зеленого осаду  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням гексаамінінікеля (II) синього кольору:



### **Реакції йонів $\text{Cu}^{2+}$**

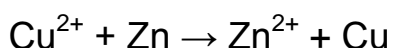
#### $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – розчин амоніаку (фармакопейна).

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі купруму, додають 3-4 краплі розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Спостерігають за випаданням голубувато-зеленого осаду, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням купруму аміакату інтенсивного синього кольору:



#### Відновлення йонів $\text{Cu}^{2+}$ до вільного металу (фармакопейна).

На металеву (алюмінієву або цинкову) пластинку наносять декілька крапель сульфатної або хлоридної кислоти, додають досліджуваний розчин солі купруму. В місці нанесення розчину спостерігають утворення червоної плями металічної міді:



#### KI – Калій йодид.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі купруму, додають 3-4 краплі розчину KI. Спостерігають утворення осаду

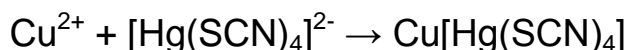
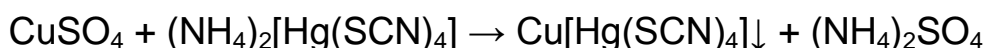


CuI та виділення вільного йоду, який ідентифікують за допомогою крохмалю (йодокрохмального папірця):



$(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  – Амоній тетраціанатомеркуріат (II).

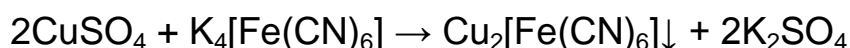
У пробірку поміщають 4-5 краплини розчину солі купруму, додають 2-3 краплі розчину  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ . Спостерігають утворення «смарагдово-зеленого» осаду:



Реакції заважають йони  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – Калій гексаціаноферат (II).

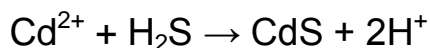
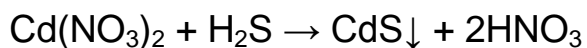
Калію гексаціаноферат (II) при взаємодії з солями купруму утворює червоно-бурий осад, який нерозчинний в розбавлених кислотах:



**Реакції йонів  $\text{Cd}^{2+}$**

$\text{Na}_2\text{S}$  – Натрій сульфід.

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину солі кадмію, додають 3-4 краплі розчину  $\text{Na}_2\text{S}$ . Спостерігають утворення характерного жовтого осаду кадмію сульфідіду:

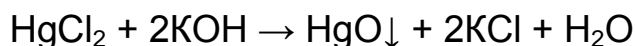


Реакції заважають йони Hg, Bi, Cu та інші.

**Реакції йонів  $\text{Hg}^{2+}$**

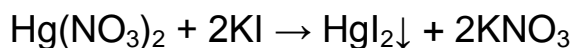
Гідрооксиди лужних металів ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ) (фармакопейна).

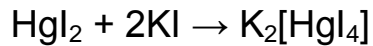
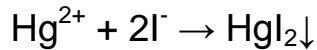
У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі ртуті, додають 3-4 краплі розчину лугу. Спостерігають випаданням жовтого осаду  $\text{HgO}$ :



$\text{KI}$  – Калій йодид (фармакопейна).

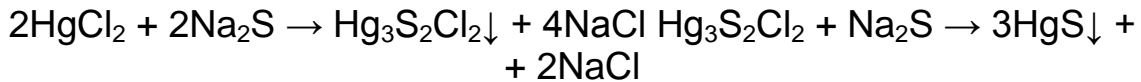
На смужку фільтрувального паперу наносять 1 краплю розчину солі ртуті (II), 1 краплю розчину KI. Спостерігають утворення плями червоно-оранжевого кольору. Осад  $\text{HgI}_2$  легко розчиняється в надлишку KI з утворенням безбарвного калію тетраїодомеркурату(II):





*Na<sub>2</sub>S – Натрій сульфід (фармакопейна).*

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі меркурію, додають 3-4 краплі розчину  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Спостерігають випаданням білого осаду, який поступово чорніє:



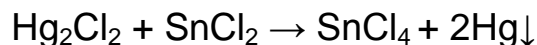
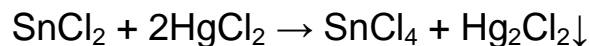
*NH<sub>4</sub>OH – розчин амоніаку.*

У пробірку поміщають 4-5 краплин розчину солі меркурію, додають 3-4 краплі розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Спостерігають випаданням білого осаду, який поступово розчиняється в надлишку розчину амоніаку з утворенням комплексної сполуки безбарвного кольору:



*SnCl<sub>2</sub> – Станум (II) хлорид.*

У пробірку поміщають 1-2 краплини розчину хлоридної солі меркурію(II), додають 3-4 краплі розчину  $\text{SnCl}_2$  (можна всипати суху сіль). Спостерігають утворення білого осаду меркурію (I) хлориду чи виділення чорного осаду металічної ртуті:



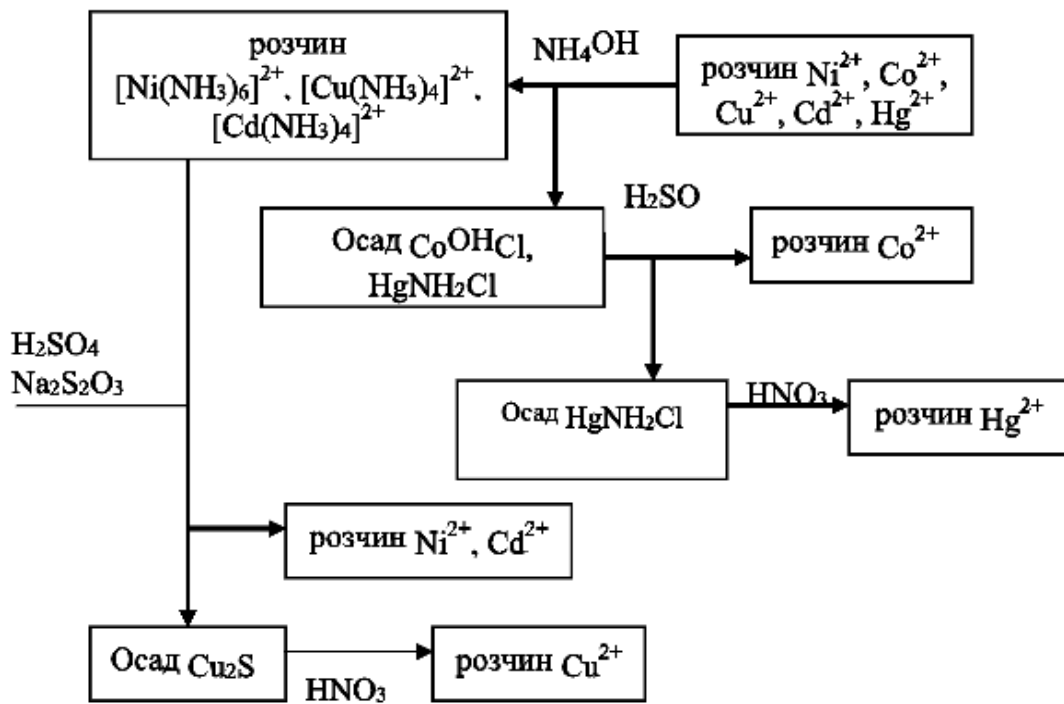


Рис. 2.6. Схема аналізу суміші катіонів 6 аналітичної групи

## Тема 3. Аналіз аніонів

### Якісний аналіз аніонів

Якісний аналіз аніонів відрізняється від аналізу катіонів. У більшості випадків аніони виявляють дробним методом, не виконуючи систематичний аналіз. Відокремлення аніонів здійснюють у випадку, коли виявленню одного аніона заважає інший.

Аніони поділяють на три аналітичні групи. Групові реактиви використовуються не для відокремлення групи аніонів, для того, щоб зробити висновок: чи варто далі проводити реакції для виявлення кожного з аніонів даної групи.

В основу класифікації аніонів покладена різна розчинність солей барію і аргентуму. За цією класифікацією аніони поділяють на три аналітичні групи (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

### Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий	Характеристика групи
1	$\text{SO}_4^{2-}$ ; $\text{SO}_3^{2-}$ ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ; $\text{CO}_3^{2-}$ ; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; $\text{PO}_4^{3-}$ ; $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ; ; $\text{AsO}_3^{2-}$ ; $\text{AsO}_4^{2-}$ ; $\text{SiO}_3^{2-}$ ; $\text{F}^-$	$\text{BaCl}_2$ у нейтральному або слаболужному	Солі Барію малорозчинні у воді
2	$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{S}^{2-}$	$\text{AgNO}_3$ у присутності $\text{HNO}_3$	Солі Аргентуму малорозчинні у воді і розведених нітратній кислоті
3	$\text{NO}_3^-$ , $\text{NO}_2^-$ , $\text{CH}_3^-$ , $\text{COO}^-$	Групового реактиву немає	Солі Барію і Аргентуму добре розчинні у воді

До першої аналітичної групи належать аніони, які з катіонами барію утворюють малорозчинні у воді солі. Це такі аніони:  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$  тощо.

До другої аналітичної групи належать аніони, які з катіонами аргентум(I) утворюють солі, малорозчинні у воді і в розбавленій нітратній кислоті. Це такі аніони:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SCN}^-$ .

До *третьої аналітичної групи* належать аніони, які не утворюють малорозчинні солі з катіонами барію та аргентуму. Сюди відносять аніони, які виявляють окиснювальні властивості:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  та ацетат-йон, який не є окисником. Такі аніони-окисники, як  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  належать до першої аналітичної групи.

*Третя аналітична група* аніонів не має групового реактиву. Щоб прискорити процес виявлення аніонів третьої групи, до невеликого об'єму досліджуваного розчину добавляють краплями розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті. У присутності аніонів-окисників у досліджуваному розчині з'являється інтенсивне синє забарвлення. Якщо такого забарвлення немає, то за відсутності хромат-йонів можна зробити висновок, що всі аніони третьої аналітичної групи, крім ацетат-аніонів, відсутні.

### ***Характеристика аніонів першої аналітичної групи***

До першої аналітичної групи аніонів відносять аніони:  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;  $\text{CO}_3^{2-}$ ;  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ;  $\text{PO}_4^{3-}$ ;  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ;  $\text{AsO}_3^{2-}$ ;  $\text{AsO}_4^{2-}$ ;  $\text{SiO}_3^{2-}$ ;  $\text{F}^-$ . Дані аніони з солями  $\text{Ba}^{2+}$  утворюють малорозчинні у воді та у кислотах солі. Цю властивість можна використати для виявлення цих аніонів (барій сульфат нерозчинний у воді та мінеральних кислотах. Оксалат, сульфід, фторид розчинні в хлоридній, але нерозчинні у ацетатній кислотах. Всі інші солі  $\text{Ba}^{2+}$  розчинні у мінеральних та ацетатній кислотах).

*Важливими аналітичними властивостями аніонів даної групи є:*

- відношення їх до дії окисників або відновників;
- в кислому середовищі розкладаються з виділенням газу.

Сульфід, оксалат, тиосульфат-аніони є відновниками і здатні знебарвлювати розчин калій перманганату в присутності сульфатної кислоти (оксалат при нагріванні). Леткими аніонами є сульфіді, тиосульфати (в кислому середовищі розкладаються з виділенням  $\text{SO}_2$ ), карбонати і оксалати розкладаються з виділенням  $\text{CO}_2$ .

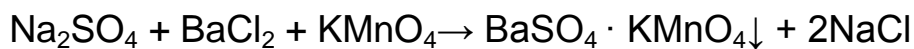
*Найважливіші реакції виявлення аніонів I групи.*

#### **Реакції аніонів $\text{SO}_4^{2-}$**

*Барій хлорид (у присутності калій перманганату –  $\text{KMnO}_4$ ) (фармакопейна).*

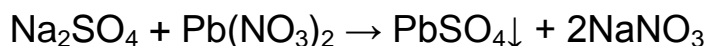
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють 1 краплину розчину  $\text{KMnO}_4$  і кілька краплин розчину

BaCl<sub>2</sub>. Після завершення осадження добавляють гідрогену пероксид і хлоридну кислоту до знебарвлення розчину над осадом. Фіалковий колір осаду повинен залишитись без змін. Така реакція є високо селективною.



### Солі Плюмбуму

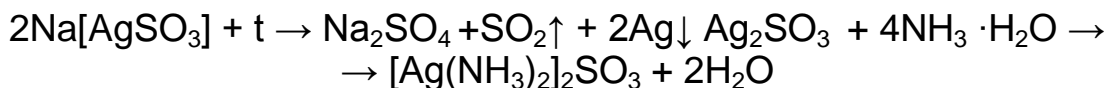
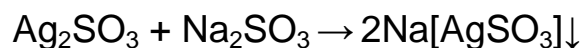
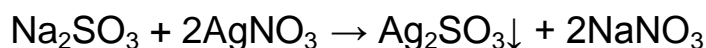
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють декілька краплин плюмбуму нітрату. Спостерігають випадання білого осаду плюмбуму сульфату:



### **Реакція аніонів SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**

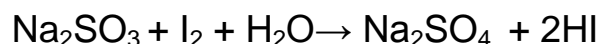
#### Аргентум нітрат – AgNO<sub>3</sub>.

При взаємодії солей SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> з розчином AgNO<sub>3</sub> випадає білий осад – AgCl, який перевіряють на розчинність в мінеральних кислотах, надлишку натрій сульфїту, аміаку. При кип'ятінні досліджуваних солей виділяється металічне срібло.



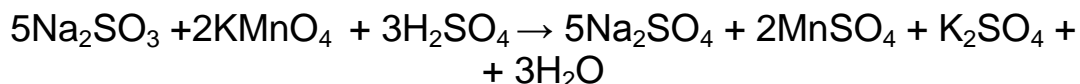
#### Йодна або бромна вода – I<sub>2</sub> або Br<sub>2</sub>.

У пробірку наливають розчини Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, сульфатної кислоти йодної або бромної води. Спостерігають знебарвлення добутого розчину. Реакції заважають аніони (S<sup>2-</sup>; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)



#### Калій перманганат – KMnO<sub>4</sub>.

У пробірку наливають розчини Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, сульфатної кислоти і розчин KMnO<sub>4</sub>. Утворений розчин знебарвлюється. Протіканню реакції заважають інші відновники.



#### Реакція з мінеральними кислотами.

Збирають прилад для добування газів. В пробірку наливають розчини Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> і сульфатної кислоти. Пробірку закривають корком з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють в розчин вапняної води – Ca(OH)<sub>2</sub>. Спостерігають

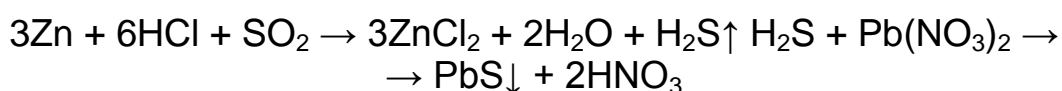
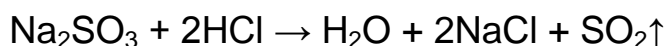
виділення газу і помутніння вапняної води. Дослід повторюють але вапняну воду замінюють розведеним розчином  $\text{KMnO}_4$ .

Спостерігають знебарвлення розчину.



#### Дія відновників (Zn).

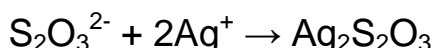
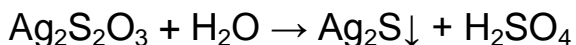
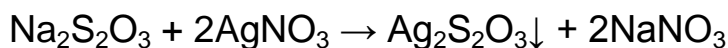
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають декілька краплин хлоридної кислоти та 1-2 кусочки металічного цинку. До отвору пробірки підносять клаптик фільтрувального паперу змоченого розчином солей Плюмбуму. Спостерігають почорніння паперу, за рахунок утворення  $\text{PbS}$ :



#### **Реакції аніонів $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$**

##### $\text{AgNO}_3$ – Аргентум нітрат (фармакопейна).

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину  $\text{AgNO}_3$ . Спостерігають утворення білого осаду  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , який при стоянні чорніє внаслідок утворення аргентуму сульфідіду  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Перевіряють його розчинність у мінеральних кислотах, надлишку натрій тіосульфату, амоніаку.



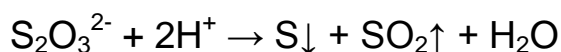
##### $\text{NH}_4\text{C}$ – І Амоній хлорид.

Натрій силікат ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) розводять дистильованою водою і додають кілька кристаликів амоній хлориду і нагрівають. Спостерігають утворення драглистого осаду:



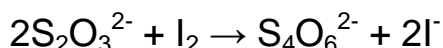
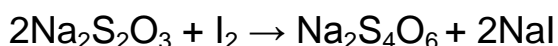
##### Реакція з мінеральними кислотами (фармакопейна).

У пробірку, оснащену газовідвідною трубкою, поміщають 6-7 краплин розчину  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  і стільки ж розведеної сульфатної кислоти. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою, яку вносять у розведений розчин  $\text{KMnO}_4$ . Спостерігають знебарвлення розчину, а також помутніння розчину в пробірці внаслідок утворення сірки:



*I<sub>2</sub> – реакція з йодною водою.*

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 2-3 краплини розведеної сульфатної кислоти і 1-2 краплини розчину йодної води. Спостерігають знебарвлення розчину йоду:



Реакції заважають інші відновники, наприклад, сульфит-, сульфід- чи нітритіони.

**Реакції аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$**

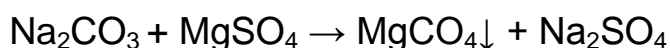
*Реакція з мінеральними кислотами (фармакопейна).*

Збирають прилад для добування газів. В пробірку поміщають розчини  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , і сульфатної або хлоридної кислот. Пробірку закривають корком з газовідвідною трубкою, кінець якої занурюють в розчин вапняної води  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Спостерігають виділення газу і помутніння вапняної води. Реакції заважають аніони ( $\text{SO}_3^{2-}$ ;  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), які попередньо окиснюються до сульфатів при взаємодії з  $\text{H}_2\text{O}_2$  або  $\text{KMnO}_4$ .



*MgSO<sub>4</sub> – Магній сульфат (фармакопейна).*

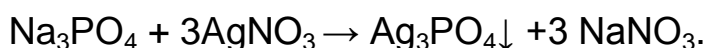
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 2-3 краплини магній сульфату, спостерігають випадання білого осаду:



**Реакції аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$**

*AgNO<sub>3</sub> – Аргентум нітрат (фармакопейна).*

При взаємодії фосфатів (кристалічних) з розчином  $\text{AgNO}_3$  спостерігається випадання жовтого осаду –  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Перевіряють розчинність даного осаду в мінеральних кислотах, надлишку водного розчину аміаку.

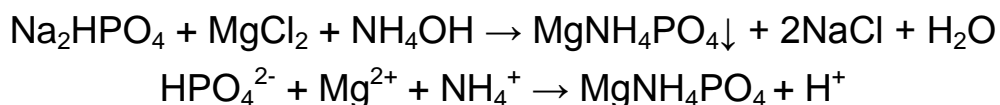


*Суміш MgCl<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH – магнезіальна суміш (фармакопейна).*

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплину розчину магнезіальної суміші.

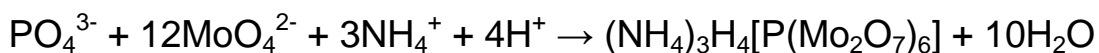
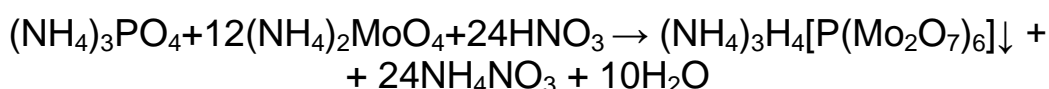


Спостерігають утворення білого кристалічного осаду – амонію магнію фосфату:



Молибденова рідина (розчини амонію молибдату, амонію нітрату та нітратної кислоти).

У три пробірки вносять по 4 краплини розчину амоній молибдату, додають 5 краплин розчину  $\text{HNO}_3$ , 2-3 краплини розчину  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (або  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), 1-2 краплини розчину фосфату (або гідрофосфату) і трохи підігривають. Спостерігають утворення жовтого кристалічного осаду  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ :

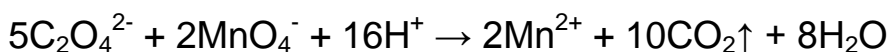
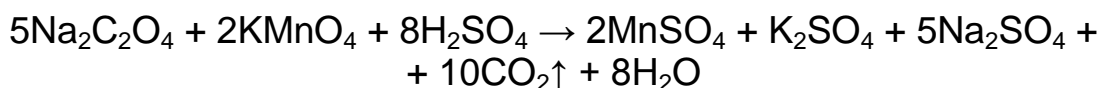


Реакції заважають  $\text{SO}_3^{2-}$  та  $\text{S}^{2-}$ , впливу яких позбавляються шляхом попереднього кип'ятіння розчину з концентрованою азотною кислотою.

### **Реакції йонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$**

$\text{KMnO}_4$  – Калій перманганат.

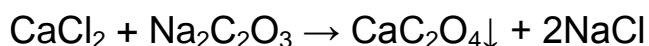
У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2-3 краплини розведеної сульфатної кислоти і 1-2 краплини розчину  $\text{KMnO}_4$ . Суміш нагрівають (але не до кипіння). Спостерігають знебарвлення розчину  $\text{KMnO}_4$ :



Реакції заважають інші відновники.

$\text{CaCl}_2$  – Кальцій хлорид.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 2-3 краплини кальцію хлориду, спостерігають випадання білого осаду:

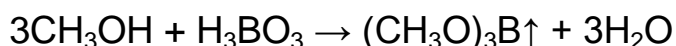


### **Реакції йонів $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$**

Проба на забарвлення полум'я (фармакопейна).

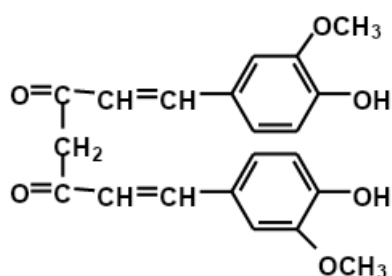
У фарфоровий тигель поміщають 6-10 краплин розчину  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , випаровують досуха й охолоджують. До сухого залишку приливають при перемішуванні склянкою паличкою кілька краплин концентрованої сульфатної кислоти (**обережно!**),

а потім 4-5 краплин спирту (метанол або етанол). Після перемішування суміш запалюють. Спостерігають зелений колір полум'я, характерний для горіння естеру.

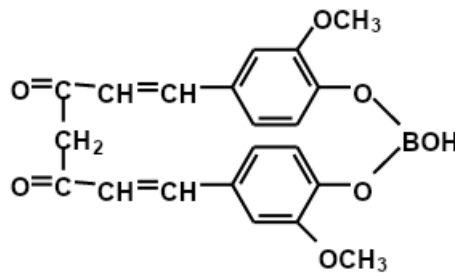


Куркумін (фармакопейна).

Солі борної кислоти забарвлюють у кислому середовищі в рожевий колір, папірець оброблений розчином куркуміна (куркуміновий папірець):



Жовтий

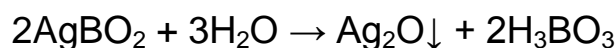
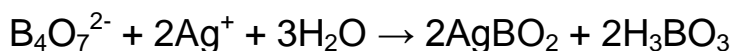
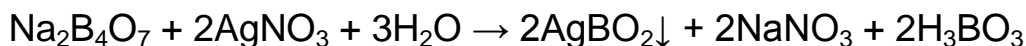


Червоно-коричневий

Чутливість реакції складає 0,02 мкг.

AgNO<sub>3</sub> – Аргентум нітрат.

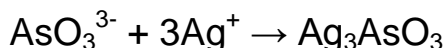
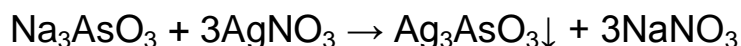
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплину розчину AgNO<sub>3</sub>. Спостерігають утворення білого осаду аргентум метаборату. У дуже розведених розчинах на холоді, а в більш концентрованих – при нагріванні, утворюється бурий осад аргентуму оксиду:



**Реакції йонів AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>**

AgNO<sub>3</sub> – Аргентум нітрат (фармакопейна).

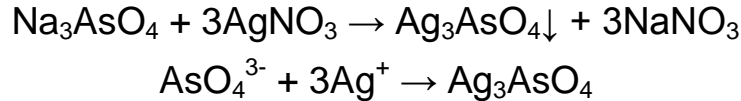
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплину розчину AgNO<sub>3</sub>. Спостерігають утворення жовтого осаду Ag<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>:



**Реакції йонів AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>**

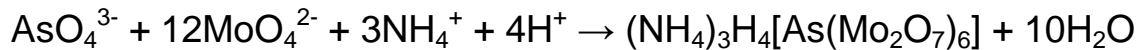
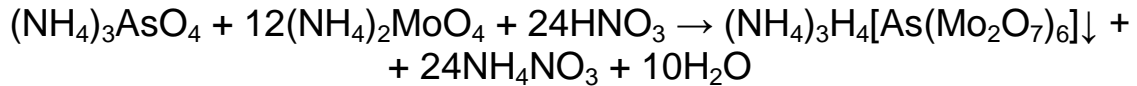
AgNO<sub>3</sub> – Аргентум нітрат (фармакопейна).

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплину розчину AgNO<sub>3</sub>. Спостерігають утворення осаду «шоколадного кольору» Ag<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>:



Молібденова рідина (фармакопейна).

У пробірку вносять кілька краплин розчину молібденової рідини, додають кілька краплин розчину досліджуваної проби. Спостерігають утворення жовтого кристалічного осаду  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ :



Реакції заважають фосфат-іони, які ведуть себе аналогічно.

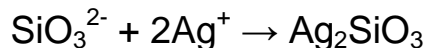
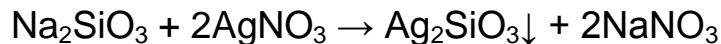
Сульфіди металів (фармакопейна).

Сульфіди в кислому середовищі осаджують із розчинів арсенітів жовтий осад  $\text{As}_2\text{S}_3$ , нерозчинний в концентрованій  $\text{HCl}$ , розчинний в розчинах амоніаку та амонію карбонату.

**Реакції йонів  $\text{SiO}_3^{2-}$**

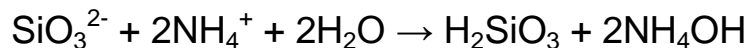
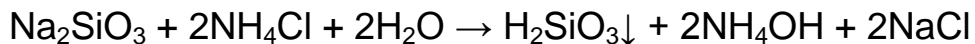
$\text{AgNO}_3$  – Аргентум нітрат.

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину  $\text{AgNO}_3$ . Спостерігають утворення білого осаду:



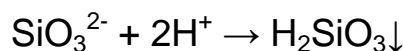
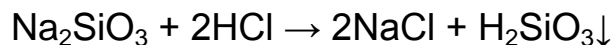
$\text{NH}_4\text{Cl}$  – амоній хлорид.

У пробірку наливають 4-6 краплин натрію силікату, додають 0,5-1 мл дистильованої води і 2-3 кристалики амонію хлориду. Суміш нагрівають, спостерігають утворення драглистого осаду  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ :



Реакція з мінеральними кислотами.

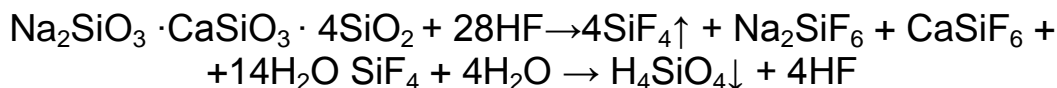
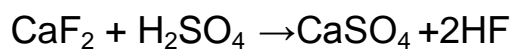
У пробірку поміщають 6-7 краплин розчину натрію силікату і стільки ж розведеної сульфатної чи хлоридної кислоти. Спостерігають утворення драглистого осаду  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ :



## Реакції аніонів F<sup>-</sup>

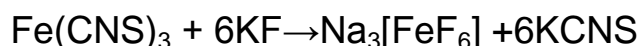
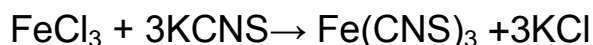
### H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Сульфатна кислота.

Розчин фториду обережно випаровують, охолоджують і додають кілька крапель концентрованої сульфатної кислоти. Пробірку закривають корком зі вставленою скляною паличкою, кінець якої змочують водою. Утворений гідрогенфторид взаємодіє зі склом, при цьому кінець скляної палички мутніє.



### Знебарвлення комплексного йона – ферум(III)тіоціанату-Fe(CNS)<sub>3</sub>.

При взаємодії солей з калій (амоній) роданідом KCNS, (NH<sub>4</sub>CNS) утворюється кроваво-червоний розчин – Fe(CNS)<sub>3</sub>. Коли до такого розчину додати кілька крапель солі F<sup>-</sup>, то розчин знебарвлюється. Реакції заважають фосфат-аніони, які дають аналогічну реакцію.



## **Аналіз суміші аніонів першої групи**

Виявлення аніонів у суміші проводять здебільшого дробним методом. Тільки в особливо складних випадках використовують попереднє розділення аніонів.

Оптимальною можна вважати наступну схему аналізу.

### *Попередні дослідження.*

Визначення рН розчину (за допомогою індикаторного папірця). В кислих розчинах не можуть бути присутніми аніони летких кислот, а також аніони відновники.

Дія розчином барію хлориду в нейтральному й солянокислому середовищі. Якщо осад не утворюється в нейтральному середовищі, це свідчить про відсутній аніонів першої групи. Утворення осаду в солянокислому середовищі дозволяє стверджувати про присутність сульфат-іонів.

Знебарвлення розчину калію перманганату (в сірчано кислому середовищі) дозволяє встановити присутність йонів-відновників. Якщо знебарвлення відбувається при нагріванні розчину (але не до температури кипіння!), то це може свідчити про присутність оксалат-іонів.

Виділення вільного йоду при взаємодії досліджуваного розчину з розчином йодиду може свідчити про присутність окисників (хромат- чи арсенат-іонів).

Виділення бульбашок газу при дії на досліджуваний розчин розведеною хлоридною чи сульфатною кислотою вказує на присутність аніонів летких кислот (сульфіт-, тіосульфат-карбонат-іони).

#### Ідентифікація окремих аніонів.

❖ Виявлення аніонів  $\text{SO}_3^{2-}$  та  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ .

Спочатку виявляють  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -іони дією розчином  $\text{HCl}$  та  $\text{AgNO}_3$ . Якщо тіосульфат присутній, то проводять його відділення дією надлишку розчину солі стронцію хлориду чи нітрату (тіосульфат-іони залишаються в розчині, а осаджуються йони сульфіту у вигляді  $\text{SrSO}_3$ ). Осад відділяють, промивають водою, розчиняють у  $\text{HCl}$  і виявляють присутність  $\text{SO}_3^{2-}$  реакцією.

❖ Виявлення аніонів  $\text{PO}_4^{3-}$  проводять дією розчинами магnezіальної суміші та молібдату амонію. У випадку присутності в розчині йонів  $\text{AsO}_4^{3-}$ , їх маскують розчином винної кислоти.

❖ Виявлення аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$  проводять дією розведеною хлоридною чи сульфатною кислотою. Якщо присутні йони  $\text{SO}_3^{2-}$  та  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , то досліджуваний розчин попередньо обробляють надлишком  $\text{KMnO}_4$  (до рожевого забарвлення).

❖ Виявлення аніонів  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  проводять реакцією утворення борноетилового естеру і спостерігають за кольором полум'я при його запалюванні.

❖ Виявлення аніонів  $\text{SiO}_3^{2-}$  проводять, діючи сіллю  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (кристали). При нагріванні має спостерігатись утворення драглистого осаду  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ .

❖ Аніони  $\text{F}^-$  можна ідентифікувати за їх здатністю руйнувати феруму(III) тіоціанат (криваво-червоного забарвлення), що проявляється в його знебарвленні.

#### ***Характеристика аніонів другої аналітичної групи***

До другої аналітичної групи аніонів відносять аніони:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , які з катіонами аргентуму утворюють солі, малорозчинні у воді та розведеної нітратній кислоті. Важливо проводити розділення катіонів 1 і 2 аналітичних груп з азотнокислого середовища, інакше малорозчинні солі з йонами аргентуму можуть дати і деякі аніони 1 групи (зокрема, фосфат-, арсенат-, силікат-, тіосульфат-іони).

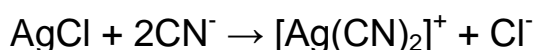
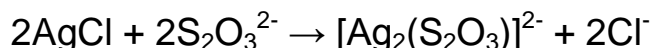
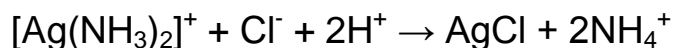
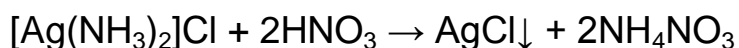
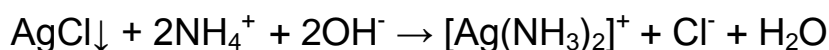
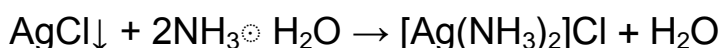
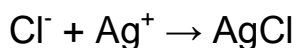
Використання в медицині: LiCl використовують для лікування психічних захворювань, подагри та сечокам'яної хвороби, NaCl – для приготування фізіологічних розчинів. Галогеніди калію є регуляторами діяльності серця, KBr володіє заспокійливими властивостями, KI регулює функцію щитовидної залози, NH<sub>4</sub>Cl – як діуретичний засіб, спиртовий розчин KI використовується як дезінфікуючий засіб.

*Важливіші реакції виявлення.*

### **Реакції йонів Cl<sup>-</sup>**

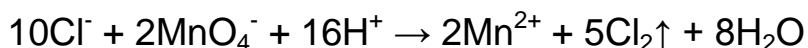
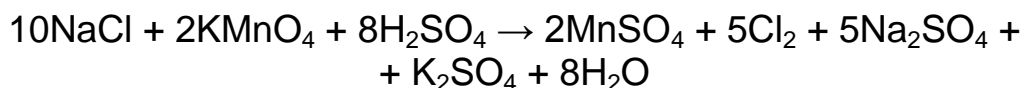
AgNO<sub>3</sub> – аргентум нітрат (фармакопейна).

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплину розчину AgNO<sub>3</sub>. Спостерігають утворення білого осаду. Перевіряють його розчинність в розведеній мінеральній кислоті, водному розчині амоніаку, розчинах натрію тіосульфату та амонію карбонату:



Дія сильних окисників (KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>).

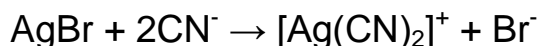
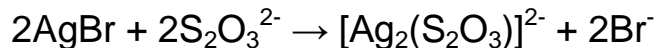
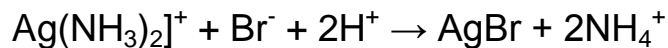
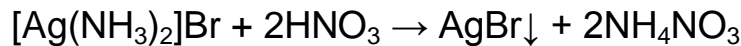
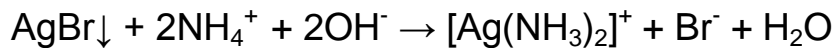
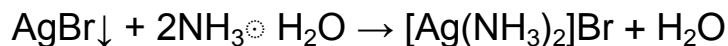
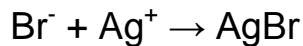
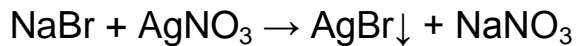
Сильні окисники в кислому середовищі здатні окислювати хлориди до вільного хлору. До 3-4 кристалів натрію хлориду (якщо аналізують водний розчин хлориду, то його попередньо випаровують досуха) добавляють 2-3 кристали KMnO<sub>4</sub>, а тоді 3-4 краплини концентрованої сульфатної кислоти і підігрівають (Обережно! У витяжці!). Краплину утвореної суміші переносять на йод-крохмальний папірець і спостерігають його потемніння:



## Реакції йонів Br<sup>-</sup>

### AgNO<sub>3</sub> – Аргентум нітрат (фармакопейна).

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплину розчину AgNO<sub>3</sub>. Спостерігають утворення жовтуватого осаду AgBr. Перевіряють його розчинність у розведеній мінеральній кислоті, водному розчині амоніаку, розчинах натрій тіосульфату та амоній карбонату



### Дія сильних окисників (KMnO<sub>4</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, NaClO, хлорамін, хлорна вода) (фармакопейна).

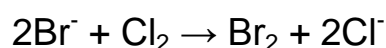
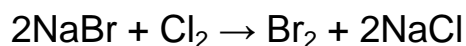
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють стільки ж хлорної води. Спостерігають утворення вільного бром, який можна ідентифікувати декількома методами:

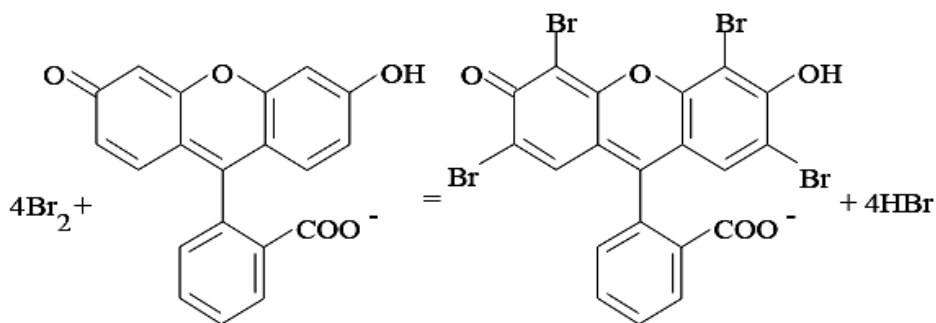
У присутності бром розчини буріють.

Органічні розчинники (хлороформ, бензен) забарвлюються бромом в помаранчевий колір (При надлишку хлорної води органічний шар набуває лимонно-жовтого кольору за рахунок утворення BrCl).

При дії бром на фуксинсульфатну кислоту утворюються бром-похідні, які мають червоно-фіалкове забарвлення.

За допомогою флуоресцеїну, який в присутності бром змінює колір з жовтого на червоний.



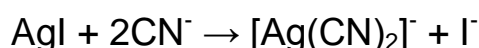
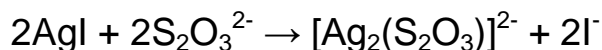
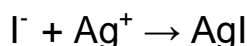
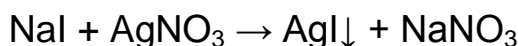


Реакція є високоселективною і дозволяє визначати малі кількості бромідів в присутності хлоридів та йодидів.

### Реакції йонів $\Gamma^-$

#### $AgNO_3$ – Аргентум нітрат (фармакопейна).

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають кілька краплин розчину  $AgNO_3$ . Спостерігають утворення жовтого осаду. Перевіряють його розчинність в розведеній мінеральній кислоті, водному розчині амоніаку, розчинах натрію тіосульфату та амонію карбонату:



#### $KMnO_4$ – Калій перманганат (фармакопейна).

Сильні окисники ( $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ ,  $NaClO$ , хлорамін, хлорна вода) здатні окиснювати йодиди до вільного йоду. У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину  $KI$ , додають по 2-3 краплини розчинів  $H_2SO_4$  та  $KMnO_4$  і трохи хлороформу. Після перемішування спостерігають забарвлення хлороформного шару (нижній шар) у червоно-фіолетовий колір внаслідок виділення йоду:

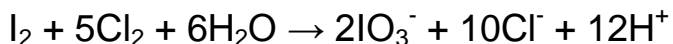
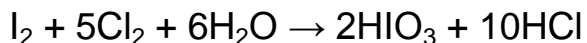
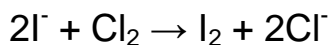
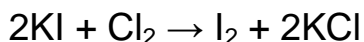


#### $Cl_2$ – розчин хлорної води (фармакопейна).

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають стільки ж хлорної води. Спостерігають утворення вільного йоду, який добре екстрагується багатьма органічними розчинниками (бензен, хлороформ та ін.), забарвлюючи їх в червоно-фіолетовий колір. Ідентифікувати йод можна також за

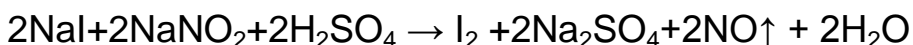


посинінням крохмалю (або йод-крохмального папірця). Якщо хлору ввести надлишок, то фіолетове забарвлення зникає.



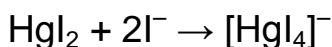
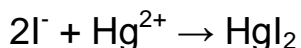
*NaNO<sub>2</sub> – Натрій нітрит (фармакопейна).*

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють стільки ж ацетатної кислоти та декілька крапель розчину натрію нітриту. Спостерігають утворення вільного йоду, який забарвлює розчин крохмалю в синій колір.



*HgCl<sub>2</sub> – Меркурій (II) хлорид.*

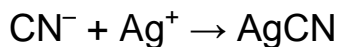
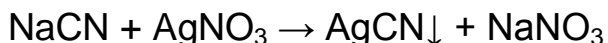
На фільтрувальний папір наносять по 1 краплині розчинів калію йодиду та меркурію (II) хлориду. Спостерігають утворення плями оранжево-червоного кольору:



**Реакції йонів CN<sup>-</sup>**

*AgNO<sub>3</sub> – Аргентум нітрат.*

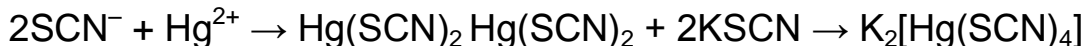
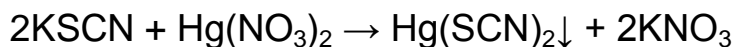
У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, добавляють кілька краплину розчину AgNO<sub>3</sub>. Спостерігають утворення білого сирного осаду:



**Реакції йонів SCN<sup>-</sup>**

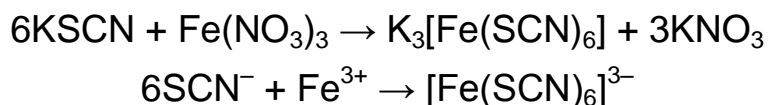
*Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Меркурій (II) нітрат.*

У пробірку вносять по 3-5 краплин розчинів калій тіоціанату та меркурій (II) нітрату. Спостерігають утворення осаду білого кольору. При дії надлишку калій тіоціанату осад розчиняється, внаслідок утворення комплексної сполуки:



Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – Ферум (III) нітрат.

На смужку фільтрувального паперу поміщають краплю солі феруму (III), краплю розведеного розчину HCl і 2-3 краплі розчину тіоціанату. Спостерігають утворення червоної плями:

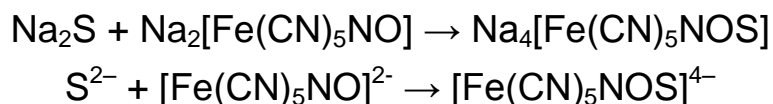


Чутливість реакції складає 0,6 мкг. Виявленню тіоціанатів заважають нітрити та йодиди.

**Реакції іонів S<sup>2-</sup>**

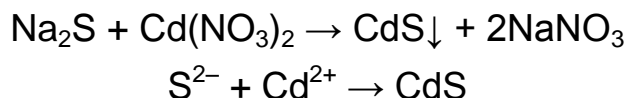
Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] – Натрій нітропрусид (фармакопейна).

У пробірку вносять 3-5 краплин розчину Na<sub>2</sub>S, добавляють по 2-3 краплі розчинів натрію нітропрусида та натрію гідроксиду. Спостерігають утворення комплексної сполуки червоно-фіолетового кольору:



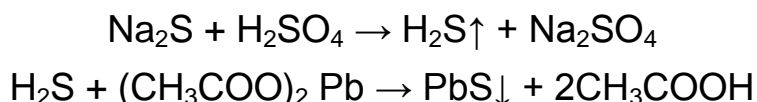
Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Кадмій нітрат.

У пробірку вносять по 3-5 краплин розчинів Na<sub>2</sub>S та Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Спостерігають утворення осаду характерного жовтого кольору:



Мінеральні кислоти.

При дії мінеральних кислот виділяється вільний сірководень (**Обережно, отруйна речовина, реакцію проводять у витяжній шафі!!!**), який ідентифікують по запаху, чи почорнінню фільтрувального папірця, змоченого розчином плюмбуму ацетату:



**Аналіз суміші аніонів другої групи**

Аніони другої групи можуть заважати виявленню один одного, тому їх ідентифікацію слід проводити в певній послідовності.

❖ Виявлення S<sup>2-</sup>-іонів проводять дією хлоридної кислоти. У присутності S<sup>2-</sup> іонів виділяється H<sub>2</sub>S, який можна ідентифікувати за специфічним запахом (**Обережно, отруйна**

**речовина!)** або почорнінням фільтрувального паперу, змоченого сіллю плюмбуму при внесенні його в пари  $H_2S$ .

❖ Якщо йони  $S^{2-}$  присутні, їх слід відділити, так як вони заважають ідентифікації інших аніонів групи. Для цього до досліджуваного розчину додають при нагріванні розчин цинку сульфід (до повного осадження  $ZnS$ ). Осад відділяють центрифугуванням, а в розчині виявляють інші аніони.

❖ Виявлення  $SCN^-$ -йонів проводять дією розчину феруму(III) хлориду. При наявності йонів  $SCN^-$  спостерігається інтенсивне криваво-червоне забарвлення.

❖ Виявлення  $I^-$ -йонів проводять дією хлорної води й хлороформу. У присутності йодид-йонів хлороформний шар (знизу!) забарвлюється у фіолетовий колір.

Виявлення  $Br^-$ -йонів проводять дією хлорної води й флуоресцеїну. Під дією вільного брома флуоресцеїн переходить в тетрабромфлуоресцеїн (еозин) червоного кольору.

Виявлення  $Cl^-$ -йонів проводять дією аргентум нітрату, використовуючи розчинність  $AgCl$  в  $(NH_4)_2CO_3$  та  $NH_3 \cdot H_2O$ .

### ***Характеристика аніонів третьої аналітичної групи***

До третьої аналітичної групи аніонів відносять аніони:  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $CH_3COO^-$ , які не мають групового реагенту. Солі Барію і Аргентуму цих аніонів розчинні у воді. Для їх виявлення використовують дію розчином дифеніламіну в сильно кислому середовищі. Схожу реакцію дають лише хромат- (дихромат-) іони.

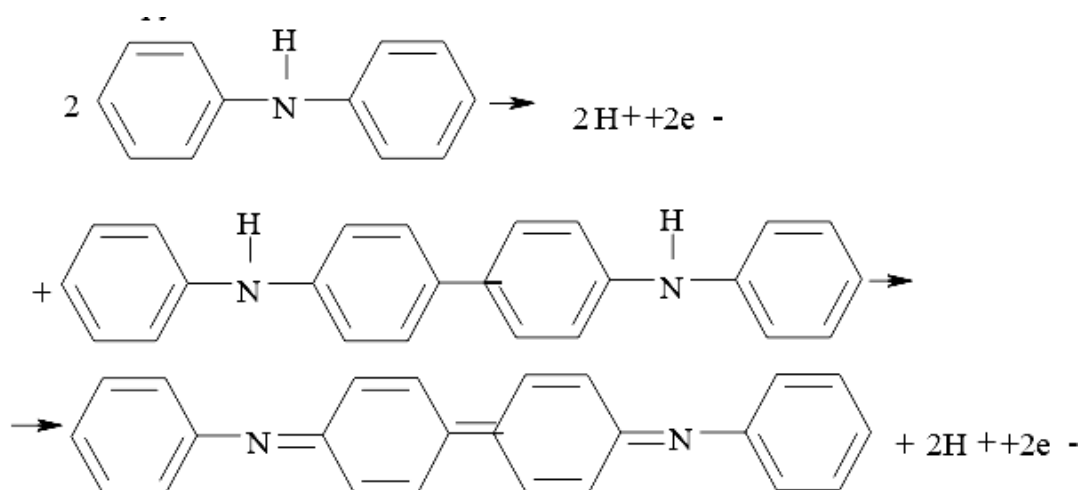
Органічні похідні нітратної кислоти (нітрогліцерин, нітросорбіт) застосовують як серцеві засоби. Натрій нітрит та деякі похідні нітратної кислоти застосовують при стенокардії. З неорганічних сполук Нітрогену в медичній практиці використовують нітроген (I) оксид  $N_2O$  або «веселильний газ», який має наркотичну дію.

*Важливіші реакції виявлення.*

#### **Реакції йонів $NO_3^-$**

##### *Дифеніламін (фармакопейна).*

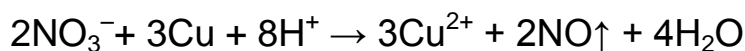
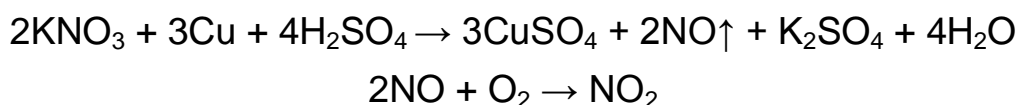
У пробірку вносять 2-3 краплини розчину дифеніламіну, а тоді 1 краплину розчину  $KNO_3$ . Спостерігають утворення на стінках пробірки сполуки синього кольору:



Чутливість реакції складає 0,6 мкг. Реакції заважають інші окисники (зокрема, аніони  $\text{NO}_2^-$ ).

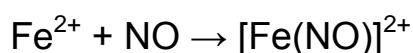
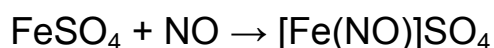
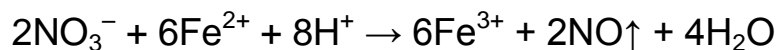
#### Металічна мідь.

Очищені металічні стружки поміщають у пробірку, добавляють (**Обережно! Реакцію проводять у витяжній шафі!!!**) 0,5-1 мл концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 3-5 краплин розчину калію нітрату. Суміш нагрівають: спостерігають виділення нітрогену діоксиду  $\text{NO}_2$  бурого кольору.



#### $\text{FeSO}_4$ – Ферум (II) сульфат.

У пробірку поміщають 5-6 краплин розчину  $\text{KNO}_3$ , 7-8 краплин насиченого розчину  $\text{FeSO}_4$ , перемішують і обережно по стінках пробірки вливають концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Спостерігають забарвлення межі розділу водного шару і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , у темно-коричневий колір, що викликано утворенням  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ :

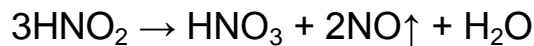
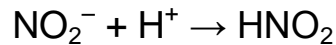
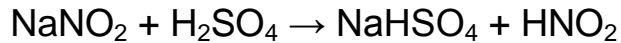


Чутливість реакції складає 2,5 мкг.

## Реакції йонів $\text{NO}_2^-$

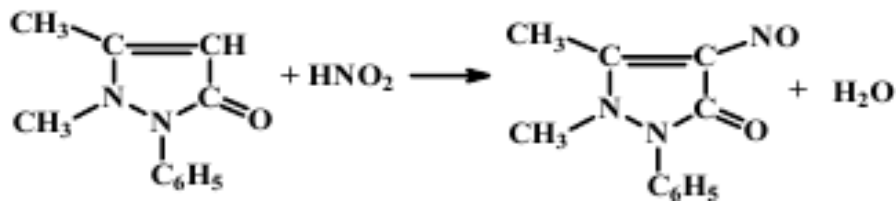
### Реакція з кислотами (фармакопейна).

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину  $\text{NaNO}_2$  і 1-2 краплини розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Спостерігають виділення нітрогену діоксиду  $\text{NO}_2$  бурого кольору (**Обережно! Реакцію проводять у витяжній шафі!!!!**):



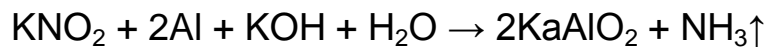
### Антипірин (фармакопейна).

У пробірку вносять 4-5 краплин досліджуваного розчину, додають 2-3 краплі хлоридної кислоти та декілька крапель антипірину. Спостерігають появу яскраво-зеленого кольору нітросоантипірину:  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{NaCl}$



### Металічний алюміній.

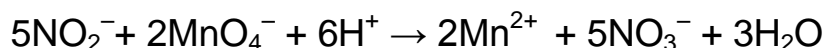
У пробірку поміщають по 3-5 краплин розчину  $\text{NaNO}_2$  і концентрованого розчину натрій гідроксиду. До суміші додають шматок алюмінію і нагрівають. Виділяється амоніак, який ідентифікують внесенням до отвору пробірки змоченого водою червоного лакмусового папірця (колір його змінюється на синій):



Йони  $\text{NO}_3^-$  поведуться аналогічно.

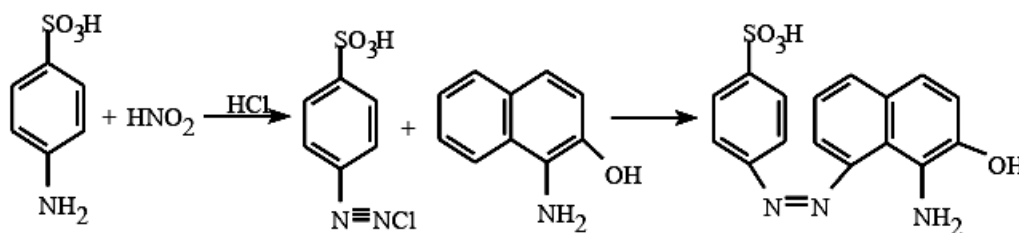
### $\text{KMnO}_4$ – Калій перманганат.

У пробірку поміщають 3-4 краплини розчину  $\text{KNO}_2$ , додають 2-3 краплини розчинів  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 1-2 краплини розчину  $\text{KMnO}_4$ . Після перемішування спостерігають знебарвлення розчину  $\text{KMnO}_4$ :



### Реактив Грісса.

Реактив Грісса є сумішю сульфанілової кислоти та 1-аміно-2-нафтолу. При взаємодії даного реактиву з нітрит-іонами утворюється азосполука яскравочервоного кольору:

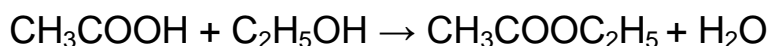


Чутливість реакції складає 0,01 мкг

### **Реакції йонів $\text{CH}_3\text{COO}^-$**

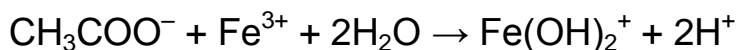
#### Реакція утворення естерів (фармакопейна).

До 5-6 мл розчину натрію ацетату, додають 3-4 мл концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і стільки ж амілового спирту. Суміш обережно нагрівають на водяній бані, після чого виливають у холодну воду. Відбувається утворення амілацетату, який розпізнають за характерним запахом «грушевої есенції»:



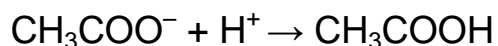
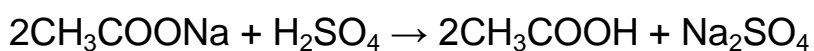
#### $\text{FeCl}_3$ – Ферум (III) хлорид (фармакопейна).

У пробірку поміщують 5-6 краплин розчину  $\text{FeCl}_3$ , додають стільки ж краплин розчину натрію ацетату, розводять суміш 1-2 мл дистильованої води і кип'ятять. Спостерігають утворення оранжево-червоного кольору в розчині, а тоді появу такого ж кольору осаду:



#### $\text{H}_2\text{SO}_4$ – розведена сульфатна кислота.

До 5-6 мл розчину натрію ацетату додають 3-4 мл розведеної  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і суміш обережно нагрівають. Виділяється ацетатна кислота, яку розпізнають за специфічним запахом:



### **Аналіз суміші аніонів третьої групи**

Виявлення аніонів третьої групи у суміші проводять здебільшого дробним методом. Оптимальною можна вважати наступну схему аналізу.

❖ Виявлення  $\text{NO}_3^-$ -йонів проводять дією феруму (II) сульфату в кислому середовищі. Утворюється комплексна сполука  $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$  бурого кольору.

❖ Виявлення  $\text{NO}_2^-$ -йонів проводять дією сульфатної кислоти, при цьому виділяються бурий газ  $\text{NO}_2$ .

❖ Виявлення  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -йонів проводять дією феруму (III), утворюється червоно-бурий осад феруму (III) ацетату.

# ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II

---

---

## Розділ 2. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

### **Тема 4.** Методи кількісного аналізу. Титриметричний метод аналізу

Методи кількісного аналізу широко застосовують у багатьох галузях науки, техніки і виробництва. Вони займають провідне місце в практиці санітарно-гігієнічних, біохімічних, клінічних і контрольно-аналітичних лабораторій для визначення якості питної та стічних вод; харчових продуктів, повітря, ґрунту; вмісту токсинів у воді, повітрі, ґрунті; при опрацюванні заходів оздоровлення умов праці та охорони навколишнього середовища. Завдяки цим методам у клінічних та біохімічних лабораторіях вивчають хімічний склад окремих органів і тканин, обмін речовин в організмі людини і тварин у нормі та при патології. Хімічний аналіз крові, сечі, шлункового соку та інших біологічних рідин полегшує діагностику захворювання і дає змогу стежити за перебігом хвороби у динаміці, виявлення підробки ліків.

*Основне завдання кількісного аналізу* – встановлення кількісного (процентного або молекулярного) складу речовин.

В залежності від вирішення завдань, виділяють три групи методів кількісного аналізу: фізичні, фізико-хімічні та хімічні.

Перша група базуються на вимірюванні фізичних властивостей речовин – коефіцієнту заломлення, радіоактивності, в'язкості, густини та ін. Найпоширеніші *фізичні методи* кількісного аналізу – це рефрактометрія, мас-спектрометрія.

В основі другої групи методів аналізу лежить вимірювання фізико-хімічних властивостей досліджуваної речовини. До фізико-хімічних (інструментальних) методів відносяться:

оптичні:

– *колориметрія* – заснована на вимірюванні кількості світла, яке поглинається кольоровам розчином;

– *турбідиметрія* – базується на вимірюванні кількості світла, яке поглинуте білою суспензією;



– *нефелометрія* – заснована на вимірюванні кількості світла, яке розсіюється частинками суспензії;

– *спектрофотометрія* – базується на вимірюванні спектрів поглинання досліджуваної речовини у інфрачервоній, видимій та ультрафіолетовій областях спектру;

– *поляриметрія* – заснований на вимірюванні обертання площини поляризації;

– *рефрактометрія* – базується на вимірюванні коефіцієнту заломлення речовини;

та електрометричні:

– *кондуктометрія* – дослідження електропровідності розчину;

– *потенціометрія* – вивчення потенціалів, які виникають між розчином та зануреним у нього електродом.

Третя група ґрунтується на хімічних властивостях досліджуваної речовини та її хімічних реакціях.

*Хімічні методи* в свою чергу поділяються на: ваговий аналіз (гравіметричний метод аналізу) – базується на точному зважуванні маси досліджуваного компонента, відділеного від інших компонентів системи або в хімічно чистому стані, або у вигляді сполуки точно відомого складу; об'ємний аналіз (титриметричний метод аналізу) – базується на точному вимірюванні об'ємів розчину реактиву точно відомої концентрації, витраченого на реакцію з даною кількістю досліджуваної речовини.

Найбільше значення мають *гравіметричний* і *титриметричний*. Їх називають класичними методами кількісного хімічного аналізу.

*Титриметричний метод аналізу (титриметрія)* – це кількісний метод аналізу, що ґрунтується на точному вимірюванні об'єму стандартного розчину, який витрачається на титрування точно взятого об'єму розчину речовини, що визначається.

Титриметричний метод аналізу має ряд переваг над іншими методами аналізу: простота обладнання; швидкість виконання аналізу; можливість автоматизації процесу; досить висока точність (відносна похибка визначень 0,01-0,1%).

Всі титриметричні методи аналізу класифікують:

– *за типом реакції* (покладена реакція в основу методу): кислотно-основна, окисно-відновна, осадження, комплексоутворення;

– *за робочим розчином методу*: аргентометрія, хроматометрія, йодометрія, перманганатометрія;

– за способом титрування: пряме та непряме (замісникове) титрування, зворотнє (за залишком) та реверсне.

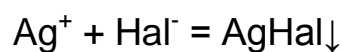
Залежно від *типу реакції* між титрантом і досліджуваною речовиною методи титриметричного аналізу поділяють на:

– *метод кислотно-лужної взаємодії (метод нейтралізації)* – в основі методу лежить реакція нейтралізації між кислотами та основами. *Метод нейтралізації* – це метод об'ємного аналізу, в якому використовуються титровані розчини кислот та лугів.

– *метод комплексоутворення* – в основі методу лежать реакції утворення комплексних сполук. Метод кількісного визначення катіонів металів з використанням робочого титрованого розчину трилону Б. *Комплексоутворення* – це складні органічні полідентатні ліганди, які здатні утворювати з катіонами різних металів у стехіометричному співвідношенні 1:1 міцні і добре розчинні у воді внутрішньокомплексні сполуки – *хелати*.

– *метод окисно-відновного титрування (редоксиметрія)* – з окисно-відновними реакціями пов'язані дихання і обмін речовин, фотосинтез і нервова діяльність живих організмів та ін. Методи окисно-відновного титрування засновані на окисно-відновних реакціях. На цей час розроблено багато методів окисно-відновного титрування, які класифікують відповідно за застосованим робочим розчином (*титрантом*). Найбільше застосування одержали методи *перманганатометрії* та *йодометрії*.

– *метод осадження* – в основі методу лежать реакції утворення осадів. Метод, який ґрунтується на кількісному осадженні з досліджуваного розчину певних йонів. Найчастіше застосовують аргентометрію, яка дає можливість кількісно визначати галогенід йони ( $\text{Hal}^-$ ) (хлориди, броміди, йодиди) та тіоціанати шляхом титрування розчином  $\text{AgNO}_3$  за схемою:



За робочим розчином титриметричні методи аналізу класифікують відповідно до назви речовини робочого розчину: аргентометрія, хроматометрія, йодометрія, перманганатометрія

*Аргентометрія* – титриметричний метод аналізу для кількісного визначення аніонів, які утворюють із катіоном  $\text{Ag}^+$  малорозчинні сполуки. Найчастіше застосовується для визначення вмісту галогенідів (особливо хлоридів), тіоціанатів, ціанідів.

*Йодометрія* – метод титриметричного кількісного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні кількості йоду, який витрачається на окиснення відновників або виділяється внаслідок окиснення розчину йодиду калію.

*Перманганатометрія* – метод титриметричного аналізу, в якому об'єм досліджуваного речовину визначають титруванням перманганатом калію. Перманганатометрію використовують для визначення багатьох відновників, наприклад, заліза (II), ванадію (IV), урану (IV), марганцю (II) та речовини органічного походження, які здатні окислюватись розчином перманганату калію (спирти, оксикислоти, альдегіди, ненасичені кислоти тощо).

*За способом титрування* використовують наступні методи: пряме, зворотне й замісне титрування.

При *прямому* титруванні розчин досліджуваної речовини безпосередньо титрують стандартним розчином

*Зворотне* титрування застосовують тоді, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом. У цьому випадку до досліджуваного розчину додають надлишок (певний об'єм) розчину третьої речовини відомої концентрації, яка реагує з досліджуваною речовиною у еквівалентній кількості. Надлишок третьої речовини відтитровують стандартним розчином.

*Замісне* титрування застосовують, якщо речовина, яку визначають, не взаємодіє з титрантом або реагує з ним не в стехіометричному відношенні. У цьому випадку досліджувану речовину переводять у таку хімічну сполуку, яка може бути відтитрована титрантом.

У титриметричному аналізі використовують різний вимірювальний хімічний посуд для установлення об'єму розчинів. Вимірювання об'ємів розчинів здійснюють за допомогою бюреток, мірних піпеток і мірних колб, а подається в одиницях л або мл ( $\text{дм}^3$ ). Для приблизного вимірювання об'ємів користуються мензурками і мірними циліндрами.

Вимірювання об'ємів розчинів і ємності посуду необхідно проводити з достатньою точністю. Похибки в вимірюванні об'ємів розчинів і ємності посуду зумовлюють похибки в кінцевому розрахунку результатів аналізу.

Для точного вимірювання об'ємів розчинів слід бути переконаним у точності бюреток, піпеток і мірних колб.

*Мірний посуд* – призначений для точного вимірювання об'ємів. До мірного посуду відносять: мірні колби, мірні циліндри, мірні стакани, об'ємні піпетки (піпетка Мора, градуйована піпетка), бюретки.



Бюретка



Мірні та мікропіпетки



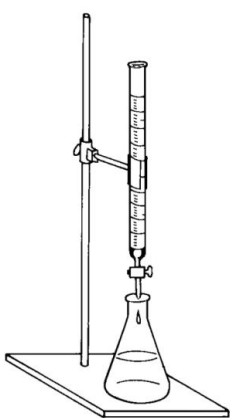
Мірні та конічні колби



Мірні стакани



Лійки хімічні

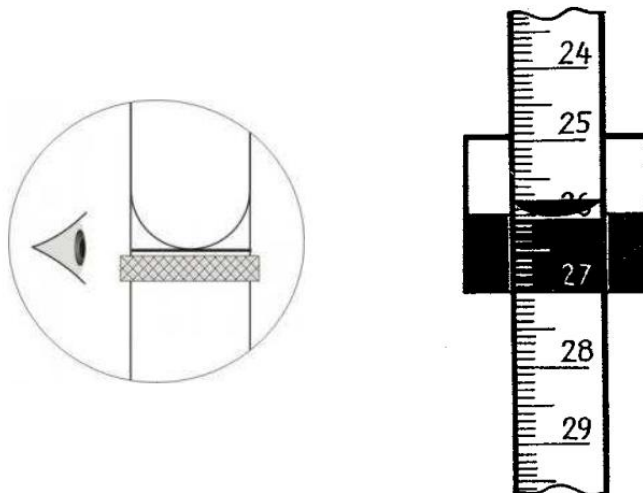


Прилад для титрування



Мірні циліндри

Для правильного встановлення положення меніска рідини потрібно, щоб око працюючого обов'язково було на рівні дотичної до угнутості меніска (рис. 4.1). Якщо ця дотична розміщується між рисками, то приблизно оцінюють положення угнутості меніска в сотих долях мілілітра.



**Рис. 4.1.** Положення ока працюючого до угнутості меніска

*Титрування* – це додавання (приливання) одного розчину до другого.

На практиці процес титрування відбувається таким чином:

1. У бюретку наливають стандартний розчин (титрант) до нульової позначки, слідкуючи, щоб у носіку бюретки не було пухирців повітря.

2. Піпеткою до конічної колби вміщують певний об'єм проби розчину, що аналізують, і декілька крапель індикатору – відбувається певне забарвлення проби.

3. Дуже повільно (по краплях) з бюретки до проби додають титрант, безперервно збовтуючи вміст конічної колби. Титрування закінчується в той момент, коли забарвлення індикатора змінюється від однієї краплі титранту.

4. Записують об'єм титранту, який пішов на титрування.

5. Титрування повторюють ще не менше, ніж два рази. Титрування є правильним, якщо у паралельних вимірах об'єм не відрізняється більш ніж на 0,03 мл. Концентрацію розчину визначають за середньоарифметичним значенням об'ємів.

Існують певні вимоги до хімічних реакції, які використовують у титриметричному аналізі. Вони повинні задовольняти наступним вимогам:

1) речовини, які вступають в реакцію, повинні реагувати у чітко визначених кількісних співвідношеннях (стехіометричних відношеннях);

2) реакція між досліджуваною речовиною і стандартним розчином реактиву повинна проходити швидко і практично до кінця;

3) сторонні речовини, які присутні у досліджуваній пробі та перейшли в розчин разом з досліджуваною речовиною, не повинні заважати титруванню досліджуваної речовини;

4) точка еквівалентності повинна фіксуватися тим чи іншим способом різко й точно;

5) реакції повинні проходити за можливістю при кімнатній температурі;

6) титрування не повинно супроводжуватися побічними реакціями, які спотворюють результати аналізу.

Усі робочі розчини, що використовують в титриметрії, поділяють на первинні (виготовлені) та вторинні (встановлені) стандарти. *Стандартні розчини* – це розчини, з точно відомою концентрацією.

#### *Класифікація стандартних розчинів*

1. Первинні стандарти -це розчини, які готуються з точної наважки (розчини  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ );

2. Вторинні стандарти – це розчини, які готують з приблизної наважки, концентрація яких встановлюється за первинними стандартами (розчини  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{AgNO}_3$ )

Приготування стандартних розчинів можливо трьома способами:

– *із фіксаналу*: ампула з точною наважкою речовини, яку розчиняють у певному об'ємі розчинника. *Фіксанали* (стандарт-титри) – це виготовлені та запаяні в скляні ампули точно зважені маси твердих або точно відміряні об'єми рідких речовин, необхідні для приготування виключно 1 л розчину певної концентрації (наприклад, 0,1 н.). Щоб приготувати розчин з фіксаналу, ампулу старанно миють і витирають. У мірну колбу на 1 л вставляють лійку з вкладеним у неї бойком таким чином, щоб довгий кінець його ввійшов у трубку лійки, а короткий (гострий) був направлений догори. Дно вимитої ампули пробивають гострим кінцем бійка в лійці. Другим бойком пробивають верхнє дно ампули і сильним струменем води повністю вимивають вміст ампули в колбу. Потім ретельно перемішують отриманий розчин і доводять його дистильованою водою до позначки 1 л;

– *за точною наважкою*: точно зважена маса, яку розчиняють в певному об'ємі розчинника. Приготування стандартних розчинів за точною наважкою зводиться до

зважування на аналітичних вагах точної наважки необхідної речовини з подальшим розчиненням її в колбі певного об'єму. На аналітичних терезах беруть наважку відповідної речовини, розчиняють її в мірній колбі та доводять об'єм розчину водою до мітки. Якщо відома маса розчиненої речовини та об'єм мірної колби, нескладно визначити титр розчину або молярну концентрацію еквіваленту речовини в розчині. Приготовлений цим способом розчин називають *первинним стандартним розчином* або *розчином з приготованим титром*. Такі розчини готують з речовин, які мають назву – первинні стандарти. Встановлені певні вимоги до речовин для первинних стандартних розчинів:

1. Речовини, з яких готують первинні стандартні розчини, повинні мати склад, який точно відповідає хімічній формулі.

2. Речовини повинні мати вищу ступінь очищення (ч.д.а. – чистий для аналізу).

3. Речовини повинні бути стійкими при зберіганні (не розкладатися, не випаровуватися, не поглинати вологу й газу тощо).

4. Бажано, щоб речовини мали досить високу еквівалентну масу для запобігання значної похибки при зважуванні;

– *за приблизною наважкою*, з наступним визначенням точної концентрації (титру) за вихідною речовиною.

Приготування вторинних стандартних розчинів з речовин, що не відповідають вище перерахованим вимогам (наприклад, леткі, гігроскопічні, що поглинають газу тощо) немає потреби брати точну наважку речовини, тому що, при всій старанності, не можна одержати розчин з точною концентрацією.

Отже наважку необхідної речовини зважують швидко і приблизно на техномічних вагах, розчиняють її й розбавляють розчин до певного об'єму дистильованою водою. Точну концентрацію вторинного стандартного розчину встановлюють титруванням цього розчину первинним стандартним розчином (або навпаки) до зміни забарвлення відповідного індикатора. Процес визначення точної концентрації вторинного стандартного розчину за первинним стандартним розчином називається **стандартизацією розчину**.

Титриметричний метод аналізу базується на визначенні кількості досліджуваної речовини або її складової частини внаслідок проведення певної хімічної реакції між досліджуваною речовиною та реагентом (титрантом).

*Титрування* – повільне (по краплях) додавання стандартного розчину до розчину, що аналізується, до моменту встановлення точки еквівалентності.

*Точка еквівалентності (ТЕ)* – це момент титрування, коли кількість еквівалентів титранту дорівнює кількості еквівалентів речовини, що визначають. Точка еквівалентності визначається з допомогою індикаторів – речовин, які повинні змінювати своє забарвлення в точці еквівалентності.

Кінцева точка титрування (КТТ) – момент титрування, коли змінюється якась властивість розчину, наприклад, забарвлення, утворення осаду. КТТ не завжди співпадає з ТЕ, але бажано, щоб вона була близькою до неї.

Встановлення кінцевої точки титрування (фіксування КТТ) або точки еквівалентності (ТЕ) є важливим процесом, так як від точності визначення її залежить точність результатів аналізу. Часто кінець титрування встановлюють за зміною забарвлення титрованого розчину або індикатора, який вводиться на початку або в кінці титрування. Застосовують також безіндикаторні методи засновані на використанні спеціальних приладів, що реєструють зміни, які відбуваються в титрованому розчині у процесі титрування. Такі методи називають *фізико-хімічними або інструментальними методами визначення ТЕ*. Вони базуються на вимірюванні електропровідності, значень потенціалів, оптичної густини та інших фізико-хімічних параметрів титрованих розчинів, які різко змінюються у ТЕ.

Методи фіксування точки еквівалентності:

– *візуально* – за зміною забарвлення розчину, коли досліджувана речовина або титрант забарвлені (бо у ТЕ концентрація досліджуваної речовини зменшується до мінімуму, а концентрація титранту починає зростати);

– *візуально* – за появою каламуті або за зміною забарвлення розчину, яке викликається утворенням продуктів реакції або індикатора, якщо досліджувана речовина та титрант безбарвні;

– *фізико-хімічними (інструментальними) методами* з наступним аналізом кривих титрування, що відображають зміни, які відбуваються у процесі титрування (зміни фізико-хімічних параметрів титрованих розчинів).

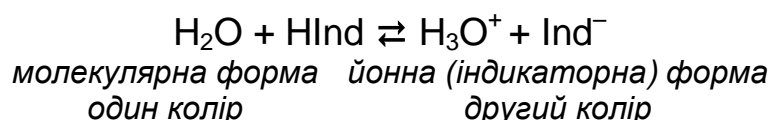
### ***Теорія індикаторів Б. Освальда (1984 р.)***

Більшість кислот і основ, які визначають або використовують в якості титрантів, є безбарвними і реакції між ними не супроводжуються яскравими зовнішніми ефектами. Це



потребує знаходження способів визначення точки еквівалентності при титруванні. Одним із таких способів є застосування спеціальних забарвлених сполук, які називають індикаторами.

*Індикатори* – це слабкі органічні кислоти (HInd) або основи (IndOH), які змінюють своє забарвлення залежно від pH розчину. Як правило, це слабкі органічні кислоти, основи чи амфоліти. Властивості кислотних індикаторів характеризуються рівновагою:



При цьому недисоційовані молекули та йони мають різне забарвлення. Зміну забарвлення пояснює йонна теорія індикаторів Б. Оствальда. Але з позиції цієї теорії не можна пояснити причину зміни забарвлення HInd і Ind<sup>-</sup>. Тому поведінка індикаторів тепер доповнюється хромофорною теорією, відповідно до якої зміна забарвлення пов'язана зі зміною їх структури при дії H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> чи OH<sup>-</sup>. При цьому утворюються хромофорні групи за рахунок перерозподілу електронної густини, які й відповідають за появу забарвлення.

Кінець реакції між титрованим та досліджуваним розчинами встановлюють за зміною забарвлення індикатора (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

#### Зміна забарвлення індикатора у середовищах

Індикатор	Забарвлення у кислому середовищі	Забарвлення у лужному середовищі	Інтервал переходу забарвлення, pH
Фенолфталеїн	безбарвний	малиновий	8,2-10,5
Метилоранж	рожевий	жовтий	3,1-4,4

Принцип вибору індикатора такий: інтервал переходу індикатора повинен співпадати зі стрибком титрування. Інтервал значення pH, в якому індикатор змінює своє забарвлення, називається *інтервалом переходу забарвлення індикатора*. Індикатори, у яких забарвлена тільки одна форма, називаються *одноколірними* на відміну від *двокольорових*, у яких обидві форми забарвлені в різні кольори. Індикатори повинні мати інтенсивне забарвлення, щоб при незначних концентраціях (10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup>моль/л) розчин, що титрується, був досить чітко

забарвлений. Отже, кількість індикатора повинна бути мінімальною, щоб істотно не впливати на результат аналізу.

У процесі титрування змінюються рівноважні концентрації речовини, титранту і продуктів реакції. При цьому пропорційно концентраціям речовин змінюються і властивості розчину.

*Стрибок титрування* – різка зміна рН розчину, що спостерігається поблизу точки еквівалентності, тобто в кінці титрування (рис. 4.2). Така різка зміна рН розчину, що титрують, відбувається практично при додаванні однієї краплі титрованого (робочого) розчину.

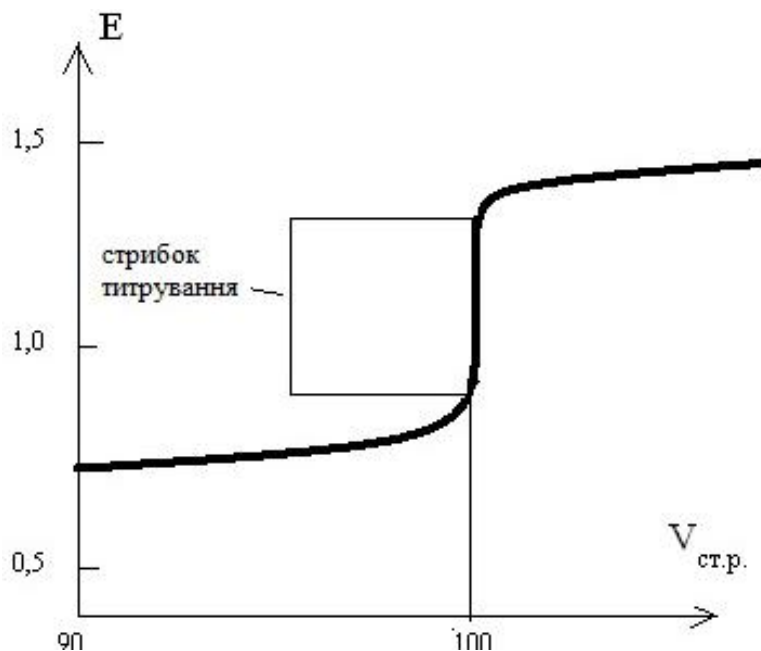


Рис. 4.2. Стрибок титрування

### ***Розрахунки у титриметричному методі аналізу***

В основі всіх розрахунків у титриметрії лежить закон еквівалентів.

*Закон еквівалентів* – об'єми розчинів речовин, що реагують між собою, обернено пропорційні їхнім молярним концентраціям еквівалентів:

$$C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2,$$

де,  $V$  – об'єм, мл;  $C$  – молярна концентрація.

*Еквівалентом* називають реальну або умовну частинку молекули, яка еквівалентна (приєднує або відщеплює) одному йону Гідрогену в кислотно-основній реакції або одному електрону в реакції окиснення-відновлення.

*Фактор еквівалентності* – число, що показує, яка частка умовної частини речовини реагує (еквівалентна) з одним іоном гідрогену чи електроном.

$$V_{\text{екв}} = \frac{m}{M_{\text{екв}}} \quad f_{\text{екв}} = \frac{1}{n} \quad M_{\text{екв}} = M \cdot f_{\text{екв}}$$

де,  $n$  – число іонів  $\text{H}^+$  у молекулі кислоти, або гідроксид-іонів  $\text{OH}^-$  у молекулі основи, або добуток валентності металу на кількість атомів металу в молекулі солі;  $f_{\text{екв}}$  – фактор еквівалентності.

*Молярна маса еквіваленту речовини* – маса одного моля еквівалентів речовини, що дорівнює добутку фактору еквівалентності  $f$  на молярну масу речовини:

*Молярна концентрація* – кількість речовини, що міститься в 1 л розчину:

$$C = \frac{m}{V} = \frac{m}{M \cdot V}; [\text{моль/лМ}],$$

де,  $C$  – молярна концентрація, моль/л;  $V$  – об'єм розчину, л;  $v$  – кількість речовини, моль;  $m$  – маса речовини, г;  $M$  – молекулярна маса речовини, г/моль

*Нормальна (еквівалентна) концентрація* – кількість моль-еквівалентів речовини, що міститься в 1 л розчину:

$$C_{\text{екв}} = \frac{V_{\text{екв}}}{V} = \frac{m \cdot 1000}{E \cdot V(\rho - \nu \gamma)} [\text{моль/л}],$$

де  $V_{\text{екв}}$  – кількість речовини еквівалента, моль,  $V$  – об'єм розчину, л.

*Титр* – маса розчиненої речовини, яка міститься в 1 мл розчину:

$$T = \frac{m}{V}, [\text{г/мл}].$$

де,  $T$  – титр, г/мл;  $m$  – маса розчиненої речовини, г;  $V$  – об'єм розчину, мл.

*Молярна концентрація* речовини, що позначається  $C_m$  є відношенням кількості речовини до маси розчинника.

$$C_m = \frac{V_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчинника}}},$$

де,  $v$  – кількість речовини, моль,  $m$  – маса розчинника, кг.

*Масова частка (W)* – це відношення маси компонента (розчиненої речовини) до загальної маси системи (розчину, суміші). Це безрозмірна величина, що виражається частками одиниці, відсотками.

$$W_{\text{розч.реч.}} = \frac{m_{\text{розч.реч.}}}{\tau_{\text{розчину}}} \times 100\%$$

Розрахунок *наважки* для приготування робочого розчину:

$$Q_{\text{речовини}} = \frac{N \cdot E \cdot V}{1000} [\text{г}],$$

де,  $Q$  – наважка речовини, г;  $N$  – нормальність (еквівалентна) концентрація, г-екв/л;  $E$  – еквівалент речовини;  $V$  – об'єм речовини, мл.

Розрахунок титру через наважку ( $Q$ ) та об'єм ( $V$ ) розчину:

$$T = \frac{Q}{V}$$

Розрахунок нормальності (еквівалентної) концентрації через титр ( $T$ ) та ( $E$ ) еквівалент:

$$N = \frac{T \cdot 1000}{E}$$

Розрахунок титру через нормальність (еквівалентну) концентрацію ( $N$ ) та еквівалент ( $E$ ) в 1 л розчину:

$$T = \frac{N \cdot E}{1000}$$

## Тема 5. Метод кислотно-основного титрування

Кислотно-основне титрування базується на реакції нейтралізації між кислотами та основами (*метод нейтралізації*). *Метод нейтралізації* – це метод об'ємного аналізу, в якому використовуються титровані розчини кислот та лугів.

В основі даного методу лежить визначення об'ємів кислот, лугів та солей, які при гідролізі утворюють кислу або лужну реакції середовища. Використовуючи кислотно-основний метод титрування та розрахункові формули можна визначити концентрацію речовин, які у розчинах дають кислу або лужну реакцію середовища.

У залежності від природи *титранту* (досліджуваного розчину) розрізняють *ацидиметричне титрування* (титрант – кислота) та *алкаліметричне титрування* (титрант – основа). Графічно процес титрування має криву титрування, яка є зміною рН від об'єму(частки) титранту (*рис. 5.1*).

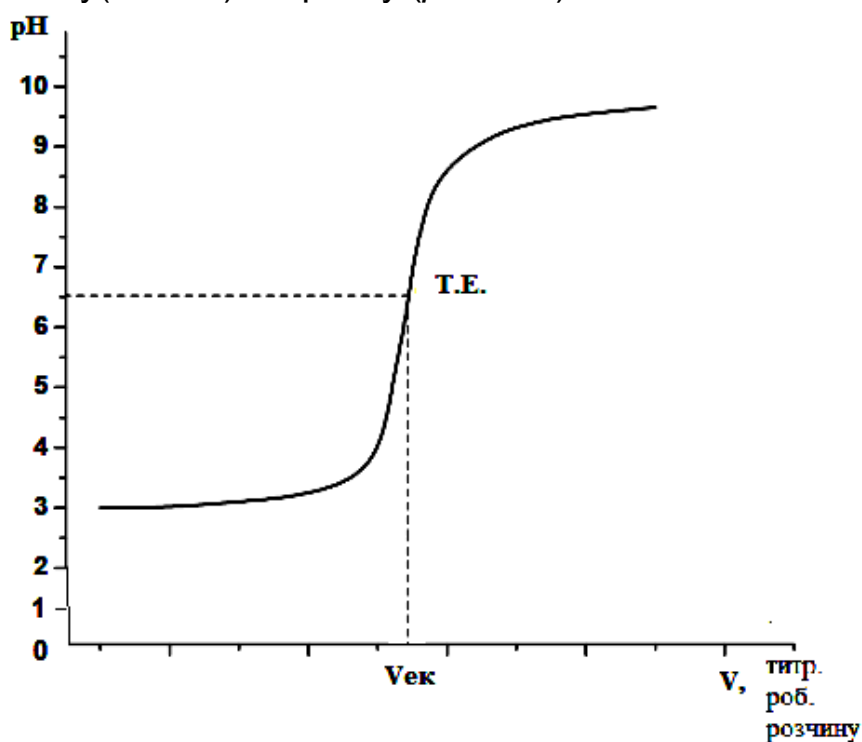
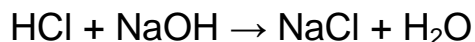


Рис. 5.1. Крива кислотно-основного титрування

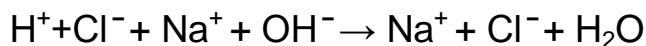
За класичною теорією Арреніуса *кислота* – це речовина, яка дисоціює у водному розчині з відщепленням  $H^+$ , а *основи* –  $OH^-$ .

В основі методу лежить реакція нейтралізації.

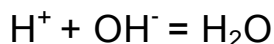
**Наприклад:**



У йонному вигляді:



Скорочене йонне рівняння:



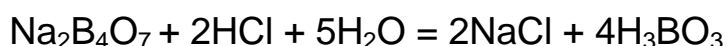
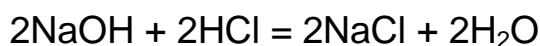
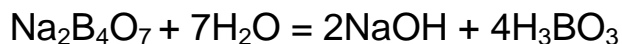
Залежно від титрованого розчину метод нейтралізації поділяють на метод алкаліметрії та ацидиметрії.

*Ацидиметрія* – це метод визначення основ та солей, що дають під час гідролізу лужну реакцію, титрованим розчином кислоти.

Титровані робочі розчини методу – це розчини кислот (HCl або  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Так як ці речовини не можуть бути використані для приготування титрованих розчинів з приготованим титром, то їх титр встановлюють за вихідними речовинами. У якості вихідних для встановлення титрів кислот використовують  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (натрій тетраборат або бура) або  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (натрій карбонат).

Розглянемо детальніше властивості бури ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), як вихідної речовини. При взаємодії розчину бури із хлоридною кислотою проходить реакція:



Перевага бури, як вихідної речовини, у великій еквівалентній масі:

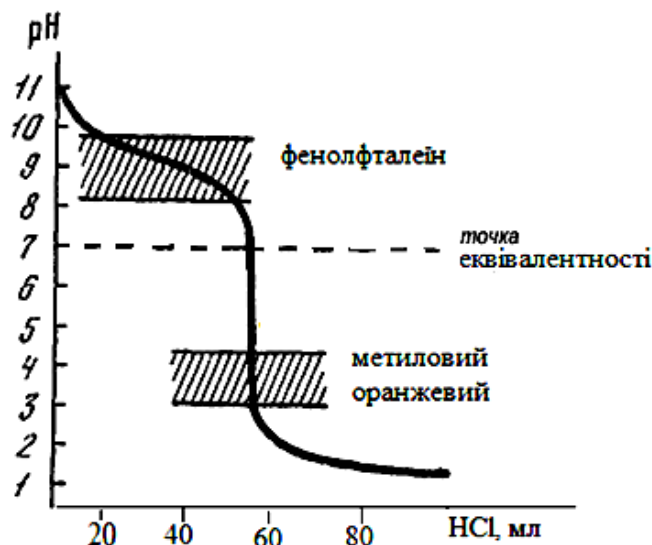
$$M_{\text{екв}} = f \cdot M_r = 38142 = 19071 \cdot 0,5 \text{ г}$$

Недоліком бури є те, що десятиводна сіль при зберіганні поступово втрачає частину кристалізаційної води та склад такої вивітреної солі не відповідає хімічній формулі; тому буру потрібно перекристалізувати перед тим, як використати її для встановлення концентрації кислоти.

Хід титрування графічно зображують кривою титрування.

*Крива титрування* – це графік залежності параметрів системи, який пов'язаний з концентрацією речовини що титрується, титранту або продукту зі складом розчину в процесі титрування.

В ацидиметрії графік залежності має такий вигляд (рис. 5.2):



**Рис. 5.2.** Крива титрування Натрій гідроксиду хлоридною кислотою

*Стрибок титрування* – це різка зміна pH розчину, що спостерігається поблизу точки еквівалентності, тобто в кінці титрування.

Посередині стрибка титрування знаходиться точка еквівалентності з величиною  $\text{pH} = 7$ .

*Точка еквівалентності* – це величина pH, при якому речовини прореагували в еквівалентних кількостях. Кінець титрування визначають за зміною забарвлення індикатора. Принцип вибору індикатора такий: інтервал переходу індикатора повинен співпадати зі стрибком титрування.

Стрибок титрування  $\text{pH} = 10 - 4$ , точка еквівалентності  $\text{pH} = 7$ . Індикатор вибираємо метилоранж, тому що його інтервал переходу  $\text{pH} = 3,1-4,4$  співпадає зі стрибком титрування. У досліджуваному розчині основи метилоранж жовтий, а в кінці титрування змінює забарвлення на рожеве.

*Ацидиметрію використовують* для попереднього аналізу дослідження або у тих випадках, коли немає можливості застосувати інші методи. Методом ацидиметрії встановлюють:

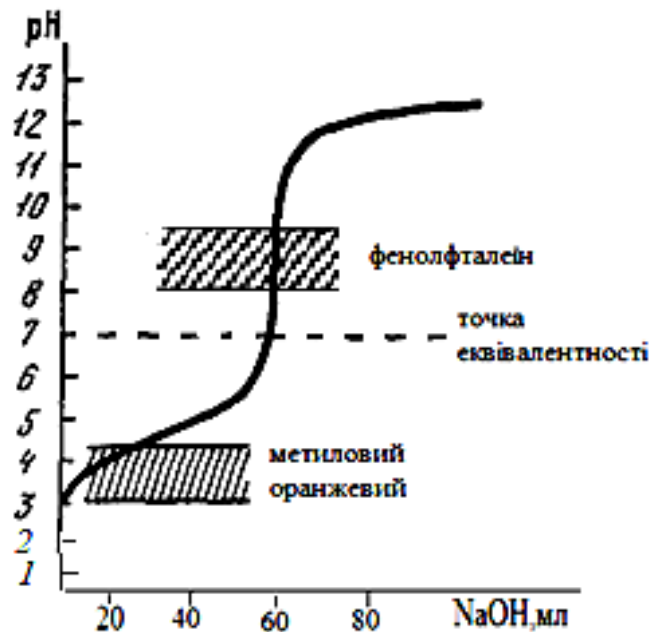
- NaOH, KOH, які використовують у фармації для аналізу;
- $\text{NH}_4\text{OH}$  – визначають у питній воді, його надлишок негативно впливає на ЦНС;
- $\text{NaHCO}_3$  – антацидний засіб;
- визначають тимчасову твердість води;
- визначають pH кишкового соку.

**Алкаліметрія** – об'ємний метод кількісного визначення кислот, а також солей, здатних гідролізуватися у водних розчинах ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), а також сумішей солей і гідроксидів ( $\text{NH}_4\text{OH}$  і  $\text{NaOH}$ ).

Даний метод теж заснований на реакції нейтралізації, взаємодії між кислотами та основами.

У якості робочих розчинів використовують розчини гідроксидів  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$ . Так як ці речовини не можуть бути використані для приготування титрованих розчинів з приготованим титром, то їх титр встановлюють за цими речовинами. Для встановлення титрів розчинів лугів в якості вихідних речовин використовують оксалатну (щавлеву) кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  або бурштинову (янтарну) кислоту  $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_4$ . Ці кислоти є твердими кристалічними речовинами. Після перекристалізації вони стають досить чистими і строго відповідають своїм формулам. Бурштинова кислота, як стандартний розчин більш вигідна за щавлеву, тому що не містить кристалізаційної води і не вивірюється при зберіганні.

В алкаліметрії графічно зображують криву титрування так (рис. 5.3):



**Рис. 5.3.** Крива титрування в алкаліметрії

Для даного випадку беруть індикатор фенолфталеїн, тому що його інтервал переходу забарвлення  $\text{pH} = 8,2-10,5$  розміщується в межах стрибка титрування. У досліджуваному розчині кислоти фенолфталеїн безбарвний, а в кінці титрування з'являється малинове забарвлення



Існує багато методів визначення концентрації речовин, але алкаліметрію використовують для попереднього аналізу або в тих випадках, коли немає можливості застосувати інші методи. Алкаліметричним методом можна визначити:

– HCl – 8,2-8,3%-ний розчин застосовується як фармакопейний препарат для підвищення кислотності шлункового соку;

– H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, лимонна та ін., які використовуються в фармації для аналізу;

– можна визначати кислотність шлункового соку, сечі.

*Методи кислотно-основного титрування* дозволяють визначати концентрацію багатьох неорганічних та органічних речовин, які мають кислотно-основні властивості. Ці методи використовують для визначення кислот, лугів та солей, які при гідролізі утворюють кислу або лужну реакції середовища. Також ці методи використовують для визначення HCl, NH<sub>4</sub>OH, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CH<sub>3</sub>COOK, фенолів, натрія бензоата, кофеїн-бензоат натрію, аскорбінової, нікотинової, глютамінової кислот. тощо (більш ніж 40% фармакопейних лікарських речовин).

## **Тема 6. Методи окисно-відновного титрування**

### **Теоретичні основи та застосування методів окисно-відновного титрування**

Низку методів кількісного аналізу, що ґрунтуються на окисно-відновних реакціях, об'єднують під загальною назвою *оксидиметрія*. За допомогою цих методів визначають вміст відновників та окисників у розчинах. За допомогою титрованих розчинів окисників визначають кількісний вміст відновників, а за допомогою титрованих розчинів відновників визначають окисники. Для визначення застосовують як пряме титрування, зворотне, титрування замісника.

Оксидиметрія підрозділяється на ряд методів: перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, нітритометрія, цериметрія та ін.

Реакції окиснення-відновлення протікають складніше, ніж йонообмінні реакції. Основними особливостями окисно-відновних реакцій є:

1) у багатьох реакціях взаємодіють не тільки окисники та відновники, але й інші речовини;

2) реакції часто проходять у декілька стадій, причому кожна з них проходить із різною швидкістю;

3) швидкість реакцій окиснення-відновлення нижча швидкості йонообмінних реакцій; у той час як йонообмінні реакції відбуваються практично миттєво, окисно-відновні вимагають більш-менш тривалого часу і особливих умов, які забезпечують швидке доведення процесу до кінця.

4) можливе різне направлення реакції при однакових вихідних речовинах. Крім того, у процесі реакції часто утворюються речовини, здатні змінювати хід самої реакції.

Реакції окиснення-відновлення, на яких базується оксидиметрія, повинні відповідати всім вимогам до реакцій, що застосовуються при титруванні.

Деякі з окисно-відновних реакцій відбуваються з недостатньою швидкістю. Тому часто швидкість реакції підвищують штучно. Її можна збільшити підвищенням температури, концентрації реагуючих речовин, зміною рН розчинів, застосуванням каталізатора. Враховуючи властивості речовини, у кожному визначенні створюються умови для досягнення необхідної швидкості реакції.

Методи оксидиметрії застосовуються при аналізі фармацевтичних препаратів.

*Індикатори окисно-відновного титрування: редокс-індикатори, специфічні індикатори (крохмаль)*

Індикатори, що застосовуються в методах оксидиметрії, різні. Часто це органічні речовини, які самі є окисниками або відновниками. Подібні індикатори (редокс-індикатори) легко переходять з окисненої форми у відновлену і навпаки, причому обидві форми мають різне забарвлення. До таких індикаторів належать дифеніламін, окиснена форма якого синьо-фіолетова, а відновлена – безбарвна; метиловий синій (окиснена форма зеленкувато-блакитна, відновлена – безбарвна) та ін.

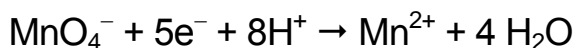
Крім того, для деяких реакцій є специфічні індикатори – речовини, що реагують із зміною забарвлення з одним із учасників титрування. Наприклад, таким індикатором є крохмаль, який утворює з йодом адсорбційну сполуку синього кольору.

У деяких випадках можливе титрування без індикатора, якщо забарвлення робочого розчину достатньо яскраве і різко змінюється в результаті реакції. Прикладом може бути титрування з допомогою калію перманганату, розчин якого має малинове забарвлення.

### ***Характеристика методу перманганатометрії***

*Перманганатометрія* – це метод титриметричного аналізу, у якому робочим розчином є розчин калій перманганату  $\text{KMnO}_4$ . Калій перманганат є сильним окисником, особливо у кислому середовищі.

У залежності від рН середовища при відновленні  $\text{KMnO}_4$  утворюються різні кінцеві продукти. У *кислому середовищі* йони  $\text{MnO}_4^-$  відновлюються до безбарвних іонів  $\text{Mn}^{2+}$ :



У *нейтральному* та *лужному середовищі* йони  $\text{MnO}_4^-$  відновлюються до сполук мангану (IV), утворюючи темно-коричневий осад оксиду мангану (IV)  $\text{MnO}_2$ :



Утворення темного осаду утруднює визначення кінця реакції, тому титрування проводять у кислому середовищі, додаючи значний надлишок кислоти. Крім того, окиснювальна активність калій перманганату у кислому середовищі значно вища, ніж у

лужному або нейтральному. Для підкислення застосовують тільки сульфатну кислоту. Хлоридну кислоту застосовувати не можна, так як вона вступає в окисно-відновну реакцію з калій перманганатом і на це витрачається додаткова кількість робочого розчину. Тому результат титрування буде невірним. Нітратна кислота, яка є окиснювачем, для підкислення в методах оксидиметрії на застосовується.

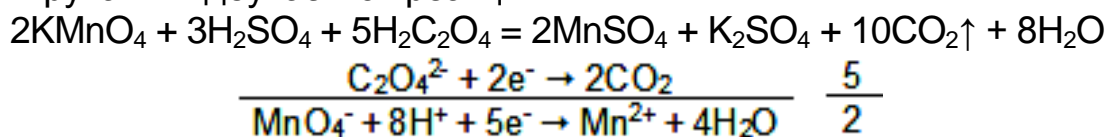
Перманганат-іони надають розчину калію перманганату малинового забарвлення. Як було зазначено вище, в процесі титрування розчин знебарвлюється. У момент, коли в розчині не залишиться відновника, від додавання однієї краплі  $\text{KMnO}_4$  суміш, що титрується, набуває рожевого забарвлення. Отже, точка еквівалентності фіксується за допомогою самого робочого розчину, індикатор в цьому методі не застосовується.

У деяких випадках реакція окиснення з допомогою калію перманганату відбувається повільно. Тому титрування проводять у нагрітому майже до кипіння розчині. Реакція прискорюється і за рахунок дії каталізатора, роль якого виконують йони Мангану (II). Йони  $\text{Mn}^{2+}$  утворюються в процесі титрування (так званий автокаталіз), тому немає необхідності додавати спеціальний каталізатор. Однак на початку титрування каталізатор відсутній, тому перші порції розчину калію перманганату реагують повільно і починати титрувати потрібно з додавання дуже невеликих порцій  $\text{KMnO}_4$ .

#### *Приготування та стандартизація титранту*

Титрований розчин калію перманганату  $\text{KMnO}_4$  не можна приготувати за точною наважкою. Це пояснюється тим, що калій перманганат завжди містить домішки (найчастіше  $\text{MnO}_2$ ). Крім того, він легко відновлюється під впливом органічних речовин, що присутні у воді. Внаслідок цього концентрація розчину калію перманганату одразу після приготування дещо зменшується. Тому розчин  $\text{KMnO}_4$  готують приблизно потрібної концентрації, а потім визначають точну концентрацію.

Вихідною речовиною для визначення молярної концентрації еквівалента  $\text{KMnO}_4$  є оксалатна кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При титруванні відбувається реакція:



Перманганатометрію найчастіше застосовують для аналізу солей Феруму (II), Кальцію (у вигляді оксалату), оксалатної

кислоти, Купруму (I), Гідроген пероксиду. Метод перманганатометрії можна застосовувати для визначення окисників. У цьому випадку застосовують зворотне титрування, додаючи до речовини, яку визначають, надлишкову точно виміряну кількість розчину відновника. Потім надлишок відновника титрують розчином калій перманганату.

#### *Визначення кінцевої точки титрування*

У процесі титрування розчин знебарвлюється. У момент, коли в розчині не залишиться відновника, від додавання однієї краплі розчину калій перманганату суміш, що титрується, набуває рожевого забарвлення. Тобто, точка еквівалентності фіксується за допомогою самого робочого розчину, індикатор в цьому методі не застосовується.

#### *Застосування в аналізі*

Перманганатометрія – фармакопейний метод аналізу.

Найчастіше його застосовують для аналізу:

- солей Феруму (II);
- Кальцію (у вигляді оксалату);
- оксалатної кислоти;
- йонів Купруму (I);
- Гідроген пероксиду (перекису водню).

#### **Характеристика методу йодометрії**

*Йодометрія* – метод титриметричного аналізу, в основі якого лежать реакції:



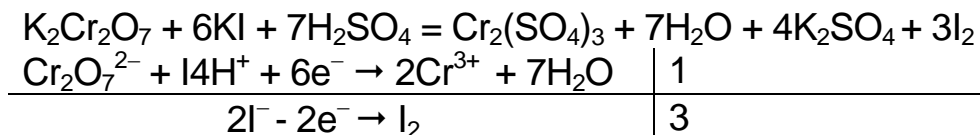
Методом йодометрії можна визначити як окисники (вони окислюють йодид-йони  $I^-$  до йоду  $I_2^0$ ), так і відновники (вони відновлюють йод до йодид-йонів  $I^-$ ).

Визначення окисників. Методом йодометрії можна визначити ті окисники, які кількісно окиснюють йони  $I^-$  до вільного  $I_2$ . Найчастіше визначають перманганати, дихромати, солі Купруму (II), солі Феруму (III), вільні галогени та ін.

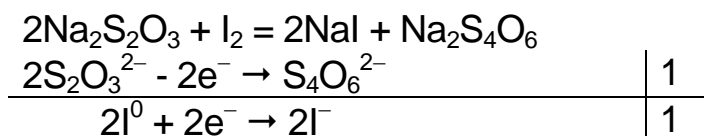
Окисник реагує з надлишком калій йодиду  $KI$  у кислому середовищі. При цьому виділяється кількість йоду, еквівалентна кількості окисника. Йод, який виділився, титрують розчином натрій тіосульфату точно відомої концентрації. Таким чином, можна розрахувати кількість окисника, що визначається, яка еквівалентна кількості тіосульфату, витраченого на титрування йоду.

Більшість окисників не можна титрувати безпосередньо розчином натрій тіосульфату, так як неможливо фіксувати точку

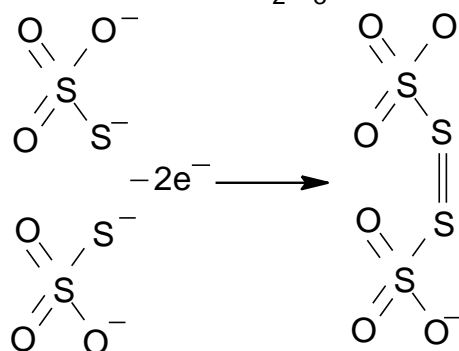
еквівалентності. Тому для визначення окисників методом йодометрії застосовують метод *титрування замісника*. Спочатку проводять реакцію між окисником і калій йодидом у кислому середовищі. Для підкислення застосовують сульфатну або хлоридну кислоту. Реакція протікає за рівнянням:



Вільний йод, що виділяється, титрують розчином натрій тіосульфату:



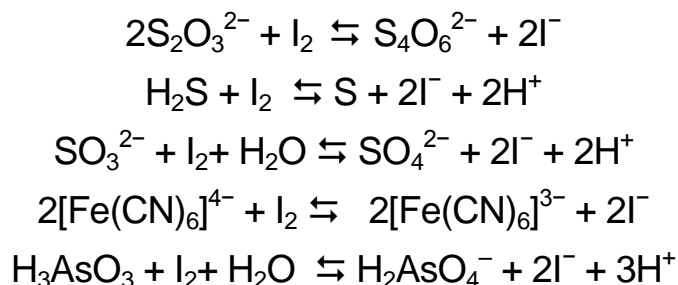
Структурно окиснення йона  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  можна записати так:



Визначення відновників проводиться або прямим титруванням робочим розчином йоду, або методом зворотного титрування.

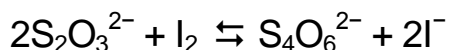
Використовуючи стандартний розчин йоду в калій йодиді прямим титруванням можна визначати відновники, які здатні відновлювати йод до йодид-йону, тобто ті речовини, стандартний окисно-відновний потенціал яких менший за 0,535 В.

**Наприклад:**



Відновники, які менш сильні, ніж сульфід- і тіосульфат-йони, рекомендується визначати зворотним титруванням. При цьому відновник, який визначають, обробляють надлишком стандартного

розчину йоду, а потім, через певний час, який достатній для окиснення речовини, залишок йоду відтитрують стандартним розчином натрій тіосульфату:



Застосування зворотного титрування дає більш правильні результати, так як надлишок йоду зміщує рівновагу реакції речовин відновника з йодом у бік утворення продуктів реакції.

Пряме титрування застосовують рідко, так як при титруванні розчином йоду результати занижені. Причина у тому, що відновник, який титрують, під час титрування частково окиснюється киснем повітря. Крім того, коли відновника стає мало, реакція між ним та йодом проходить повільно і крохмаль забарвлюється раніше досягнення точки еквівалентності. Тому в більшості випадків застосовують зворотне титрування.

#### *Приготування, стандартизація та зберігання титрантів*

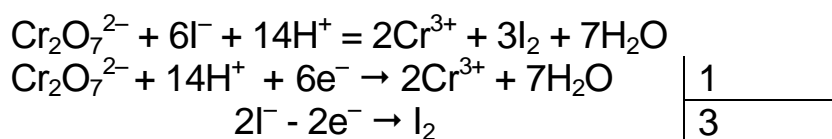
Основними робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду (для прямого титрування відновників) і розчин натрій тіосульфату (для непрямого визначення і зворотного титрування відновників).

Титровані розчини йоду та натрій тіосульфату готують за методом встановленого титру.

#### *Приготування титрованого розчину Натрій тіосульфату*

Кристалічний натрій тіосульфат  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  не відповідає вимогам, які ставлять до вихідних речовин (під час зберігання вивірюється, втрачаючи частину кристалізаційної води, а також реагує із розчиненим у воді вуглекислим газом та киснем), отже, не можна приготувати його робочий розчин тільки за розрахованою наважкою.

Точну концентрацію розчину встановлюють за вихідними речовинами – калій дихроматом  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  або калій перманганатом  $\text{KMnO}_4$ . Використовують методику непрямого титрування (*титрування замісника*). Для цього відміряють точний об'єм калій дихромату, підкислюють розчином розбавленої сульфатної кислоти, додають надлишок розчину калій йодиду і залишають у темному місці на 5 хв. При цьому відбувається реакція:



Кількість йоду, який виділився, еквівалента кількості калій дихромату. Його титрують розчином натрій тіосульфату до появи солом'яно-жовтого кольору. Потім додають розчин крохмалю (з'являється синє забарвлення) і продовжують титрувати розчином натрій тіосульфату до знебарвлення.

Визначають загальний об'єм натрій тіосульфату і обчислюють концентрацію розчину натрій тіосульфату.

#### Приготування титрованого розчину йоду

Йод легко сублимується і тому взяти його точну наважку складно. У зв'язку з цим готують розчин приблизної концентрації, а точну концентрацію встановлюють за допомогою титрованого розчину натрій тіосульфату.

Крім того, йод важко розчиняється у воді (насичений розчин містить приблизно 0,08% йоду). Тому для приготування розчину використовують добру розчинність йоду в розчині калій йодиду (масова частка розчину 10%).

Встановлення точної концентрації розчину йоду можна здійснити двома способами:

1. У колбу для титрування відмірюють точний об'єм титрованого розчину натрій тіосульфату  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  відомої концентрації, додають розчин крохмалю і титрують з бюретки досліджуванним розчином до появи синього забарвлення. За результатами трьох повторних титрувань беруть середній об'єм розчину йоду і обчислюють його точну концентрацію.

2. У колбу для титрування відмірюють точний об'єм досліджуваного розчину йоду і титрують із бюретки титрованим розчином натрію тіосульфату до появи солом'яно-жовтого забарвлення. Потім додають розчин крохмалю (з'являється синє забарвлення), утворений розчин продовжують титрувати до знебарвлення. Загальний об'єм розчину натрію тіосульфату використовують для обчислення точної концентрації розчину йоду.

Розчин йоду зберігають у закритому посуді з темного скла.

#### ***Індикатори методу, визначення кінцевої точки титрування***

Індикатором у методі йодометрії є розчин крохмалю. Це чутливий і специфічний індикатор, що утворює з йодом адсорбційну сполуку синього кольору. Але застосування цього індикатора має деякі особливості.

*По-перше*, розчин крохмалю необхідно додавати у самому кінці титрування, коли йоду залишиться дуже мало і розчин, який



титрують, набуде світло-жовтого забарвлення. Якщо додавати крохмаль раніше, коли йоду в розчині ще багато, то титрування буде ускладнюватися тим, що утворена сполука йоду з крохмалем дуже повільно реагує з тіосульфатом.

*По-друге*, необхідно враховувати, що ми титруємо не до появи забарвлення, а до зникнення забарвлення. Тому поблизу точки кінця титрування необхідно додавати розчин по одній краплі, після кожної краплі ретельно перемішуючи розчин і чекати 3-5 секунд.

Якщо не виконувати обидві ці умови, розчин дуже легко перетитрувати.

Висока чутливість крохмалю до йоду і різке зникнення синього забарвлення у точці еквівалентності дають можливість застосовувати в йодометрії робочі розчини значно меншої концентрації, ніж у інших титриметричних методах. Зазвичай застосовують робочі розчини з молярною концентрацією еквівалента від 0,1 до 0,001 моль/л. Лише в деяких випадках застосовують розчини з молярною концентрацією еквівалента від 0,001 моль/л. Можливість застосовувати більш розбавлені розчини призводить до одержання більш точних результатів.

#### *Умови йодиметричних визначень*

Для проведення визначення окисників йодометричним методом необхідно виконувати ряд умов.

1. Щоб реакція між окисником і калій йодидом проходила практично до кінця, її необхідно проводити у кислому середовищі.

2. Титрування проводити на холоді, так як при нагріванні йод частково випаровується, а також тому, що з підвищенням температури знижується чутливість крохмалю як індикатора.

3. Титрування не можна проводити у сильно лужному середовищі, так як йод реагує з лугом. Необхідно слідкувати за тим, щоб рН розчину не перевищував 9,0.

4. При визначенні окисника необхідний значний надлишок калій йодиду. Розчинність йоду у воді мала, а надлишок KI сприяє розчиненню йоду, що виділяється при реакції. Крім того, надлишок KI сприяє прискоренню реакції між йодом I<sub>2</sub> і окисником.

5. Швидкість реакції між калій йодидом і окисником недостатньо велика, тому до титрування йоду, що виділився, приступають не відразу, а через деякий час після додавання окисника.

6. Перед початком титрування реакційну суміш необхідно зберігати у затемненому місці, так як на світлі прискорюється окиснення I<sup>-</sup> у I<sub>2</sub> киснем повітря.

### *Застосування в аналізі*

Метод йодометрії застосовується для визначення вільного хлору у воді, активного хлору у хлорному вапні. При аналізі фармацевтичних препаратів цей метод застосовується для визначення концентрації вільного йоду, кількості йодидів та натрій тіосульфату.

Цим методом найчастіше визначають відновники: сульфати, сульфіді, хлорид Стануму (II) та ін.

### *Характеристика методу броматометрії*

Метод **броматометрії** належить до методів оксидиметрії. Окисником є калій бромат. Окиснюючи в кислотному середовищі різні відновники, бромат відновлюється до броміду:



Швидкість реакції при окисненні броматом недостатньо висока, тому титрування броматом ведуть при нагріванні розчину приблизно до 80°C.

### *Титранти методу: приготування, стандартизація*

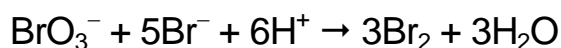
Робочий розчин калій бромату звичайно готують з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л. Його можна готувати по точній наважці. Із схеми відновлення бромату видно, що його еквівалентна маса дорівнює 1/6 молярної маси:

$$E(\text{KBrO}_3) = 167,001 : 6 = 27,833 \text{ г/моль}$$

Водні розчини калій бромату стійкі вони не змінюють свою концентрацію протягом тривалого часу (біля 6 міс.). Якщо необхідно перевірити концентрацію розчину калій бромату, застосовують метод йодометрії. Для цього додають до підкисленого розчину бромату надлишок калій йодиду та відтитровують йод, що виділився, розчином натрій тіосульфату.

### *Індикатори методу, визначення кінцевої точки титрування*

Фіксування точки еквівалентності проводять так. Йони  $\text{BrO}_3^-$  у процесі титрування відновлюються у йони  $\text{Br}^-$ . Коли титрування закінчене, надлишок бромату (зайва крапля) вступає в реакцію з йонами  $\text{Br}^-$ :



Утворення вільного бромоводню можна помітити за появою жовтого забарвлення. При хорошому освітленні та достатній концентрації калій бромату титрування можна проводити без індикатора. Але при цьому точку еквівалентності точно фіксувати не можна.

Для підвищення чіткості і точності визначення кінця титрування застосовують спеціальні необоротні індикатори (азобарвники) метиловий оранжевий і метиловий червоний. У точці еквівалентності вільний бром, що виділився, руйнує індикатори і розчин знебарвлюється. Забарвлення індикатора не відновлюється, так як окиснення цих індикаторів незворотне. Забарвлення може зникнути раніше досягнення точки еквівалентності, особливо якщо занадто швидко додавати бромат. Тому рекомендується в кінці титрування додавати ще декілька крапель індикатора.

#### Застосування в аналізі

Бромометрією визначають відновники:

- йони Арсену (III),
- йони Стануму (II),
- йони Ферум (III),
- йони Стибію (III),
- гідразин;
- похідні ароматичних амінів та фенолів (*наприклад*, стрептоциду).

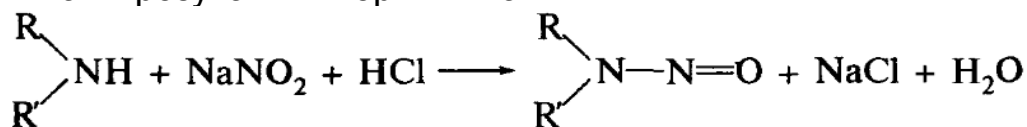
### **Характеристика методу нітритометрії**

*Сутність методу.*

Метод нітритометрії базується на реакціях diaзотування первинних і вторинних ароматичних амінів:



та нітрозування вторинних амінів:



Цей метод застосовується для кількісного визначення сполук, які містять відкриті або блоковані *первинні ароматичні аміногрупи* в ароматичних або гетероциклічних ядрах. Сполуки, що містять блоковані аміногрупи, попередньо піддають гідролізу, а потім визначають загальною методикою нітритометричного титрування. Методом нітритометрії визначають також препарати, які містять нітрогрупу, яка переходить в аміногрупу шляхом відновлення.

При титруванні методом нітритометрії слід виконувати такі умови:

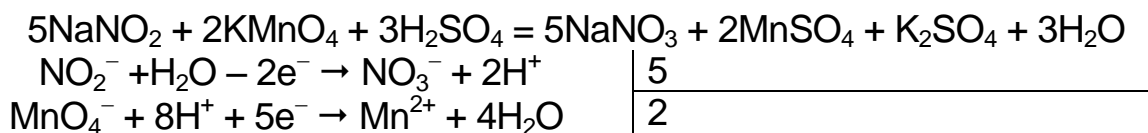
1. Визначення лікарських препаратів слід проводити у кислому середовищі. Для підкислення можна використовувати сульфатну, хлоридну та інші кислоти.

2. Визначення в основному проводять при температурі 18-20°C, але іноді необхідне охолодження до 0-10°C.
3. Титрують повільно, при енергійному перемішуванні.
4. Перевагу надають внутрішнім індикаторам.

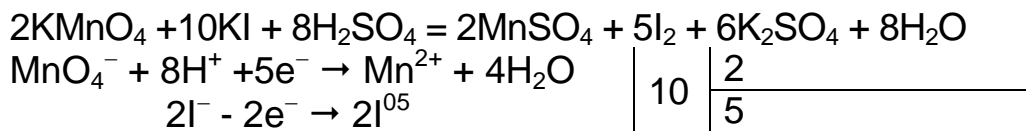
*Приготування, стандартизація та зберігання титранту*

Робочим розчином у методі нітритометрії є розчин натрій нітриту. Розчин натрій нітриту не може бути приготовлений по точно взятій наважці, тому точну концентрацію його встановлюють. Для встановлення молярної концентрації еквівалента розчину натрій нітриту спочатку до відміряного об'єму розчину натрій нітриту додають точно відміряний об'єм титрованого розчину калій перманганату. Цей об'єм повинен бути значно більшим, ніж потрібно для повного окиснення нітрит-іонів.

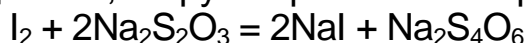
Калій перманганат окислює нітрит у слабкокислому середовищі до нітрату:



Так як калій перманганат береться у надлишку, частина його, яка не прореагувала, залишається в розчині. Кількість її визначають йодометричним титруванням, додаючи до розчину калій йодид. При цьому виділяється еквівалентна кількість йоду:



Йод, що виділився, титрують розчином натрій тіосульфату:



Молярна концентрація еквівалента натрій нітриту розраховується за формулою:

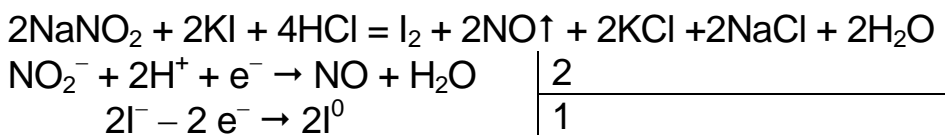
$$N_{\text{NaNO}_2} = \frac{V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{NaNO}_2}}$$

*Індикатори методу, визначення кінцевої точки титрування*

При нітритометричних визначеннях точку еквівалентності можна фіксувати за допомогою зовнішніх і внутрішніх індикаторів або електрометричними методами.

Фіксування точки еквівалентності за допомогою зовнішнього індикатора.

До зовнішніх індикаторів належать: йодкрохмальний папір та ін. Йодкрохмальний папір готують таким чином: фільтрувальний папір просочують водними розчинами крохмалю та калій йодиду і сушать у темному місці. Надлишкова крапля натрій нітриту, додана з бюретки, вступає в реакцію з калій йодидом, який знаходиться в йодкрохмальному папірці. У результаті реакції виділяється йод, який і забарвлює йодкрохмальний папір у синій колір.



Фіксування точки еквівалентності за допомогою внутрішнього індикатора.

Внутрішні індикатори, на відміну від зовнішніх, вводять безпосередньо у розчин, який титрують. Як внутрішні індикатори застосовують: тропеолін 00, тропеолін 00 у суміші з метиленовим синім, нейтральний червоний та ін.

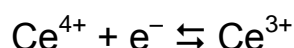
Якщо застосовується індикатор тропеолін 00, то титрування проводять до переходу забарвлення від червоного до жовтого, при застосуванні суміші тропеоліну 00 з метиловим синім – від червоно-фіолетового до блакитного, з нейтральним червоним – від малинового до синього. Індикатор тропеолін 00 слід застосовувати при титруванні діазо- та нітрозопродуктів. У точці еквівалентності забарвлення тропеоліну 00 переходить з червоного до жовтого від однієї надлишкової краплі натрій нітриту.

#### Застосування в аналізі

Цей метод застосовується в аналізі лікарських препаратів: стрептоциду, норсульфазолу, сульфадимезину, левоміцетину, фолієвої кислоти, дикаїну, фтивазиду, ізоніазиду, новокаїну та ін.

### **Характеристика методу цериметрії**

Цериметричний метод аналізу побудований на окисно-відновних властивостях  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ :



Цериметричні визначення аналогічні перманганатометричним, але мають ряд переваг:

- титранти стійкі на холоді та при нагріванні;
- не утворюються побічні продукти, які знижують точність і продовжують процес титрування;
- титрування можна проводити в середовищі хлоридної кислоти (на відміну від перманганатометрії).

## Приготування та стандартизація титранту

Робочий розчин:

церій (IV) сульфат  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

або

церій (IV) амоній сульфат  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
(молярна концентрація еквівалента 0,1 моль/л або 0,01 моль/л).

Стандартизують робочі розчини за первинними стандартами:

- розчин калій або амоній оксалат;
- розчин натрій тіосульфат.

*Індикатори методу, визначення кінцевої точки титрування*

Кінцеву точку титрування визначають:

– безіндикаторним методом ( $\text{Ce}^{3+}$ - йони безбарвні,  $\text{Ce}^{4+}$ - йони – жовте забарвлення);

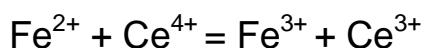
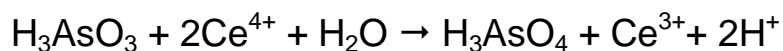
– за допомогою окисно-відновних індикаторів – дифеніламіну, фероїну;

– за допомогою необоротних індикаторів – метилового оранжевого, метилового червоного;

– електрохімічними методами (наприклад, потенціометричним).

### Застосування в аналізі

Цей метод дозволяє визначати багато неорганічних і органічних сполук: гідроген пероксид  $\text{H}_2\text{O}_2$ , щавлеву кислоту  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , оксалат-йони  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , катіон Феруму (II) –  $\text{Fe}^{2+}$ , сполуки Арсену As(III), Стибію (III), нітрит-йони  $\text{NO}_2^-$ , вуглеводи, аскорбінову кислоту, формальдегід та інші відновники.



Перевагою цериметричного визначення  $\text{Fe}^{2+}$ -йонів є те, що хлорид-йони не заважають визначенню і спостерігається чіткий перехід забарвлення індикатора (у випадку фероїну забарвлення змінюється з червоного на слабо-блакитне).

## Тема 7. Методи осадження і комплексометрії

### **Суть і класифікація методів осадження**

У титриметричному аналізі використовуються реакції, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Титриметричні методи осадження використовують для визначення неорганічних сполук: галогенідів, ціанідів, тіоціанатів, розчинних солей аргентуму, серед яких NaCl, KBr, KI, AgNO<sub>3</sub>, та ін., які входять до складу лікарських форм. Зазначені методи також застосовують для визначення лікарських препаратів, що є солями органічних основ та гідрогенгалогенних кислот, тому провізор повинен володіти цими методами кількісного аналізу.

Титриметричні методи осадження ґрунтуються на застосуванні реакцій, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Вміст досліджуваного компоненту розраховують за величиною об'єму титранту, витраченого на його осадження.

В аналітичній хімії відомо багато реакцій, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Проте в кількісному аналізі можуть бути використані тільки ті реакції, що відповідають наступним вимогам:

– реакція між речовиною, що визначається, і стандартним розчином (титрантом) повинна перебігати в умовах, що забезпечують утворення осаду з мінімальною розчинністю ( $S < 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>);

– реакція утворення осаду повинна перебігати швидко, кількісно, стехіометрично. При цьому не повинне спостерігатися явище утворення пересичених розчинів;

– повинна бути можливість вибору індикатора для фіксації кінцевої точки титрування;

– явища адсорбції та співосадження не повинні впливати на результати визначення.

Реакції осадження відносно рідко використовують при прямому титруванні. При утворенні осадів часто спостерігається явище адсорбції робочого розчину, яке заважає точному встановленню точки еквівалентності. Осад, що утворюється, заважає спостереженню за кольором індикатора.

Найбільш часто застосовують титрування солями аргентуму (аргентометрія) і солями роданідної кислоти - HCSN

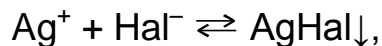
(раданометрія). Ці методи дають можливість встановити вміст галогенід-йонів та деяких інших аніонів. Вони ж дозволяють визначати вміст срібла в його мінералах та сплавах.

Залежно від природи розчину, яким титрують, розрізняють аргентометрію, меркуриметрію, тіоціанатометрію, гексоціанометрію, фторометрію, комплексонометрію та ін.

Методи осадження дають можливість кількісно визначати сполуки, аніони яких утворюють осади з катіонами:

- аргентуму:  $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow$
  - меркурію:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$
  - барію:  $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow$
  - пльумбуму:  $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4 \downarrow$
  - цинку:  $3\text{Zn}^{2+} + 2\text{K}^+ + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Zn}_3\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
- та з деякими іншими.

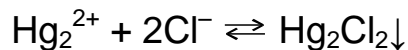
Найширше застосовують методи, що ґрунтуються на реакціях осадження малорозчинних солей аргентуму:



де,  $\text{Hal}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$  та ін.

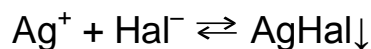
Дані методи об'єднано в розділ титриметричного аналізу, що має назву «*аргентометрія*».

У титриметрії застосовують також метод *меркурометрії*, що базується на осадженні малорозчинних солей меркурій(I) –  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Hg}_2\text{I}_2$ :



### **Аргентометрія**

Аргентометричний метод аналізу ґрунтуються на утворенні малорозчинних сполук при взаємодії досліджуваної речовини та стандартного розчину Аргентум нітрату:



Стандартний розчин аргентум нітрату застосовується найчастіше в концентрації  $0,1 \text{ моль/дм}^3$  та може бути приготований як:

- первинний стандартний розчин;
- вторинний стандартний розчин.

Для приготування первинного стандартного  $0,1 \text{ М}$  розчину  $\text{AgNO}_3$  розраховану наважку  $\text{AgNO}_3$  (кваліфікації «х.ч.») відважують на аналітичних терезах, переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину до позначки цим же розчинником, ретельно перемішують та переносять у посуд для зберігання із темного скла.



При приготуванні вторинного стандартного розчину  $\text{AgNO}_3$  розраховану наважку солі відважують на технічних терезах, переносять у посуд для зберігання із темного скла, додають циліндром необхідний об'єм дистильованої води, ретельно перемішують. Одержаний вторинний стандартний розчин  $\text{AgNO}_3$  стандартизують за стандартними речовинами  $\text{KCl}$  або  $\text{NaCl}$  (кваліфікації «х.ч.») або за їх розчинами.

Розведені стандартні розчини  $\text{AgNO}_3$  (0,05 М; 0,0 М; 0,01 М) готують послідовним розведенням 0,1 М стандартного розчину  $\text{AgNO}_3$ .

Концентрація стандартних розчинів аргентум нітрату змінюється при тривалому зберіганні. Нестабільність розчинів аргентум нітрату зумовлена їх чутливістю до світла, тому зазначені розчини зберігають у склянках із темного скла або в посуді, обгорнутому чорним папером або покритому чорним лаком, у захищеному від світла місці. Їх концентрацію необхідно періодично перевіряти.

#### *Способи визначення кінцевої точки титрування*

У методі аргентометрії використовують як безіндикаторні, так і індикаторні способи фіксації кінцевої точки титрування.

**Безіндикаторні способи.** Хлорид-йони визначають за так званим *способом рівного помутніння* (метод Гей-Люссака). При цьому розчин, який аналізують, титрують стандартним розчином аргентум нітрату, кінець титрування визначають шляхом відбору двох проб розчину, що титрується, у дві пробірки поблизу кінцевої точки титрування: у одну з них додають краплю стандартного розчину аргентум нітрату, в іншу – краплю стандартного розчину натрій хлориду такої ж концентрації. У недотитрованому розчині з'являється помутніння у пробірці з аргентум нітратом, у перетитрованому – в пробірці з натрій хлоридом. У кінцевій точці титрування розчин в обох пробірках має однакове помутніння.

Бромід- та йодид-йони визначають безіндикаторним *способом прояснення*. Сутність його полягає в тому, що при додаванні до аналізованого розчину з бюретки невеликими порціями стандартного розчину аргентум нітрату спочатку утворюється колоїдний розчин аргентум броміду, а в момент еквівалентності відбувається коагуляція колоїдних частинок і осадження їх у вигляді сирних пластівців, розчин при цьому просвітлюється. Цей метод достатньо точний, але в даний час застосовується мало.

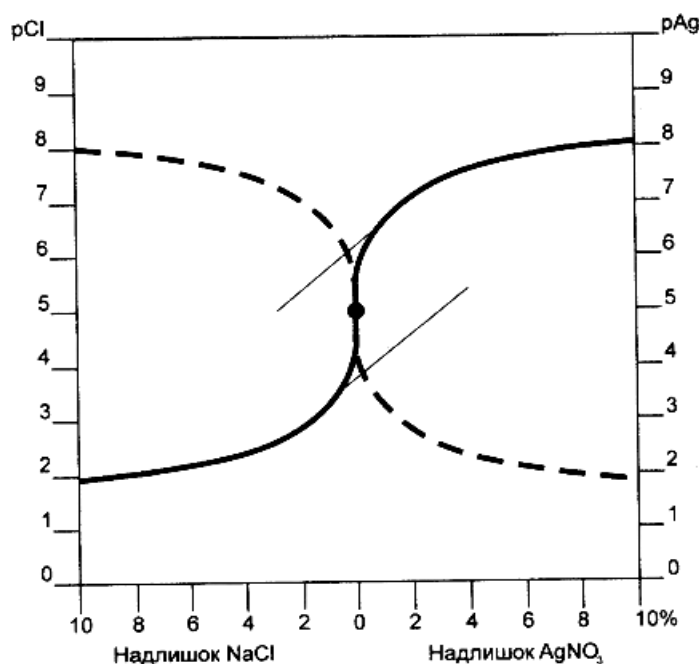
Із сучасних безіндикаторних методів в аргентометрії найчастіше застосовується потенціометричне визначення точки

еквівалентності з використанням срібного або галогенід-селективних електродів.

### Індикаторні способи

**Класифікація аргентометричних методів залежно від обраного індикатору.** Підбір індикаторів в аргентометрії – питання дуже складне, і для його вирішення, як і в кислотно-основному методі титрування, використовують криву титрування (див. Рис. 5.1.), що є графічним відображенням зміни концентрації досліджуваних іонів в кінці титрування, тобто коли не відтитровано 10% досліджуваної речовини, і розчин перетитровано стандартним розчином на 10%.

На кривій титрування 0,1 М розчину NaCl 0,1 М розчином AgNO<sub>3</sub> (рис. 7.1) видно, що спочатку pCl<sup>1</sup> змінюється повільно і лише поблизу точки еквівалентності – стрибкоподібно. Різка зміна pCl поблизу точки еквівалентності називається **стрибком титрування**. Стрибок титрування починається, коли не відтитровано 0,1% NaCl, і закінчується, коли розчин перетитровано на 0,1%. Загальна величина стрибка титрування – 2 одиниці pCl при титруванні 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчину NaCl 0,1 моль/дм<sup>3</sup> розчином AgNO<sub>3</sub>. Крива титрування симетрична щодо точки еквівалентності.



**Рис. 7.1.** Крива титрування 0,1 М розчину NaCl 0,1 М розчином AgNO<sub>3</sub>

<sup>1</sup> Для зручності молярну концентрацію речовини Cl<sup>-</sup> - іонів зображують у вигляді функції «р», за аналогією із рН:  $pCl = -\lg c(Cl^-) = -\lg 0,1 = 1$ .

На величину стрибка титрування впливають наступні чинники:

– *концентрація речовин, які реагують*: чим вища концентрація, тим більший стрибок титрування. Для 1 М розчинів NaCl і AgNO<sub>3</sub> – стрибок титрування складає 4 од. pCl, 0,1 М – 2 од. pCl; 0,01 М – 0,3 од. pCl;

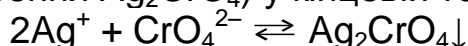
– *розчинність осаду*: чим нижча розчинність (чим менша K<sub>s</sub>), тим більший стрибок титрування.

**Наприклад**, K<sub>s</sub>(AgCl) = 1,78 · 10<sup>-10</sup>; K<sub>s</sub>(AgBr) = 5,3 · 10<sup>-13</sup>; K<sub>s</sub>(AgI) = 8,3 · 10<sup>-17</sup>.

Відповідно, стрибок титрування для AgCl складає 2 од. pCl, для AgBr – 4 од. pBr, для AgI – 8 од. pI.

**Вибір індикатора за кривою титрування.** При виборі індикатору обирають такий йон, що утворює забарвлену сполуку з йоном аргентуму в межах стрибка титрування, тобто при pAg 4-6 од. Найбільш придатним виявляється CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, оскільки K<sub>s</sub>(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) = 2,1 · 10<sup>-12</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> утворюють забарвлений осад з йонами аргентуму при концентрації останніх, що відповідає її значенню в межах стрибка на кривій титрування.

**Розрахунок концентрації хромат-йонів**, при якій відбувається утворення Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) у кінцевій точці титрування:



Концентрація йонів аргентуму в цей момент дорівнює:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s(\text{AgCl})} = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$$

$$K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}], \text{ звідки } [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]^2}$$

Підставивши у цю формулу значення рівноважної концентрації йонів аргентуму, отримуємо:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{2,1 \cdot 10^{-12}}{(1,33 \cdot 10^{-5})^2} = \frac{2,1 \cdot 10^{-12}}{1,78 \cdot 10^{-10}} \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/дм}^3$$

Таким чином, якщо концентрація хромат-йонів в розчині буде не менше, ніж 1 · 10<sup>-2</sup> моль/дм<sup>3</sup>, то після повного осадження Cl-йонів утвориться цегляно-червоний осад аргентум хромату, що вкаже на кінець титрування.

В залежності від індикатора, в аргентометрії розрізняють наступні методи:

– *метод Мора*, що ґрунтується на реакції між йонами аргентуму і галогенід-йонами в присутності індикатору – розчину калій хромату;

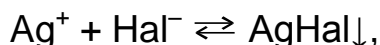
– *метод Фольгарда (тіоціанатометрія)*, що ґрунтується на реакції між йонами аргентуму та тіоціанат-йонами в присутності йонів ферум(III) як індикатору;

– метод Фаянса-Ходакова, що ґрунтується на застосуванні адсорбційних індикаторів.

**Метод Мора: титрант, його приготування та стандартизація, індикатор, умови визначення, застосування в аналізі**

Титрантом методу є 0,1 М або 0,05 М, 0,02 М, 0,01 М розчин аргентум нітрату. Як індикатор використовують 0,01 М розчин калій хромату, застосування якого ґрунтується на послідовному осадженні  $\text{AgHal}$  і  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

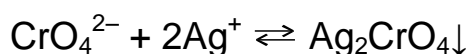
Сутність методу полягає в наступному: при титруванні галогенід-йонів у присутності хромат-йонів у першу чергу осаджуються галогенід-йони:



де,  $\text{Hal}^-$  –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$

$$f_{\text{екв}}(\text{Hal}) = 1; s = 1 \text{ (} s \text{ - розчинність речовини)}.$$

Коли досліджувані галогенід-йони практично повністю осядуть у вигляді  $\text{AgHal}$ , починає утворюватися цегляно-червоний осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ :



Це зумовлено різною розчинністю солей  $\text{AgHal}$  та  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Титрування 0,1 М розчину  $\text{KCl}$  0,1 М розчином  $\text{AgNO}_3$  у присутності індикатору – 0,01 М розчину  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

У розчині  $\text{AgCl}$  значення  $K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$  досягається при концентрації йонів  $\text{Ag}^+$ , що дорівнює:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-1}} = 1,78 \cdot 10^{-9} \text{ моль/дм}^3.$$

Осадження  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $K_s = 2,1 \cdot 10^{-12}$ ) почнеться при концентрації йонів аргентуму, що дорівнює:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Оскільки  $K_s(\text{AgCl})$  досягається при меншій концентрації йонів аргентуму ( $1,78 \cdot 10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>), ніж  $K_s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  ( $1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>), то першим осаджується  $\text{AgCl}$ .

При подальшому додаванні титранту концентрація йонів аргентуму в розчині зростає і при  $[\text{Ag}^+] = 1,05 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> разом з  $\text{AgCl}$  утворюється осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Титрування закінчують, коли скаламучений в рідині осад від однієї краплі титранту

набуває цегляно-червоного забарвлення (початок утворення осаду  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ).

У цей момент концентрація хлорид-йонів у розчині буде дорівнювати:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s(\text{AgCl})}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1,78 \cdot 10^{10}}{1,05 \cdot 10^5} = 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot \text{моль/дм}^3.$$

Отже, за даних умов утворення осаду аргентум хромату починається тільки після практично повного осадження хлорид-йонів.

*Умови титрування за методом Мора:*

1. Титрування необхідно проводити в нейтральному або слабколужному середовищі ( $6,5 \leq \text{pH} \leq 10$ ). Метод не застосовують у кислому і лужному середовищі, тому що:

– у кислому середовищі осад  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  розчиняється:

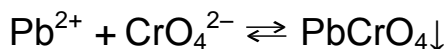


– у лужному середовищі утворюється осад  $\text{Ag}_2\text{O}$ :

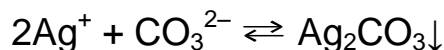


2. У розчині не повинно бути:

– катіонів ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  тощо), що утворюють з аніонами індикатору відповідні осад хроматів:



– аніонів ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$  тощо), що утворюють осад з йонами аргентуму:



3. Поблизу кінцевої точки титрування розчин необхідно титрувати повільно при енергійному перемішуванні, щоб зменшити помилку за рахунок адсорбції.

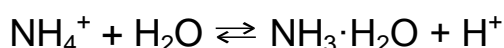
4. Не можна титрувати забарвлені розчини, оскільки вони маскуватимуть забарвлення  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , що ускладнить фіксацію кінцевої точки титрування.

Метод Мора застосовують для визначення хлоридів і бромідів, зокрема фармацевтичних препаратів, до складу яких входять хлорид- та бромід-йони.

Метод Мора не можна використовувати для визначення:

– йодид- і тіоціанат-йонів (сильна адсорбція йонів на поверхні осаду);

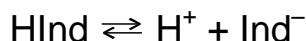
– солей гідрогенгалогідних кислот і слабких основ, оскільки в результаті гідролізу їх розчини мають кисле середовище (**наприклад**,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ):



**Метод Фаянса-Ходакова (метод адсорбційних індикаторів): адсорбційні індикатори, механізм їх дії; умови визначення, застосування в аналізі**

Метод Фаянса-Ходакова ґрунтується на прямому титруванні аніонів (галогенідів, ціанідів, тіоціанатів) стандартним розчином аргентум нітрату у присутності адсорбційних індикаторів.

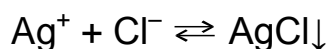
Адсорбційні індикатори є слабкими органічними кислотами, що дисоціюють на йони:



Аніони цих кислот поблизу точки еквівалентності адсорбуються поверхнею осадів, що утворюються, і це призводить до зміни забарвлення осаду і дозволяє фіксувати кінцеву точку титрування.

Як адсорбційні індикатори в аналітичній практиці найчастіше використовують: флуоресцеїн, дихлорфлуоресцеїн, еозин тощо.

При титруванні, наприклад, хлорид-йонів йонами аргентуму утворюється осад аргентум хлориду, здатний до утворення колоїдних розчинів:

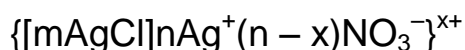


Осади з йонною кристалічною ґраткою адсорбують на своїй поверхні, як правило, однойменні йони, що знаходяться в надлишку. До кінцевої точки титрування на поверхні осаду  $\text{AgCl}$  адсорбуються хлорид-йони, що знаходяться в надлишку, і колоїдні частинки (агрегати з  $m$  молекул  $\text{AgCl}$ ) набувають негативного заряду, тобто мають таку будову:  $[\text{mAgCl}]_n\text{Cl}^-$ . Ці заряджені частинки притягують з розчину як протийони йони  $\text{K}^+$  (вторинний адсорбційний шар):



Оскільки колоїдні частинки мають негативний заряд, то адсорбція аніонів індикатора на них неможлива.

У кінцевій точці титрування (коли повністю відтитровано  $\text{Cl}^-$ -йони), колоїдні частинки втрачають негативний заряд. Перша надлишкова крапля розчину  $\text{AgNO}_3$  створює в розчині надлишок йонів  $\text{Ag}^+$ , що адсорбуються поверхнею осаду  $\text{AgCl}$  і надають їй позитивного заряду:  $[\text{mAgCl}]_n\text{Ag}^+$ , тобто відбувається зміна знаку заряду ядра міцели. Як протийони ядро міцели тепер адсорбує нітрат-йони (вторинний адсорбційний шар):



Нітрат-йони  $\text{NO}_3^-$  легко заміщуються забарвленими аніонами індикатора, що призводить до зміни забарвлення поверхні осаду і вказує на кінцеву точку титрування.

*Умови титрування за методом Фаянса-Ходакова:*

1. Титрування необхідно виконувати при певному значенні рН середовища, оскільки це істотно впливає на йонізацію індикатора. Титрування з флуоресцеїном необхідно проводити в нейтральному або слабколужному середовищі ( $\text{pH} = 7-10$ ); у кислому середовищі йонізація флуоресцеїну пригнічується, при цьому концентрація його аніонів знижується настільки, що не зможе утворитися забарвлений адсорбційний шар. Дихлорфлуоресцеїн – кислота сильніша, ніж флуоресцеїн, тому титрування можна проводити у слабкислому середовищі. Еозин – сильніша кислота, тому його можна застосовувати як індикатор у кислому середовищі при  $\text{pH} = 2$  і навіть менше.

2. Титрування з адсорбційним індикатором необхідно проводити при великій поверхні осаду. Це досягається при присутності осаду у вигляді колоїдних частинок. Для цього до досліджуваного розчину додають захисні колоїди: декстрин, крохмаль тощо.

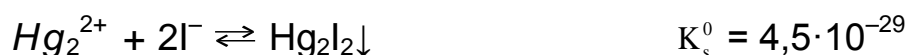
3. Необхідно, щоб йони індикатору адсорбувалися осадом значно слабше, ніж досліджувані йони. В іншому випадку йони індикатору адсорбуватимуться значно раніше моменту еквівалентності, що призведе до занижених результатів аналізу.

Метод Фаянса-Ходакова застосовують для визначення  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ -йонів.

Істотним обмеженням у застосуванні методу аргентометрії є необхідність використання коштовних солей аргентуму.

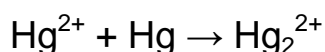
***Меркурометрія: сутність методу, титрант, його приготування і стандартизація, індикатори, умови визначення, застосування в аналізі***

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  $\text{Hg}^{2+}$ -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 технохімічних 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  $\text{Hg}^{2+}$ -йонів:

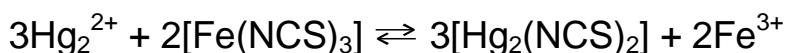


Тільки після цього одержаний розчин стандартизують за стандартними речовинами – х.ч. NaCl або KCl, або за їх стандартними розчинами. Концентрація розчину меркурій(I) нітрату не змінюється протягом кількох місяців.

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  $\text{cm}^3$  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  $\text{cm}^3$ , а потім при повторному



(точному) титруванні, щоб зменшити помилку за рахунок адсорбції, індикатор вводять до розчину, коли залишається додати 1,0-2,0 см<sup>3</sup> 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<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>.

Визначенню заважають:

– сульфат-йони – їх слід видалити, осаджуючи надлишком барій нітрату;

– йони ферум(III) – їх зв'язують у стійкі комплекси, додаючи надлишок F<sup>-</sup> або PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-йонів;

– дихромат- та перманганат-йони – їх необхідно відновлювати гідроген пероксидом;

– сульфід- та сульфід-йони – їх слід заздалегідь окиснити гідроген пероксидом.

Меркурометричний метод аналізу має переваги перед аргентометричним методом:

– галогеніди меркурію(I) менш розчинні, ніж відповідні солі аргентуму, тому кінцева точка титрування в методі меркурометрії фіксується чіткіше;

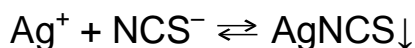
– метод виключає використання коштовних солей аргентуму.

Головний недолік меркурометричного методу аналізу – *солі меркурію(I) 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.

**Метод Фольгарда:  
пряме і зворотне титрування; титранти,  
їх приготування і стандартизація, індикатор, умови  
визначення, застосування в аналізі**

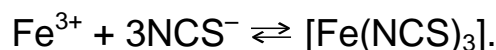
Метод Фольгарда (тіоціанатометрія, радонометрія) ґрунтується на титруванні розчину, що містить йони аргентуму, стандартними розчинами  $\text{NH}_4\text{NCS}$  або  $\text{KNCS}$  (пряме титрування):



$$f_{\text{екв}}(\text{Ag}^+) = 1; s = 1$$

Індикатором у цьому методі є йони  $\text{Fe}^{3+}$ .

Після осадження йонів аргентуму у вигляді білого осаду  $\text{AgNCS}$  надлишкова крапля титранту реагує з індикатором – розчином залізоамонійних галунів  $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  – утворюється розчинна комплексна сполука червоного кольору:



Йони  $\text{Fe}^{3+}$  утворюють з  $\text{NCS}^-$ -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:

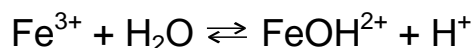
– у методі прямого титрування – розчини амоній тіоціанату або калій тіоціанату;

– у методі зворотного титрування – розчини аргентум нітрату і амоній або калій тіоціанату.

*Приготування розчину  $\text{NH}_4\text{NCS}$ .* Амоній тіоціанат не є стандартною речовиною, оскільки зазначена сіль гігроскопічна, тому з неї готують вторинний стандартний розчин необхідної концентрації (0,1 М або 0,05 М), а потім стандартизують за стандартною речовиною  $\text{AgNO}_3$  або за її розчином відомої концентрації.

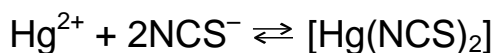
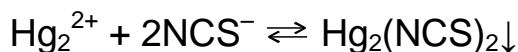
*Умови титрування за методом Фольгарда:*

1) Титрування необхідно виконувати в кислому середовищі для запобігання гідролізу йонів індикатора:



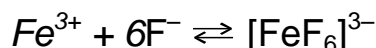
2) При титруванні розчин необхідно енергійно перемішувати для зменшення помилки за рахунок адсорбції йонів на поверхні осаду.

- 3) Досліджуваний розчин не повинен містити:  
 – солі ртуті, що реагують з  $\text{NCS}^-$  йонами:



– окисники, що окиснюють  $\text{NCS}^-$ -йони ( $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  тощо);

– аніони  $\text{F}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  тощо, що утворюють стійкі комплекси з індикатором:



*Пряме титрування за методом Фольгарда* (визначення йонів  $\text{Ag}^+$ ). Концентрацію йонів срібляг визначають прямим титруванням стандартним розчином амоній тіоціанату (або калій тіоціанату) у присутності йонів  $\text{Fe}^{3+}$ .

Стандартний розчин амоній тіоціанату реагує в першу чергу з йонами срібляг, утворюючи малорозчинну сполуку:



$$f_{\text{екв}}(\text{Ag}^+) = 1; \quad s = 1.$$

В кінцевій точці титрування надлишкова крапля титранту реагує з йонами  $\text{Fe}^{3+}$  і забарвлює розчин у червоний колір:

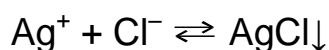


Метод Фольгарда (пряме титрування) застосовують для визначення:

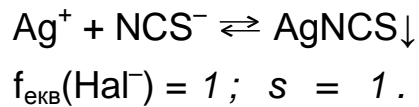
- вмісту срібляг у сплавах (заздалегідь розчинивши його точно наважку в нітратній кислоті);
- вмісту катіонів срібляг в колоїдних розчинах (коларголі та протарголі);
- концентрації солей ртуті(II).

### ***Зворотне титрування за методом Фольгарда (визначення аніонів)***

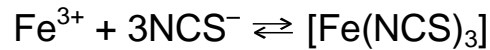
Для визначення аніонів використовують зворотне титрування. Сутність визначення: до розчину, який аналізують, додають подвійний мінімальний точно відміряний об'єм ( $40,00 \text{ см}^3$  або  $35,00 \text{ см}^3$ ) стандартного розчину срібляг нітрату (1-й титрант), який реагує з досліджуваними аніонами, наприклад, хлорид-йонами:



Залишок аргентум нітрату, що не прореагував, титрують стандартним розчином амоній тіоціанату (2-й титрант) у присутності індикатору – йонів  $\text{Fe}^{3+}$ :

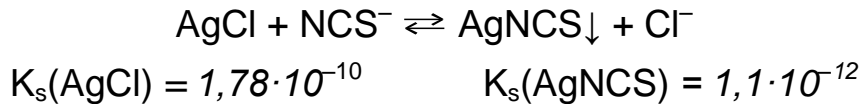


В кінці титрування надлишкова крапля розчину  $\text{NH}_4\text{NCS}$  реагує з йонами  $\text{Fe}^{3+}$ :



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  $\text{AgCl}$ :



Це призводить до значної перевитрати титранту  $\text{NH}_4\text{NCS}$  і завищених результатів.

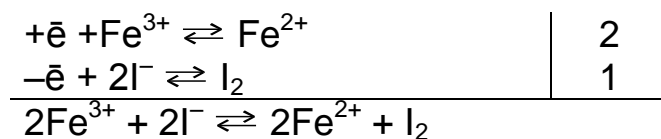
Для усунення цієї методичної помилки осад  $\text{AgCl}$  фільтрують і в одержаному фільтраті визначають надлишок аргентум нітрату (зайва операція ускладнює роботу).

Частіше для усунення цієї помилки до аналізованого розчину додають органічний розчинник, що не змішується з водою (тетрахлорометан  $\text{CCl}_4$ , бензен  $\text{C}_6\text{H}_6$  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  $\text{AgCl}$  і  $\text{NCS}^-$ -йонами практично не перебігає.

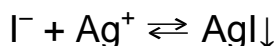
При визначенні бромідів помилка такого роду не виникає, оскільки константа розчинності  $\text{AgBr}$  менша, ніж аргентум тіоціанату:

$$K_s(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13} < K_s(\text{AgNCS}) = 1,1 \cdot 10^{-12}.$$

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  $\text{AgNO}_3$  і йодид-іони буде зв'язано у малорозчинну сполуку  $\text{AgI}$ :



За методом Фольгарда можна визначати:

- катіони  $\text{Ag}^+$  – прямим титруванням;
- аніони –  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  – зворотним титруванням.

Порівняно з методом Мора, метод Фольгарда має ряд переваг:

- визначення іонів  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  виконують в кислому середовищі;
- катіони ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  тощо), що заважають визначенню аніонів за методом Мора, не заважають їх визначенню за методом Фольгарда.

### **Загальна характеристика комплексиметричних методів аналізу**

Комплексиметричні методи аналізу (*комплексиметрія*) ґрунтуються на реакціях, що супроводжуються утворенням комплексних сполук з неорганічними або органічними лігандами.

Найбільше значення в титриметричному аналізі має комплексоутворення іонів металів з галогенід-йонами ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) та псевдогалогенід-йонами ( $\text{NCS}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ), 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 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ , солі алкалоїдів з гідрогенгалогенідами 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  $MeL_1, MeL_2, MeL_3, \dots, MeL_n$ . При цьому, якщо їх повні константи стійкості  $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$  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.

### Комплексонометрія (трилонометрія)

Комплексонометрія – це метод аналізу, що базується на використанні реакції утворення внутрішньокмлексних (хелатних) сполук з органічними лігандами – комплексонами.

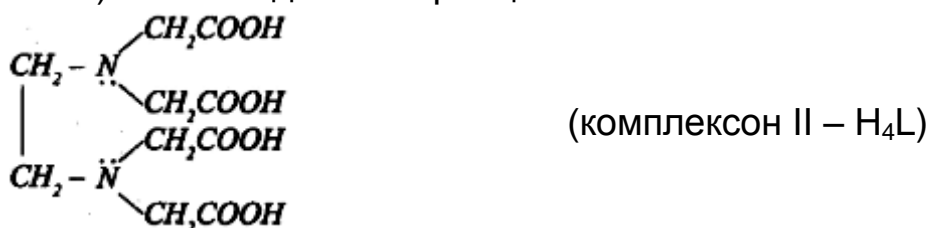
Комплексонометричні – це група амінополікарбонових кислот та їх похідних.

Серед них:

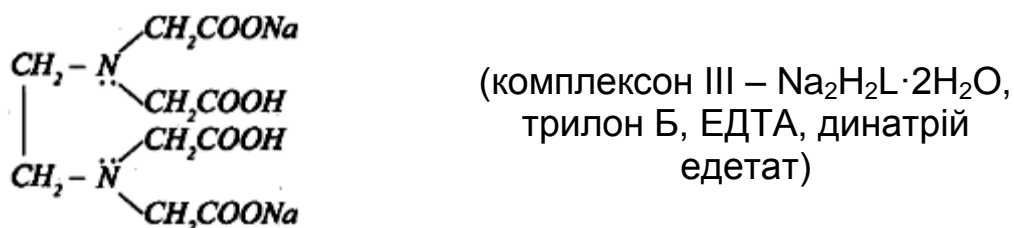
а) нітрilotриацетатна кислота



б) – етилендіамінтетраацетатна кислота



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:



Комплекси є полідентатними лігандами, що утворюють з багатьма катіонами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  тощо) дуже стійкі, добре розчинні у воді, безбарвні внутрішньокмлексні (хелатні) сполуки.

Утворення внутрішньокмлексних солей спостерігають у випадках, коли катіони металу-кмлексоутворювача 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.

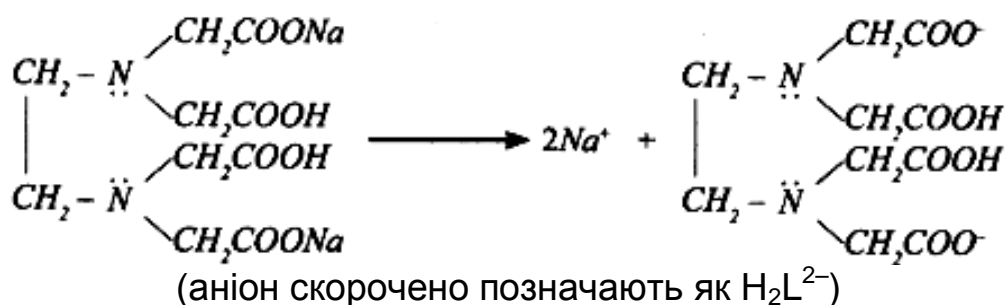
Донорно-акцепторний зв'язок з йонами кмлексоутворювача притаманний групам:



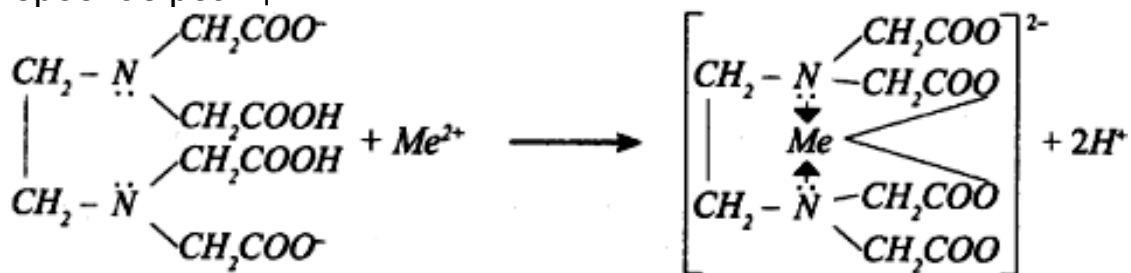
*Кмлексонометрія (трилонометрія)* – це титриметричний метод аналізу, оснований на реакціях взаємодії кмлексонів (найчастіше динатрій едетату) з йонами лужноземельних і важких металів, що призводить до утворення розчинних у воді, безбарвних стійких внутрішньокмлексних сполук.

Трилон Б (динатрій едетат) утворює внутрішньокмлексні сполуки з катіонами металів за рахунок валентних зв'язків з карбоксильними групами з видаленням йонів гідрогену, а також за рахунок координаційних зв'язків йонів-кмлексоутворювачів з атомами нітрогену.

У розчині трилон Б дисоціює на йони:

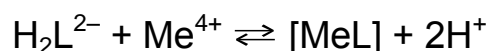
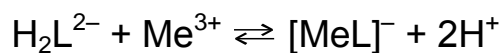
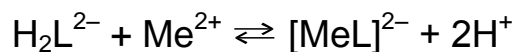


При взаємодії катіона кмлексоутворювача з трилоном Б перебігає реакція:



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 комплексоутворення 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.

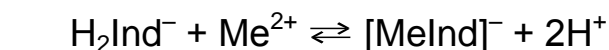
#### *Приготування та стандартизація розчину трилону Б*

Динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти – гігроскопічна, тому з неї готують вторинний стандартний розчин, а потім визначають його точну концентрацію за стандартними речовинами – х.ч. Zn, ZnO, CaCO<sub>3</sub>. Для цього точну наважку стандартної речовини розчиняють в сульфатній або хлоридній кислоті, одержаний розчин нейтралізують розчином NaOH або амоніаку, додають амоніачну буферну суміш і титрують розчином трилону Б. Стандартизують приготований розчин трилону Б також за стандартними розчинами ZnSO<sub>4</sub> або MgSO<sub>4</sub>.

#### **Фіксування кінцевої точки титрування**

При комплексонометричному титруванні використовують металохромні індикатори (металоіндикатори).

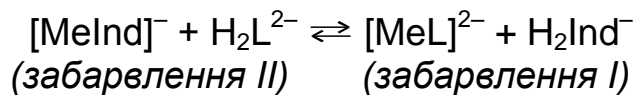
Металоіндикатори – це органічні барвники (мурексид, еріохром чорний Т, еріохром синьо-чорний Б, цинкон тощо), що утворюють з досліджуваними іонами розчинні у воді, забарвлені комплексні сполуки, менш стійкі, ніж комплекси катіона металу з трилоном Б. При цьому комплекс катіона з індикатором і вільний індикатор мають різне забарвлення:



(забарвлення I)                      (забарвлення II)

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 I).

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 склянкою паличкою 20-30 мг цієї суміші на 100 см<sup>3</sup> 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. Комплексонометричне титрування необхідно проводити при певному значенні рН.

У процесі титрування при взаємодії катіонів з трилоном Б у розчин потрапляють йони гідрогену Н<sup>+</sup>, 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<sub>4</sub>OH + NH<sub>4</sub>Cl) при рН=9,2.

Дуже стійкі комплекси з трилоном Б утворюють катіони Fe<sup>3+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> та багато інших. Деякі з них можна визначати у кислому середовищі. При цьому катіони, що утворюють менш стійкі комплекси, не заважають визначенню.

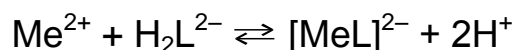
### **Способи комплексонометричного титрування**

#### *Пряме титрування*

До досліджуваного розчину додають відповідний буферний розчин, металоіндикатор і титрують стандартним розчином трилону Б. Способом прямого титрування визначають катіони: Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> тощо.

### Непряме (зворотне) титрування

До розчину, який аналізують, додають відповідний буферний розчин, потім точно виміряний подвійний мінімальний об'єм (35,00-40,00 см<sup>3</sup>) стандартного розчину трилону Б, який реагує з катіонами, що визначають. Його надлишок відтитровують стандартним розчином магній сульфату або цинк сульфату в присутності металоіндикатору:

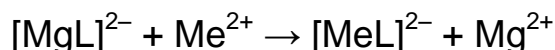


Спосіб зворотного титрування застосовують:

- 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**,  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  в  $\text{PbSO}_4$  тощо).

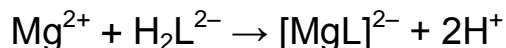
### Замісникове титрування

Метод ґрунтується на тому, що більшість катіонів утворює з трилоном Б стійкіші комплексні сполуки, ніж комплекси катіонів  $\text{Mg}^{2+}$  з трилоном Б  $[\text{MgL}]^{2-}$  ( $\lg \beta = 9,72$  – стійкість). Після додавання до досліджуваного розчину комплексу  $[\text{MgL}]^{2-}$  відбувається реакція обміну:



Ця реакція можлива тому, що йони металу утворюють з  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  стійкішу комплексну сполуку  $[\text{MeL}]^{2-}$  ( $\lg \beta > 9,7$ ), і рівновага зазначеної реакції зміщується праворуч.

Йони  $\text{Mg}^{2+}$ , що утворилися, титрують стандартним розчином трилону Б в присутності металохромного індикатора:



### Можливості комплексометричного титрування

Трилонометричним (комплексометричним) 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.

## **Меркуриметричне титрування (меркуриметрія)**

Меркуриметричний метод аналізу ґрунтується на взаємодії катіонів меркурій(II) з хлорид-, бромід-, йодид-, ціанід-, тіоціанат-йонами, що супроводжується утворенням комплексних сполук.

Іон-комплексоутворювач  $\text{Hg}^{2+}$  має координаційне число 4, ліганди монодентатні, тому можливе утворення комплексів різного складу.

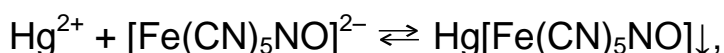
Титрант методу меркуриметрії – 0,1 М розчин меркурій(II) нітрату.

### **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 технічних 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 дм<sup>3</sup> розчину – 20 см<sup>3</sup> 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:

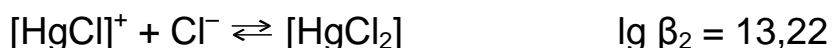
– натрій нітропрусид  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ , який з надлишковою краплею титранту (йонами  $\text{Hg}^{2+}$ ) утворює білий осад меркурій (II) нітропрусиду:



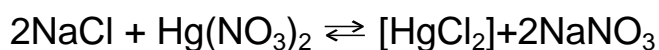
– дифенілкарбазид або дифенілкарбазон, які в кінцевій точці титрування з йонами  $\text{Hg}^{2+}$  утворюють комплексну сполуку синьо-бузкового кольору.

### **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  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  малоімовірне, тому що значення  $\lg \beta_3$  і  $\lg \beta_4$ , дорівнюють 14,07 та 16,22 відповідно, що є близьким до значення  $\lg \beta_2$ .

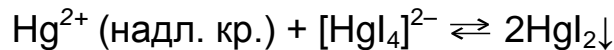
Після реакції галогенід-іонів ( $\text{Cl}^-$  або  $\text{Br}^-$ ) з  $\text{Hg}^{2+}$  надлишкова крапля титранту  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  реагує з індикатором.

#### Визначення йодидів

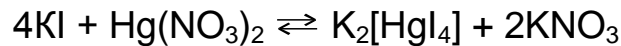
При титруванні йодидів йони  $\text{Hg}^{2+}$  утворюють дуже стійкий комплекс:



Кінцеву точку титрування визначають безіндикаторним способом за утворенням каламуті, що не зникає (червоний осад меркурій(II) йодиду):



В основу визначення покладено реакцію:

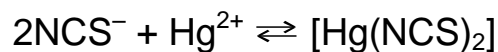


$$f_{\text{екв}}(\text{KI}) = 2; s = 4.$$

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 ( $V$ ,  $\text{см}^3$   $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ), кількість якого залежить від об'єму розчину, який визначають. Значення поправочних об'ємів наведено у довідкових таблицях («Методы анализа лекарств» / Н.П. Максютин, Ф.Е. Коган, Л.А. Кириченко, Ф.А. Митченко. – К.: Здоров'я, 1984. – 224 с.)

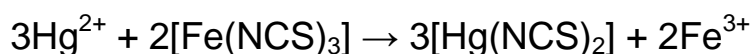
#### Визначення тіоціанатів

Тіоціанати титрують стандартним розчином меркурій(II) нітрату в присутності індикатора – розчину солі ферум(III). При цьому йони  $\text{Hg}^{2+}$  зв'язують  $\text{NCS}^-$ -йони у стійкий безбарвний комплекс:



$$f_{\text{екв}}(\text{NCS}^-) = 1; s = 2.$$

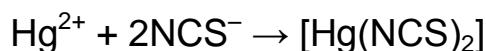
Кінцеву точку титрування фіксують за зникненням червоного забарвлення комплексу  $[\text{Fe}(\text{NCS})_3]$ , що утворюється йонами індикатора ( $\text{Fe}^{3+}$ ) з йонами  $\text{NCS}^-$ , тобто розчин, який аналізують, знебарвлюється:



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  $\text{Fe}^{3+}$ . При титруванні тіоціанат-йони зв'язують йони  $\text{Hg}^{2+}$  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  $\text{Fe}^{3+}$ :  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NCS}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{NCS})_3]$  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  $\text{Fe}^{3+}$ ;

– йодиди – безіндикаторним способом.

Основним недоліком методу є висока токсичність солей меркурій(II), тому, працюючи з ними, треба дотримуватися загальних вимог щодо роботи з отруйними речовинами.

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ III

---

---

### РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ (ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ) МЕТОДИ АНАЛІЗУ

#### **Тема 8.** Оптичні методи аналізу

Методи аналізу складу речовини класифікують на:

– *хімічні методи*, які ґрунтуються на якісних хімічних реакціях. За допомогою таких реакцій потрібний хімічний елемент чи функціональну групу перетворюють у сполуку, яка має ряд характерних властивостей: колір, запах, агрегатний стан;

– *фізичні методи* основані на спостереженні будь-якої фізичної властивості, яка характерна для даного елемента (вимірювання густини, в'язкості, вивчення оптичних, електричних, магнітних та інших властивостей речовин);

– *фізико-хімічні методи* основані на вивченні фізичних явищ, які відбуваються при хімічних реакціях.

Фізичні та фізико-хімічні методи називаються ще інструментальними методами, оскільки для виконання аналізу потрібні пристрої – інструменти.

Фізико-хімічні методи аналізу ґрунтуються на проведенні реакцій, кінець яких визначається за допомогою приладів, тому ці методи називаються також інструментальними.

Відомо кілька десятків фізико-хімічних методів аналізу.

Найважливішими фізико-хімічними методами аналізу є:

– спектральні та інші оптичні методи (визначення оптичних якостей речовин);

– електрохімічні методи (визначають електричні параметри речовин);

– хроматографічні методи (застосовується хроматографічне розділення у комбінації з детекторами розділених речовин).

Найбільш великою є група *спектральних та інших оптичних методів* аналізу, що включає методи емісійної спектроскопії, абсорбційної спектроскопії, люмінесценції, рефрактометрії та ін.

*Оптичні методи* використовують зв'язок між аналізованою речовиною та її оптичними властивостями.

*Електрохімічні методи аналізу* ґрунтуються на існуванні залежності між складом аналізованої речовини та її електрохімічними властивостями. Електрохімічні методи аналізу, засновані на вимірі електричної провідності, потенціалів та інших властивостей, включають методи кондуктометрії, потенціометрії, полярографії, кулонометрії та ін.

*Хроматографія* – це метод поділу складних сумішей, заснований на розподілі речовин між двома фазами, одна з яких нерухома, а інша – потік, що рухається через нерухому фазу. Хроматографія заснована на багаторазовому повторенні актів сорбції та десорбції речовин при їх переміщенні у потоці рухомої фази вздовж нерухомого сорбенту. Для хроматографічного поділу сумішей речовин може бути використаний будь-який механізм сорбції. До групи хроматографічних методів аналізу входять методи газової та газорідинної хроматографії, рідинної розподільної хроматографії та ін.

Крім перерахованих фізико-хімічних методів, існують інші методи інструментального аналізу.

*Мас-спектрометричні методи* засновані на визначенні мас іонізованих атомів, молекул після їх поділу внаслідок комбінованої дії електричних та магнітних полів. Мас-спектрометр розділяє за допомогою електричних і магнітних полів пучки заряджених частинок (зазвичай іонів) з різним ставленням маси частинки до її заряду.

*Метод електронного парамагнітного резонансу* (ЕПР) ґрунтується на явищі резонансного поглинання деякими атомами, молекулами або радикалами енергії змінного електромагнітного поля радіочастотного діапазону.

*Метод ядерного магнітного резонансу* (ЯМР) використовує явище резонансного поглинання енергії змінного електромагнітного поля радіочастотного діапазону речовиною, яка знаходиться в постійному магнітному полі, зумовлене магнетизмом атомних ядер. ЯМР заснований на існуванні в атомному ядрі магнітного моменту. ЯМР за своєю природою подібний до ЕПР.

*Радіометричні методи* засновані на використанні радіоактивних ізотопів та вимірюванні радіоактивного випромінювання.

У залежності від якостей речовин, що використовуються для визначень, виділяють ще такі методи інструментального аналізу:

- резонансні (використовують явище резонансного поглинання речовиною електричного або магнітного поля);
- радіометричні (кількість речовини визначають за їх радіоактивністю або за допомогою радіоактивних індикаторів);
- термічні (визначають теплові ефекти процесів);
- мас-спектрометричні (на основі вимірювання маси іонізованих часток молекул речовини);
- ультразвукові (визначення швидкості ультразвуку в розчинах речовин та інші).

У фармацевтичній практиці фізико-хімічні методи дозволяють вести безперервний контроль вихідної сировини, напівпродуктів та кінцевих продуктів одержання субстанцій лікарських засобів, лікарських речовин та лікарських форм.

Найбільше практичне значення у фармацевтичній практиці мають оптичні, хроматографічні та електрохімічні методи аналізу. Особливості методів диктуються можливістю застосування у фармацевтичному аналізі лікарських засобів. Нині цим методам немає альтернативи.

*Переваги та недоліки фізико-хімічних методів досліджень.* Фізико-хімічні методи дозволяють визначати малий вміст компонентів у аналізованих об'єктах. Вони знизили межу виявлення до  $10^{-5}$ - $10^{-10}\%$  (залежно від методу аналізу). Хімічні методи аналізу (титриметричний та гравіметричний) не дозволяють виявити таку кількість обумовленого компонента. Їхня межа виявлення –  $10^{-3}\%$ . Крім того, відмітимо їх:

- селективність – можна досліджувати складні суміші;
- експресність (у багатьох випадках аналіз проводиться у дуже короткі терміни);
- широкі можливості автоматизації та комп'ютеризації дослідження – аналітичний сигнал надходить від приладу;
- можливість отримати повну характеристику об'єкта дослідження при використанні комплексу методів.

Інструментальні методи аналізу дозволяють автоматизувати процес аналізу, а деякі прилади – проводити аналіз на відстані. Аналіз можна проводити за допомогою фізико-хімічних методів без руйнування аналізованого зразка і в певній точці.

Недоліки фізико-хімічних методів аналізу полягають у тому, що похибка аналізів становить 2-5%, що вище за похибку класичних хімічних методів.

Для застосування фізико-хімічних методів потрібні дорогі прилади, еталони та стандартні розчини.



Фізико-хімічні методи аналізу засновані на реєстрації аналітичного сигналу певної фізичної властивості (потенціалу, струму, кількості електрики, інтенсивності випромінювання світла або його поглинання тощо) під час проведення хімічної реакції.

У фізико-хімічних методах попередньо проводять хімічну реакцію або слідкують за її ходом з допомогою приладу, який реєструє фізичні якості.

Новим інтенсивно розвиваючим напрямом є застосування у аналізі сенсорів.

*Сенсори* – це чутливі елементи невеликих розмірів, що генерують аналітичний сигнал, інтенсивність якого залежить від концентрації речовини, яку визначають. За допомогою сенсору проводять інструментальне кількісне визначення вмісту речовини.

Існує три типи сенсорів: фізичні, хімічні та біосенсори. У фізичних сенсорів хімічні реакції не проходять, а під впливом речовини, яку визначають змінюються електричні, теплові, магнітні або спектральні показники.

Відмінна якість хімічних і біосенсорів – наявність рецептора – шару молекул або часток речовини, що аналізують на контакті сенсора з визначуваним компонентом об'єкту.

У хімічних сенсорах роль рецептора виконують різні реагенти, що змінюють фізичні характеристики при зміні рН розчину, взаємодії з катіонами, аніонами або молекулами газів.

У біосенсорах рецепторами є ферменти, антитіла, антигени, біологічні мембрани або мікроорганізми.

За методом реєстрації аналітичного сигналу сенсори поділяються на електричні, електрохімічні, оптичні, чутливі до зміни маси тощо.

Спектральні та інші оптичні методи засновані на використанні різних явищ та ефектів, що виникають при взаємодії речовини та електромагнітного випромінювання.

Для опису випромінювання використовують два види характеристик – хвильові та квантові.

У залежності від довжини хвилі в електромагнітному спектрі виділяють наступні ділянки (*табл. 8.1*):

Таблиця 8.1

## Ділянки довжини хвиль в електромагнітному спектрі

Інтервал довжин хвиль	Ділянка спектру
$10^{-13} - 10^{-10}$ м	$\gamma$ -випромінювання
$10^{-11} - 10^{-8}$ м	Рентгенівське випромінювання
$10^{-8} - 4 \cdot 10^{-7}$ м	Ультрафіолетове випромінювання
$4 \cdot 10^{-7} - 7,6 \cdot 10^{-7}$ м	Видиме світло
$7,6 \cdot 10^{-7} - 10^{-3}$ м	Інфрачервоне випромінювання
$10^{-3} - 1$ м	Мікрохвилі або надвисокі частоти
$\lambda > 1$ м	Радіохвилі

Для аналітичних цілей зазвичай використовують методи оптичної атомної та оптичної молекулярної спектроскопії.

Спектри використовуються як для якісного, так і для кількісного аналізу.

1. *Емісійний спектральний аналіз* – визначення спектрів випускання різних речовин. Для отримання спектру частки речовини необхідно перевести в збуджений стан. Головною перевагою спектрального аналізу перед хімічними є його висока чутливість, крім того він не потребує розділу речовини на окремі компоненти.

2. *Абсорбційна спектроскопія* – у результаті поглинання випромінювання при проходженні його крізь шар речовини інтенсивність зменшується і тим більше, чим вища концентрація світло поглинаючої речовини. Кількісний аналіз по ІЧ-спектрам заснований на застосуванні закону Бугера – Ламберта – Бера. Найчастіше тут використовується метод градуированої кривої.

3. *Атомно-абсорбційний спектральний аналіз* – аналітичний метод визначення елементів за поглинанням випромінювання вільними атомами. Методика розроблена для визначення більш ніж 70 елементів. Має декілька обмежень. Так, наприклад, не визначаються елементи, резонансні лінії яких лежать в далекому ультрафіолеті (вуглець, фосфор, галогени тощо). Недоліком є і неспроможність одночасного визначення декількох елементів.

4. *Люмінесцентний аналіз* – визначення речовини за допомогою дії ультрафіолетових, рентгенівських і радіоактивних променів. Найчастіше для аналізу використовують флуоресценцію. Флуоресцентні методи поділяються на прямі і відносні. У прямих – безпосередньо вимірюється інтенсивність флуоресценції. З відносних найбільш поширеним є титрування за допомогою флуоресцентних індикаторів.

5. Інші оптичні методи:

а) рефрактометрія – метод вимірювання заломлення світла при проходженні кордону однорідних середовищ;

б) нефелометрія та турбидиметрія – для визначення суспензій, емульсій, тощо.

### Рефрактометрія

У різних оптично прозорих середовищах (вакуум, повітря, розчини, скло) світло рухається (поширюється) завжди прямолінійно, але з різною швидкістю, яка залежить від густини середовища (максимальна швидкість світла у вакуумі дорівнює  $3 \cdot 10^{10}$  см/с). При падінні променя світла АО на межу поділу двох різних прозорих середовищ під кутом  $\alpha$ , частина світла відбивається від поверхні розділу фаз (промінь ОВ) під кутом  $\gamma$ , а частина світла заломлюється (промінь ОС) під кутом  $\beta$  (рис. 8.1).

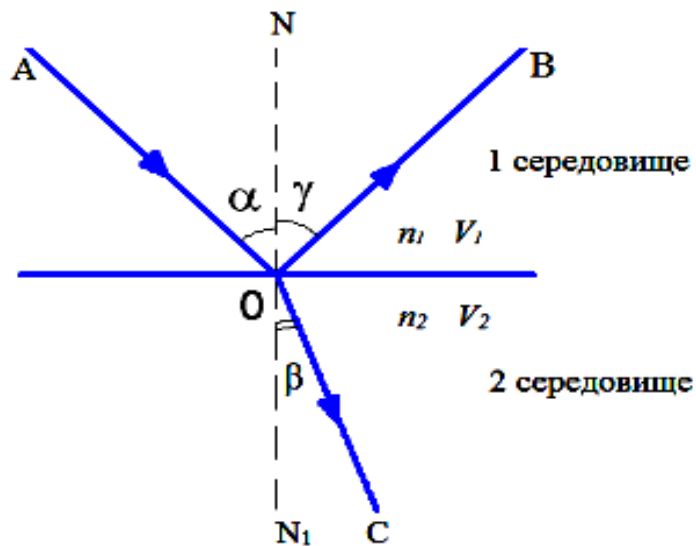


Рис. 8.1. Відбиття і заломлення світла на межі поділу двох середовищ

Кут, утворений падаючим променем АО до площини поділу середовищ, називається *кутом падіння* променя  $\alpha$ .

Кут, утворений відбитим променем ОВ із перпендикуляром до площини поділу середовищ, називається *кутом відбиття* променя  $\gamma$ .

Кут, утворений заламаним променем ОС із перпендикуляром до площини поділу середовищ, називається *кутом заломлення* променя  $\beta$ .

Заломлення світла оцінюється за величиною *показника заломлення «n»*, який дорівнює відношенню синуса кута падіння « $\alpha$ » променя світла до синуса кута його заломлення « $\beta$ »:

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

Розрізняють *абсолютний (N) і відносний (n) показники заломлення*. Світло як електромагнітне випромінювання при проходженні через яке-небудь середовище взаємодіє з частинками речовини (молекулами, атомами, йонами, радикалами та ін.), змінюючи свою швидкість. Найбільша швидкість світлових хвиль у вакуумі ( $v_0$ ), у повітрі ( $v_{\text{пов}}$ ) *швидкість світла зменшується і значення абсолютного показника заломлення повітря становить:*

$$N = \frac{v_0}{v_{\text{пов}}} = 1,00027$$

Отже, абсолютний показник заломлення **N** показує у скільки разів швидкість світла у вакуумі більша, ніж у даному середовищі.

Показники заломлення інших речовин виміряні відносно повітря та їх значення наведені у різних довідниках. *Відносний показник заломлення n* – це відношення швидкості світла у повітрі ( $v_{\text{пов}}$ ) до швидкості світла у цьому середовищі ( $v_c$ ):

$$N = \frac{v_{\text{пов}}}{v_c}$$

На залежності показника заломлення від якісного і кількісного складу досліджуваних систем ґрунтується *рефрактометричний аналіз*.

Середовище з більшим показником заломлення називається оптично більш щільним середовищем, з меншим показником заломлення – оптично менш щільним середовищем.

*І так, у рефрактометричному методі вимірюють показник заломлення середовища.*

Величина показника заломлення "**n**" залежить від складу індивідуальних компонентів системи, від концентрації окремих молекул, що по-різному можуть поляризуватися променем світла, від довжини хвилі падаючого світла, температури. А сам показник заломлення показує, у скільки разів швидкість світла в першому середовищі більша (або менша) від швидкості світла в другому середовищі.

Показник заломлення характеризує *мольну і питому рефракції*. Залежність показника заломлення від густини речовини характеризується рівнянням:

$$f(n) = r \cdot d,$$

де,  $r$  – коефіцієнт пропорційності, який називається *питомою рефракцією*.

Як видно з формули, не сам показник заломлення, а деяка функція від нього знаходиться в лінійній залежності від густини речовини  $d$ , г/см<sup>3</sup>. Функція показника заломлення характеризується відношенням:

$$f(n) = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

можна записати, що:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = r \cdot d$$

звідки:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \text{ см}^3/\text{г}$$

(формула *питомої рефракції Лорентц-Лоренца*).

Помножуючи величину *питомої рефракції* на *мольну масу* речовини, одержуємо *мольну рефракцію R*:

$$R = rM = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \text{ см}^3/\text{моль}$$

Величина *мольної рефракції* визначається інтенсивністю поляризації молекул речовини. Оскільки поляризація молекул показує сумарний процес поляризації атомів, які входять до складу молекули, то кількісне значення *мольної рефракції* повинно дорівнювати сумі атомних рефракцій. Таким чином, *мольна рефракція* має адитивні властивості.

Правило адитивності полягає в тому, що сума атомних рефракцій елементів, що входять до складу сполуки, дорівнює *мольній рефракції* даної сполуки; *мольна рефракція суміші* дорівнює сумі *мольних рефракцій* складових частин цієї суміші. Наприклад, *мольна рефракція розчину* дорівнює сумі *мольних рефракцій розчинника та розчиненої речовини*:

$$R_{\text{розчину}} = R_{\text{розчинника}} N_{\text{розчинника}} + R_{\text{розчиненої речовини}} N_{\text{розчиненої речовини}}$$

де,  $N_{\text{розчинника}}$  і  $N_{\text{розчиненої речовини}}$  – *мольні долі розчинника і розчиненої речовини*.

Аддитивність мольної рефракції використовують для визначення рефракції молекул і атомів. Наприклад, рефракція групи "CH<sub>2</sub>" може бути визначена за різницею рефракцій: C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>:

$$RCH_2 = RC_7H_{16} - RC_6H_{14}$$

Атомну рефракцію Карбону обчислюють за різницею:

$$RC = RCH_2 - 2RH$$

*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<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і т.д.). Для аналізу 3-компонентних сумішей необхідно додатково визначити інші величини – густину або в'язкість.

Рефрактометрія – приклад оптичного експресного мікрометоду: для визначення показника заломлення достатньо 1-2 крапель досліджуваної рідини, а визначення займає декілька хвилин.

Робота рефрактометра базується на явищі повного внутрішнього відбивання світла на межі двох середовищ (одне – скляна призма, друге – досліджуваний розчин) або на положенні граничного променя, який встановлюється на межі світлотіні. Правильність показів шкали рефрактометра перевіряють шляхом вимірювання показника заломлення води при 20 ± 0,1°C, він повинен бути рівним **1,3330**. Для перевірки можна використовувати і інші рідини: хлороформ (n = 1,4467), толуен (n = 1,4992), анілін (n = 1,5867), тощо.

*Застосування методу.* Мольна рефракція широко використовується для фізико-хімічних розрахунків, встановлення будови речовини, ідентифікації органічних речовин.

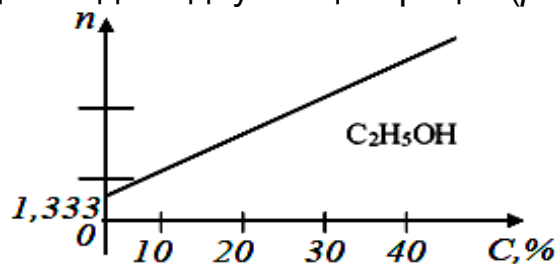
*Застосування рефрактометрії у фармацевтичному аналізі:*

– встановлення автентичності речовин (сиropи, масла, рідкі ЛЗ);

– визначення чистоти ЛЗ;

– визначення концентрації речовини в розчинах.

Для визначення вмісту, наприклад, спирту в розчині за показником заломлення використовують лінійну залежність показника заломлення від вмісту цукру, спирту. Калібрувальний графік будують у координатах показник заломлення – концентрація, вимірюють показник заломлення розчину і за графіком знаходять відповідну концентрацію (рис. 8.2).



**Рис. 8.2.** Калібрувальний графік для визначення концентрації спирту

Прилади, що використовують для визначення показника заломлення, називають *рефрактометрами*. Визначення найчастіше проводять при температурі  $20^{\circ}C$  і довжині хвилі D лінії спектра атома натрію ( $\lambda = 589,3$  нм). Показник заломлення, визначений у таких умовах, позначають  $n_D^{20}$ , тобто вимірювання проводять при  $20^{\circ}C$  і довжині хвилі D лінії спектра атома натрію ( $\lambda = 589,3$  нм). Зазвичай вимірювання показника заломлення виконують на рефрактометрах типу Аббе, дія яких ґрунтується на визначенні кута повного внутрішнього відбиття при проходженні світлом межі між двома середовищами з різними показниками заломлення.

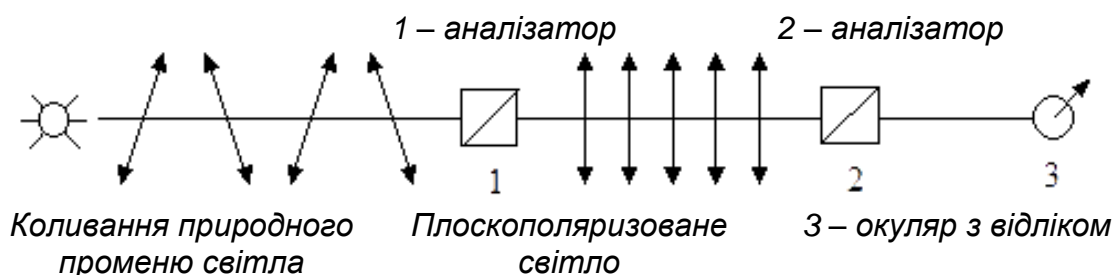


**Рис. 8.3.** Рефрактометр Аббе

## Поляриметрія

У відповідності з електромагнітною теорією світла коливання світлових хвиль у пучку природного світла здійснюється у всіх площинах, перпендикулярних до напрямку руху променя (поперечні коливання).

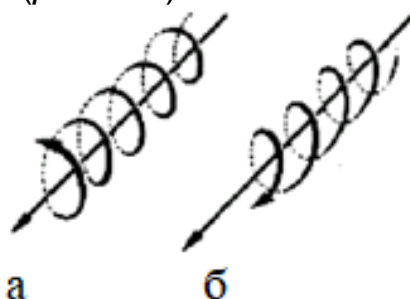
Якщо поперечні коливання світлових хвиль здійснюються тільки в одній площині, то такий промінь світла називається *поляризованим*. Площина, в якій здійснюється коливання променя, називається *площиною коливання променя*, а площина, перпендикулярна до неї, – *площиною поляризації*.



**Рис. 8.4.** Схема будови поляриметра

*Поляризоване світло* одержують шляхом пропускання звичайного, поліхроматичного світла через поляризатор (призму Ніколя або поляризаційні ґрати). У плоскополяризованому світлі вектор електричного поля коливається лише в одній площині, перпендикулярній до напрямку розповсюдження променів. Ця площина називається *площиною поляризації світла*.

Якщо ж плоскополяризоване світло проходить через хіральне середовище, то швидкість і коефіцієнт поглинання цих правого і лівого компонентів світлового пучка не однакові, у результаті з'являється як зсув у фазі, так і відмінність величин результуючих векторів. Підсумовування таких векторів і дає результуючий вектор (рис. 8.5).



**Рис. 8.5.** Схема обертання поляризованого променя світла:  
а – лівообертальне середовище; б – правообертальне середовище



Один із стереоізомерів обертає площину поляризованого світла за годинниковою стрілкою і називається *правообертаючим* (праве обертання позначається «+»), а другий – на такий самий кут проти годинникової стрілки (позначається знаком «–») і називається *лівообертаючим*.

Сполуки, що містять хіральні (асиметричні) центри та існують у вигляді правих і лівих просторових ізомерів, мають *оптичну активність* – тобто здатність по-різному обертати площину поляризованого світла.

Речовини, здатні обертати площину поляризації світла, називаються *оптично активними речовинами*.

Оптична активність речовин обумовлюється двома факторами: особливостями структури кристалічної решітки речовини та особливостями будови її молекули.

До першого типу відносяться тверді речовини, наприклад, кристали кварцу, хлорату натрію та ін.

Речовини другого типу проявляють оптичну активність лише у розчиненому або газоподібному стані. До цієї категорії сполук відносяться, головним чином, органічні речовини, які містять у своїй молекулі асиметричні атоми вуглецю. Це глюкоза, винна кислота, морфін та ін.

Метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні кута обертання площини поляризації променя світла, який пройшов через оптично активне середовище, називається *поляриметричним*.

Залежність кута обертання площини поляризації від концентрації розчиненої речовини, товщини шару та індивідуальних властивостей оптично активної речовини виражається рівнянням:

$$\beta = \pm \frac{\alpha \cdot b \cdot c}{100} = \pm \alpha b c'$$

де,  $\beta$  – кут обертання площини поляризації;  $\alpha$  – питома обертання площини поляризації;  $b$  – товщина шару, дм;  $c$  – концентрація, г/100 мл;  $c'$  – концентрація, г/мл.

Питома обертання площини поляризації дорівнює куту обертання (у градусах) площини поляризації, яке викликає розчин, що містить 1 г/мл оптично активної речовини при товщині шару 10 дм, є мірою оптичної активності даної речовини (рис. 8.6).

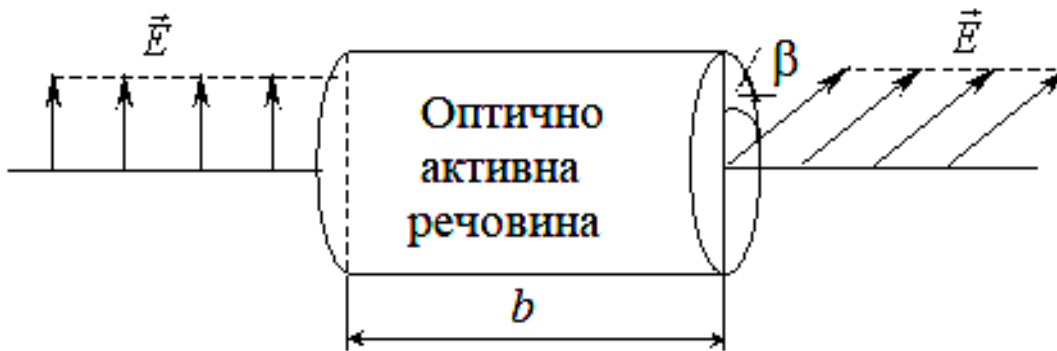


Рис. 8.6. Явище обертання площини поляризації

Якщо концентрацію розчину необхідно виразити моль/100 мл, то розраховуємо молярний коефіцієнт обертання площини поляризації ( $\Phi$ ):

$$\Phi = \frac{\alpha \cdot M}{100}, \quad M - \text{мольна маса}$$

$$\alpha = \beta \text{ при умові } C = 1 \text{ г/л, а } b = 1 \text{ дм}$$

$\alpha$  залежить від природи речовини, від температури (зі збільшенням її збільшується і  $\alpha$ ), від довжини хвилі поляризованого світла (з її збільшенням  $\beta$  зменшується).

Якщо питоме обертання відоме, то, вимірявши кут  $\beta$ , можна розрахувати концентрацію оптично активної речовини. Якщо питоме обертання невідоме, то готують ряд стандартних розчинів, вимірюють їх  $\beta$  і будують графік у координатах « $\beta$ » – « $C$ » (рис. 8.7).

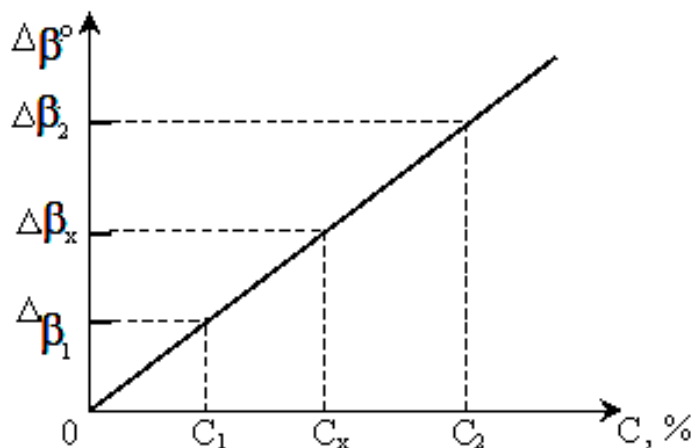


Рис. 8.7. Графік залежності  $\Delta\beta$  від  $C$



Вимірюють кут досліджуваної речовини та за графіком знаходять її концентрацію. Прилад вимірювання куту обертання називають *поляриметром* (рис. 8.8). Він складається з призми Ніколя, яка виконує функцію *поляризатора світла*, та призми – *аналізатора*.

**Рис. 8.8.**

Поляриметр круговий СМ-3

### ***Фотометрія***

Оптичні методи аналізу засновані на використанні явища випускання електромагнітного випромінювання атомами або молекулами досліджуваної речовини, або взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Так як природа випромінювання залежить від якісного та кількісного складу речовини, то це дозволяє проводити аналіз речовин. За характером взаємодії випромінювання з досліджуваною речовиною (за поглинанням випромінювання) і способом його вимірювання розрізняють: абсорбційну спектроскопію; нефелометрію; турбідиметрію; люмінесцентний аналіз.

*Молекулярно-абсорбційна спектрофотометрія, сутність та основні поняття.*

*Величина пропускання.* Якщо пропустити через шар речовини (зокрема розчину) пучок світла інтенсивністю  $I_0$ , то після проходження через цей шар його інтенсивність зменшиться до показника  $I_t$ , що зумовлено таким співвідношенням:

$$T = \frac{I_t}{I_0},$$

де,  $T$  – величина пропускання, що змінюється в інтервалі від 0 до 1.

Якщо величина пропускання віднесена до шару розчину товщиною в 1 см, то її називають коефіцієнтом пропускання.

Оптична густина – поглинання випромінювання можна характеризувати величиною оптичної густини, вираженою таким чином:

$$D = - \lg T, \quad (1)$$

$$D = \lg I_t / I_0, \quad (2)$$

де,  $D$  – оптична густина, яка може змінюватися в діапазоні від 0 до  $\infty$ .

Оптична густина розчинів залежить від їх складу і товщини шару розчину, який поглинає світло.

*Молярний показник поглинання* – молярний коефіцієнт поглинання  $\varepsilon$  (екстинкції), дорівнює оптичній густині розчину речовини з концентрацією 1 моль/л у кюветі з товщиною шару рідини 1 см, л/(моль·см);  $C$  – концентрації речовини в розчині, моль/л.

Молярний коефіцієнт поглинання  $\varepsilon$  характеризує внутрішні властивості речовини і не залежать від об'єму розчину, товщини шару та інтенсивності освітлення. Тому величина  $\varepsilon$  – найбільш важлива та об'єктивна характеристика можливої чутливості фотометричного визначення.

Значення коефіцієнта  $\varepsilon$  залежить від природи речовини, що поглинає світло, від заданих величин довжини хвилі і температури розчину.

*Питомий показник поглинання* – показник, що визначає енергію електромагнітного поля, що виділяється в тканинах тіла людини за одну секунду. Цим показником, зокрема, вимірюють величину шкідливого впливу мобільних телефонів на людину.

### **Закони світлопоглинання**

Оптична густина розчинів залежить від їх складу і товщини шару розчину, який поглинає світло. Ця залежність описується об'єднаним **законом Бугера – Ламберта – Бера**.

Основний закон колориметрії – **закон Бугера – Ламберта – Бера**, відображає залежність між поглинанням випромінювання розчином і концентрацією в ньому поглинальної речовини. Згідно з цим законом:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon l C} \quad (3)$$

де,  $l$  – товщина шару розчину, який поглинає світло, см;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт;  $C$  – концентрації речовини в розчині, моль/л.

Використовуючи рівняння (2) та (3) отримуємо вираз для визначення *оптичної густини D* (об'єднаний закон Бугера – Ламберта – Бера) а саме:

$$D = \varepsilon I C,$$

де,  $D$  – оптична густина розчину, безрозмірна одиниця);  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт світлопоглинання, л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> (дм<sup>3</sup>/(моль×см));  $C$  – концентрація, (моль/л), моль/дм<sup>3</sup>;  $I$  – товщина світлопоглинаючого шару, см.

Закон Бугера-Ламберта-Бера має низку обмежень, які треба враховувати, а саме: закон справедливий лише для монохроматичного випромінювання; величина коефіцієнту  $\varepsilon$  залежить від показника заломлення середовища, який практично не залежить від концентрації тільки у випадку малих її значень.

Відхилення від закону Бугера – Ламберта – Бера спостерігаються також в наступних випадках:

1) якщо різні форми поглинаючих частинок знаходяться в рівновазі, як, наприклад, у разі таутомерії або кислотно-основної рівноваги;

2) якщо системи мають явно виражену тенденцію до асоціації молекул розчиненої речовини між собою, або між молекулами розчиненої речовини і розчинника.

Забарвлені сполуки можуть дисоціювати або полімеризуватися, взаємодіяти з розчинником або з іншими речовинами, що містяться в розчині. За таких умов закон Бугера – Ламберта – Бера порушується.

У сумнівних випадках необхідно перевірити, чи підпорядковується світлопоглинання основному закону, побудувавши калібрувальну криву.

*Правило адитивності оптичних густин.* Якщо в розчині присутні водночас кілька речовин, що поглинають світло, і вони не взаємодіють між собою, або існують в стані рівноваги, оптична густина розчину, виміряна при певній довжині хвилі, дорівнює сумі парціальних оптичних густин (вкладів) кожної з цих речовин. При присутності в розчині декількох забарвлених речовин, кожна з них буде давати свій адитивний внесок в оптичну густина  $D$ .

**Підсумок:** В основі фотометричного методу аналізу лежить вимірювання поглинання поліхроматичного випромінювання видимої частини спектру. Залежність інтенсивності світлопоглинання (оптичної густини) розчину від концентрації речовини і товщини поглинального шару

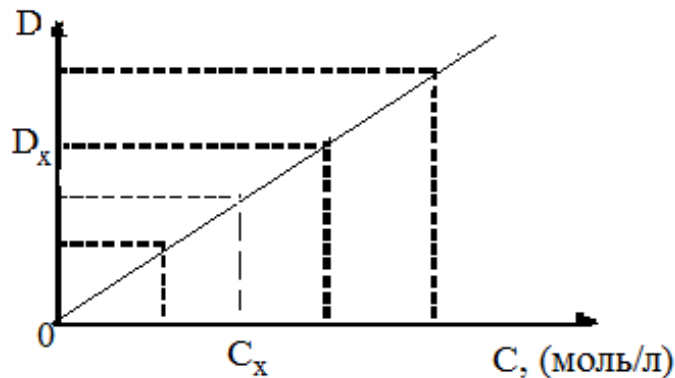
відома під назвою закону Бугера – Ламберта – Бера – основного закону світлопоглинання.

У загальному вигляді залежність ця виражається рівнянням:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon l C,$$

де,  $D$  – оптична густина;  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $I_t$  – інтенсивність світла, що пройшло через розчин;  $\epsilon$  – константа, коефіцієнт поглинання;  $l$  – товщина поглинального шару, см;  $C$  – концентрація розчину, моль/л.

Графічна залежність оптичної густини від концентрації виражається прямою (рис. 8.9):



**Рис. 8.9.** Залежність оптичної густини від концентрації розчину

### 1. Оптимальні умови фотометричного визначення.

1. *Довжина хвилі.* Довжина хвилі має відповідати максимальному значенню оптичної густини забарвленої речовини

2. *Вибір світлофільтра.* З двох фільтрів кращий той, для якого більший коефіцієнт  $T$  і менша півширина смуги пропускання:

а) максимум пропускання світлофільтра ( $T_{\max}$ ) повинен відповідати максимуму поглинання речовини ( $\lambda_{\max}$ );

б) якомога менша ширина пропускання світлофільтра, щоб випромінювання було близьке до монохроматичного.

3. *Товщина світлопоглинаючого шару.* Довжина кювети повинна бути така, щоб абсорбційність лежала в межах 0,1-1, бо в цьому випадку досягається найменша похибка визначення концентрації. Кювети з товщиною шару більшою, ніж 5 см, для фотометрії розчинів звичайно не виготовляються.

4. *Концентраційні умови проведення фотометричної реакції.* У рівняння основного закону світлопоглинання входить

концентрація забарвленої (світлопоглинаючої) сполуки, тому перетворення компоненту, що аналізують, у таку сполуку є однією з найважливіших операцій, яка в значній мірі визначає точність аналізу. Забарвлені сполуки в розчині для цілей фотометрії одержують у результаті, найчастіше, реакцій окиснювання-відновлення і комплексоутворення. Окисно-відновні реакції, застосовувані у фотометрії, наприклад окиснення мангану до  $MnO^{4-}$  та ін., протікають, як правило, практично цілком до кінця.

**2. Методи колориметрії.** У методі *стандартних серій* готують серію стандартних розчинів з точно відомим вмістом досліджуваної речовини і порівнюють інтенсивність їх забарвлень з інтенсивністю забарвлення досліджуваного розчину за певних умов (однакова товщина шару). Про концентрацію досліджуваного розчину судять за збігом інтенсивності його забарвлення з інтенсивністю забарвлення певного стандартного розчину.

За **методом порівнювання** співвідносять забарвлення досліджуваного та стандартного розчинів, змінюючи товщину шару до одержання забарвлення однакової інтенсивності. Розрахунок концентрації досліджуваного розчину  $C_x$  проводять за формулою:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_{ст}}{h_x},$$

де,  $C_{ст}$  – концентрація стандартного розчину;  $h_{ст}$  і  $h_x$  – товщина шару стандартного та досліджуваного розчинів відповідно.

Колориметричне титрування ґрунтується на порівнюванні інтенсивностей забарвлень досліджуваного розчину та розчину, що містить усі речовини, крім досліджуваної, при додаванні до останнього розчину досліджуваної речовини з відомою концентрацією.

**Метод розбавлення:** у двох колориметричних пробірках готують досліджуваний та стандартний розчин. Розчин з більшою інтенсивністю забарвлення розводять розчинником до зрівняння інтенсивності забарвлення.

**3. Методи фотоколориметрії.** При фотоелектроколориметричному визначенні концентрації речовини застосовують такі методи:

**Метод порівняння.** Вимірюють оптичну густину досліджуваного ( $D_x$ ) і стандартного ( $D_{ст}$ ) забарвлених розчинів при одній і тій же товщині шару.

$$D_{CT} = \epsilon I C_{CT} \quad \text{та} \quad D_x = \epsilon I C_x$$

$$\text{звідки: } C_x = \frac{D_x C_{CT}}{D_{CT}}.$$

*Метод калібрувального графіка.* Вимірюють оптичні густини стандартних розчинів з відомою концентрацією і будують залежність у координатах  $D - C$  (рис. 1).

*Метод добавок.* Вимірюють оптичну густину  $D_x$  досліджуваного розчину. Потім до нього додають відому кількість стандартного розчину речовини (добавку), що визначається, і вимірюють оптичну густину  $D_x + a$ .

Згідно основного закону світлопоглинання, можна записати:

$$D_x = \epsilon I C_x$$

$$D_x + a = \epsilon I (C_x + C_a)$$

Звідси –  $C_x$ :

$$C_x = C_a \frac{D_x}{D_{x+a} + D_x},$$

де,  $C_a$  – концентрація добавки.

*Застосування методу.* Метод широко використовують для кількісного визначення кольорових металів, цукрів, білків, спиртів, вітамінів, ферментів, гормонів, пластмас, барвників.

*Метод визначення за молярним і питомим коефіцієнтом поглинання.*

Якщо заздалегідь відомий молярний коефіцієнт світлопоглинання  $\epsilon_x$ , визначений в ідентичних умовах (ступень монохроматичності, довжина хвилі, методика роботи, тощо), тоді, знаючи товщину кювети і вимірюючи оптичну густину  $D_x$ , можна обчислити концентрацію досліджуваної речовини  $C_x$  по рівнянню закону Бера.

*Вимоги, що висуваються до хімічних реакцій у фотометрії:*

– по-перше, вони мусять забезпечити найповніше перетворення компоненту, що аналізується в сполуку, яка поглинає світло певної довжини хвилі;

– по-друге, ця сполука повинна мати певний хімічний склад. Якщо і утворюється кілька комплексів, то співвідношення між ними має бути суворо визначеним і стабільним;

– по-третє, сполука, що утворилась не повинна руйнуватись під дією зовнішніх факторів: вуглекислого газу, кисню, вологи атмосфери, денного світла, кімнатної температури.



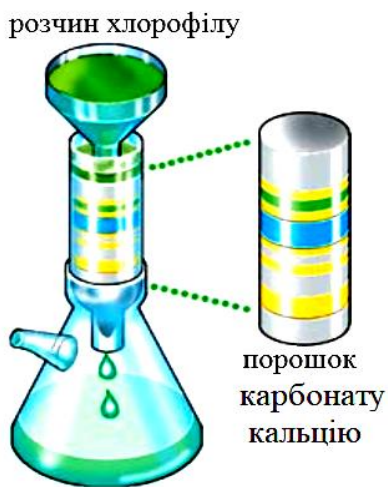
Колориметрію застосовують в фармації при визначенні забарвлення рідин, вмісту домішок свинцю та інших важких металів. Фотоелектроколориметрія одержала широке поширення в аналітичній практиці, наприклад, при аналізі таких лікарських препаратів, як диетилстильбестрол, левоміцетин, ментол, новокаїн, пілокарпіна гідрохлорид, рутин, стрептоміцин, етакридина лактат та ін.

## Тема 9. Хроматографічні методи аналізу

### Теоретичні основи хроматографічних методів, їх класифікація

Більшість методів аналізу базуються на проведенні специфічних або селективних хімічних реакцій або на визначенні специфічних властивостей речовин. Ці методи не завжди дають можливість провести якісний та кількісний аналіз складних сумішей. Тому велике значення мають методи розділення складних сумішей та виділення окремих компонентів.

Розділення багатокомпонентних сумішей можна здійснювати процесами: ректифікацією, екстракцією, дробною кристалізацією й іншими. Однак, ці методи не зручні для використання в лабораторіях. Широке застосування одержали хроматографічні методи аналізу, які ґрунтуються на хроматографічних методах розділення.



**Рис. 9.1.**  
Дослід М. Цвета

Хроматографічний метод був відкритий російським вченим М. С. Цветом. Він пропускав через скляну колонку, заповнену дрібно розмеленим карбонатом кальцію, розчин хлорофілу і виявив, що в міру просування розчину по довжині колонки, шар розчину розділяється на декілька ділянок з різним забарвленням (жовтим, зеленим, червоним,...). Цей метод Цвет назвав *хроматографією* (від грецького слова *хромос* – колір), а причиною розділення була різна сорбційна здатність окремих пігментів відносно карбонату кальцію. Таким

шляхом можна проводити розділення і безбарвних сполук.

Хроматографічні методи аналізу ґрунтуються на відмінності сорбційних чи міграційних властивостей компонентів суміші в динамічних умовах та є процесами фізико-хімічного розділення компонентів рухомої фази при її русі вздовж нерухомої. Розділення відбувається за рахунок різної швидкості переміщення (міграції) компонентів внаслідок багаторазового

повторення процесів сорбції речовин нерухомою фазою та їх десорбції в рухому фазу.

*Нерухома фаза* – твердий адсорбент із розвиненою поверхнею (великою поверхнею контакту) або плівка рідини, адсорбційно закріплена на твердому носії; функція нерухомої фази – сорбувати, утримувати речовини.

*Рухома фаза* – потік газу або рідини, який проходить (фільтрується) крізь шар сорбенту, функція рухомої фази – розчиняти в собі речовини і переміщувати їх.

Рухому фазу, що вводиться в шар нерухомої фази, називають елюентом, а рухому фазу, що виходить з колонки і містить розділені компоненти, – елюатом

Необхідними умовами розділення є відмінність сорбційних або міграційних властивостей визначуваних компонентів і рух однієї фази вздовж іншої.

Хроматографічні методи аналізу класифікуються за різними ознаками.

I. *За агрегатним станом рухомої та нерухомої фаз:*

<b>Вид хроматографії</b>	<b>Рухома фаза</b>	<b>Нерухома фаза</b>	<b>Метод хроматографії</b>
<i>газова</i>	газ	тверда	газоадсорбційна
	газ	рідка	газоабсорбційна
<i>рідинна</i>	рідина	тверда	рідинна адсорбційна
	рідина	рідка	рідинна розподільча

II. *За природою елементарного акту, відповідального за процес розділення:*

1) *сорбційна* – базується на поглинанні газів чи розчинених речовин твердими або рідкими поглиначами (сорбентами), яка, своєю чергою, також поділяється на два види:

а) *адсорбційна* – концентрування компонентів на поверхні розділу між газовою або рідкою фазою і твердою фазою (адсорбентом); наслідком цього є поглинання адсорбентом частини розчиненої речовини або газу з об'єму розчину чи газової суміші;

б) *абсорбційна* – розподілення речовини між газовою і рідкою фазами (абсорбентом); за досягнення рівноваги концентрація речовини в розчині залежить від концентрації або парціального тиску компонента в газі.

2) *розподільча* – розподілення розчиненої речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються;

3) *йодообмінна* ґрунтується на перебігу реакції обміну іонів між рухомою і нерухомою фазами;

4) *осадова* – утворення малорозчинних сполук компонентів рухомої фази з речовинами, які входять до складу нерухомої фази. Рівноважна концентрація речовини у рухомій фазі залежить від добутку розчинності утвореної малорозчинної сполуки;

5) *міграційна* ґрунтується на різній затримці речовин рухомої фази в порах нерухомої, куди вони потрапляють за рахунок броунівського руху (міграції). Ступінь затримки залежить від розміру молекул рухомої фази та пор нерухомої.

*III. За способом переміщення рухомої фази вздовж нерухомої:*

1) *фронтальна* – об'єкт аналізу подається безперервно через шар нерухомої фази і сам є рухомою фазою;

2) *витиснювальна* – у нерухому фазу вноситься порція об'єкту аналізу, яка витискається через шар нерухомої фази речовиною, що сорбується сильніше, ніж компоненти досліджуваної проби;

3) *проявна (елюентна)* – у безперервний потік рухомої фази, яка практично не сорбується (елюента), вноситься порція об'єкту аналізу. Елюент захоплює частину його компонентів, яка знаходиться в рівновазі між ним і нерухомою фазою і просуває їх вздовж нерухомої фази. Це приводить до розділення суміші на окремі компоненти.

*IV. За апаратурним оформленням або за способом розміщення нерухомої фази:*

1) *колонкова*, коли нерухомою фазою у вигляді гранул діаметром 0,1-0,5 мм заповнюють трубку діаметром 2-6 мм і довжиною декілька метрів. Якщо нерухома фаза – рідина, вона наноситься на поверхню і в пори гранул інертного носія. Різновидом колонкової хроматографії є капілярна, коли рідка фаза наноситься на внутрішню стінку капіляра діаметром 0,1-0,5 мм і довжиною до 100 м;

2) *площинна* використовується для випадку рідкої нерухомої фази:

а) *тонкошарова* – нерухома фаза наноситься тонким шаром на скляну або алюмінієву пластину (сілуфоль, алуфоль);

б) *паперова* – нерухома фаза – спеціальний хроматографічний папір, просочений відповідними реактивами.

Найширшого застосування для аналізу органічних речовин дістала газова хроматографія (газоадсорбційна і газорідинна, колонкова, проявного типу). Прилади, за допомогою яких виконується колонкове хроматографічне розділення сумішей і їх аналіз, називаються *хроматографами*.

### ***Йонообмінна хроматографія***

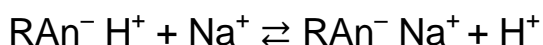
*Йонообмінна хроматографія* – один із методів хроматографічного розділення, заснований на оборотному стехіометричному еквівалентному обміні йонів, які містяться в електроліті, і рухомих йонів, присутніх в сорбенті. Сорбенти, які здатні до такого обміну йонів, називаються іонітами або іонообмінниками.

Розділення суміші йонів, які містяться у розчині, засновано на неоднаковій здатності їх до обміну з йонами іонообмінника, і відбувається за рахунок різних швидкостей переміщення компонентів по колонці у відповідності з їх значеннями коефіцієнтів розподілу.

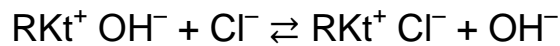
Йонний обмін – це процес, під час якого деякі речовини поглинають із розчину електроліту катіони або аніони і виділяють у розчин еквівалентну кількість інших іонів із зарядом того ж знаку. Явище йонного обміну було відкрито ще у середині XVIII століття під час вивчення процесів, що відбуваються у ґрунтах. Носіями іонообмінних властивостей виявилися глинисті фракції, що складаються з алюмосилікатів.

Іоніт складається з каркасу (матриці), який має позитивним або негативним зарядом, що компенсується зарядом йонів протилежного знаку, тому в цілому іоніт електронейтральний. Йони іонообмінника, які компенсують заряд каркаса і здатні до обміну, носять назву *протийони*. Здатність іоніту до обміну протийонів на йони з розчину обумовлена тим, що протийони володіють певною рухливістю у межах каркасу.

В порах іоніту містяться не тільки протийони, але й розчинник і розчинені речовини. Тому поряд з обміном в іоніті відбуваються і такі процеси, як набрякання, що пов'язане з поглинанням розчинника, і адсорбція розчинених речовин. Процеси йонного обміну на іонітах можна проілюструвати наступними реакціями: катіонний обмін:



аніонний обмін:



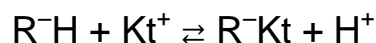
де,  $R$  – каркас іоніту, який містить іоногенну групу  $\text{An}^-$  або  $\text{Kt}^+$ , яка обумовлює заряд каркасу;  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  – протийони. У зв'язку з тим, що властивості іоніту залежать від природи його протийона, при характеристиці іоніту вказують, який йон є протийоном. Якщо, наприклад, протийонами будь-якого катіоніту є йони  $\text{H}^+$ , то говорять, що цей катіоніт буде знаходитись у гідрогенній формі (H-формі). Аніоніт, для якого протийоном є, наприклад, хлорид-йон, буде знаходитись в хлоридній формі (Cl-формі).

Іонообмінні сорбенти повинні відповідати наступним вимогам:

- 1) мати високу поглинаючу здатність;
- 2) володіти вибірковою сорбцією по відношенню до речовин суміші, що розділяється;
- 3) бути однорідними, мати достатній ступінь дисперсності для забезпечення необхідної швидкості сорбції та рівномірного проходження розчину через колонку з необхідною швидкістю;
- 4) мати обмежене набрякання, механічну міцність, не розчиняються у розчині, який хроматографують;
- 5) виробництво сорбентів має бути економічно доцільним.

### ***Йонообмінна рівновага, константа йонного обміну***

Якщо іоніт, який містить протийони тільки одного виду, наприклад  $\text{H}^+$ , помістити в розчин, у якому знаходяться йони іншого виду ( $\text{Kt}^+$ ), то йони  $\text{H}^+$  будуть залишати іоніт і переходити в розчин, а йони  $\text{Kt}^+$  будуть у строго еквівалентній кількості переходити в іоніт. При досягненні рівноваги іоніт і розчин будуть містити йони  $\text{H}^+$  і  $\text{Kt}^+$  у певному кількісному співвідношенні. Застосовуючи закон дії мас, встановлену рівновагу можна описати кількісно константою рівноваги, яка називається константою рівноваги йонного обміну. Наприклад, для реакції катіонного обміну:



отримаємо:

$$K_{\text{обм}} = \frac{[\overline{\text{Kt}^+}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{Kt}^+]}$$

де,  $[\text{Kt}^+]$ ,  $[\text{H}^+]$  – рівноважні концентрації йонів у фазі іонообмінника,  $[\overline{\text{H}^+}]$ ,  $[\overline{\text{Kt}^+}]$  – рівноважні концентрації йонів у

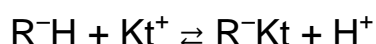
розчині. Більш строго цю рівновагу характеризують термодинамічною константою рівноваги  $K_{обм}^a$ :

$$K_{обм}^a = \frac{\overline{a(Kt^+)} \cdot a(H^+)}{a(H^+) \cdot \overline{a(Kt^+)}}$$

За константою рівноваги можна визначити ступінь сорбуємості йонів. Якщо  $K_{обм}=1$ , сорбційна здатність йона, що витісняється, та йона, що витісняє, однакова; якщо  $K_{обм}>1$ , сорбційна здатність йона, що витісняє, більша; якщо  $K_{обм}<1$ , сорбційна здатність йона, що витісняється, вища. Таких констант відомо дуже багато.

Чим більша різниця між константами рівноваги йонного обміну, тим ефективніше розділення катіонів, тому процес йонного обміну може бути застосований для розділення сумішей катіонів, тобто для іонообмінної хроматографії.

Для опису іонообмінної рівноваги на практиці частіше застосовують концентраційний коефіцієнт розподілу. Концентраційний коефіцієнт розподілу,  $D_c$  – це відношення аналітичних концентрацій йону в нерухомій і рухомій фазах. Слово «концентраційний» часто пропускають. Концентрація йону в нерухомій фазі зазвичай виражається у моль на  $1 \text{ см}^3$  набряклого іоніту, в рухомій фазі – в моль/ $\text{см}^3$  розчину. Для реакції катіонного обміну:



$$D_c = \frac{[R-Kt]}{[Kt^+]}$$

### ***Йоніти, їх класифікація і властивості***

Іонообмінна хроматографія заснована на оборотному обміні йонів, що містяться у розчині, на йони, що входять до складу сорбенту (іонообмінника).

#### *Класифікація іонітів*

##### Катіоніти:

1. Сильнокислотні містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Вони здатні до обміну йонів у кислому, нейтральному і лужному середовищі.

2. Слабокислотні містять групи  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  та ін. Спроможні до обміну йонів при  $\text{pH} > 7$ .

##### Аніоніти:

1. Сильноосновні – містять четвертинні амонієві або піридинові групування ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ ). Здатні до обміну йонів у кислому, лужному і нейтральному середовищах.

2. Слабоосновні містять групи –  $\text{NH}_3\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2(\text{CH}_3)\text{OH}$ . Обмін відбувається при  $\text{pH} < 7$ .

*Катіонний обмін:*



*Аніонний обмін:*



В Н-формі катіоніти і у ОН-формі аніоніти відповідно містять у здатному до обміну стані тільки іони водню або гідроксилу. У сольових формах іони водню замінені катіонами металів або органічних основ, а аніони гідроксилу – аніонами кислот.

*Обмінна ємність іонітів (питома ємність)* – характеризує здатність іонітів до йонного обміну. Вона визначається числом моль обмінюваних йонів, що припадають на 1 г сухого йоніту або на 1 мл ( $1 \text{ см}^3$ ) набряклого йоніту.

### ***Використання іонообмінної хроматографії в кількісному аналізі***

Хроматографія – сучасний і високоефективний метод, який дозволяє достатньо швидко та надійно визначати вміст окремих компонентів у сумішах, концентрувати та ідентифікувати ці компоненти. Вона ефективна не тільки в хімічному аналізі, але й у хімічній технології. У біології та агропромисловій сфері хроматографічне розділення та концентрування використовують перед кількісним визначенням мікроелементів, а також для виявлення пестицидних сполук у навколишньому середовищі. При технологічному контролі харчових виробництв хроматографія служить для очищення речовин, аналізу сумішей органічних кислот, амінокислот та інших продуктів.

Іонообмінну хроматографію використовують для поділу електролітів, їх очищення від домішок, вилучення та концентрування, отримання кислот, основ, солей, для виділення рідкоземельних металів, для опріснення води і кількісного визначення речовин, у тому числі лікарських.

Іонообмінна хроматографія широко використовується в промисловості для очищення різних речовин, наприклад, для знесолювання води, при отриманні антибіотиків, у біології метод застосовують для одержання та очищення білків (ферментів), нуклеїнових кислот, у фармакології – для очищення цільових продуктів терапевтичного призначення та ін. Іонообмінна хроматографія використовується для кількісного та якісного визначення амінокислот за допомогою аналізатора амінокислот.



Зокрема, методом іонообмінної хроматографії можна розділяти катіони і аніони, четвертинні основи, аміни, амінокислоти, білки, продукти гідролізу пептидів, фізіологічні рідини, гідролізати клітинних оболонок мікробів, антибіотики, вітаміни, нуклеїнові кислоти або очищувати воду.

### **Способи хроматографічного розділення**

У якісному аналізі для розділення і виявлення катіонів та аніонів часто використовують *паперову* і *тонкошарову* та *йонний обмін в колонках*. Переваги паперової і тонкошарової хроматографії – простота, експресність, наглядність розділення, легкість виявлення хроматографічних зон, можливість аналізувати мікрооб'єкти.

Йонний обмін в колонках використовують для відділення катіонів від аніонів в сумішах складного складу.

### **Паперова хроматографія**

У методі паперової хроматографії розділення речовин відбувається внаслідок розподілення їх між водною фазою, яка міститься в целюлозі, і будь-якою іншою рухомою фазою. У якості рухомої фази застосовують органічні розчинники, воду або розчини електролітів.

Для оцінки хроматографічної поведінки речовин в певних умовах використовують величину  $R_f$  – *коефіцієнт рухливості*, яка дорівнює відношенню відстані  $l$ , яку пройшла речовина, до відстані, що пройшов розчинник,  $L$ :

$$R_f = \frac{l}{L}$$

Зазвичай для розрахунку,  $R_f$  вибирають точку у центрі плями (рис. 9.2). Розділення речовин можливе практично, якщо  $R_{f(1)} - R_{f(2)} \geq 0,1$ .

На величину  $R_f$  впливають такі фактори як природа речовини, склад рухомої фази, тип паперу, температура, час хроматографування.

Паперові хроматограми можна одержати шляхом висхідного, нисхідного, горизонтального або радіального руху розчинника. При висхідній хроматографії рухома фаза переміщується знизу догори; рух рідини зумовлений капілярними силами. При нисхідній хроматографії рух відбувається у протилежному напрямку під дією сил гравітації. У

горизонтальній або радіальній хроматографії розчинник підводиться до центру паперового диску, куди попередньо нанесена крапля аналізованого розчину. Кільця на таких хроматографах мають форму еліпсів, оскільки швидкість руху розчинника залежить від орієнтації волокон паперу.

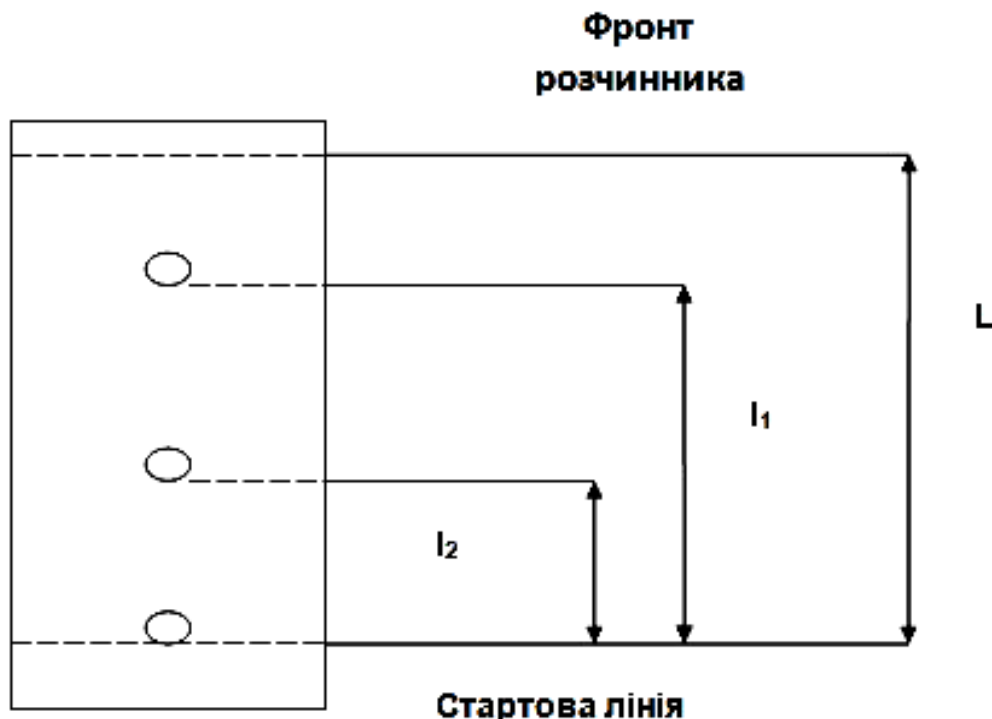


Рис. 9.2. Визначення  $R_f$

Методику проведення аналізу методом паперової хроматографії пояснимо на прикладі розділення і виявлення катіонів одномірним висхідним способом.

Розділення проводять в циліндрах з притертою пробкою, оскільки треба уникати випаровування розчинника зі смужки хроматографічного паперу. Розчинник (суміш HCl–ацетон) завчасно вносять у циліндр для насичення атмосфери камери його парами.

На відстані 2 см від краю паперової стрічки (2 x 20 см) олівцем проводять стартову лінію (рис. 9.2). 3 капіляра в середині цієї лінії наносять краплю аналізованого розчину. Діаметр плями звичайно складає 2-3 мм. Пляму обводять олівцем і висушують над пісочною банею.

Стрічку хроматографічного паперу з нанесеною краплею розчину, що досліджується, опускають в циліндр так, щоб її кінець був занурений у розчинник не більше ніж 0,5 см. Процес припиняють після того як розчинник пройде від лінії старту не менше як 10 см. Після цього паперову стрічку виймають,

відмічають положення фронту розчинника і ретельно висушують стрічку над пісочною банею. Вимірюють відстань між стартовою лінією і фронтом розчинника I (рис. 9.2) і обчислюють експериментальне значення  $R_f$  для кожної плями.

Ідентифікацію кожного катіона проводять шляхом порівняння експериментального значення  $R_f$  з табличним (табл. 9.1).

Таблиця 9.1

### Величини $R_f$ деяких катіонів

Катіон	$R_f$	Катіон	$R_f$
$Cr^{3+}$	0,023	$Cu^{2+}$	0,7
$Ni^{2+}$	0,13	$Zn^{2+}$	0,94
$Al^{3+}$	0,15	$Cd^{2+}$	1,0
$Mn^{2+}$	0,25	$Bi^{3+}$	1,0
$Co^{2+}$	0,54	$Fe^{3+}$	1,0
$Pb^{2+}$	0,70		

Крім того, таблиця дозволяє визначити, які катіони неможливо ідентифікувати за їх спільної присутності ( $R_f < 0,1$ ). Це, наприклад, суміші  $Ni^{2+}-Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}-Cd^{2+}$  -  $Bi^{3+}-Fe^{3+}$ .

Для більшої переконливості у присутності деяких катіонів відповідні зони на хроматограмі обробляють розчинами органічних і неорганічних реагентів-проявників (табл. 9.2)

Таблиця 9.2

### Реагенти для виявлення катіонів на хроматограмі

Катіон	Реагенти	Колір зони
Ni (II)	Диметилглюксим, пари аміаку	Червоний
Mn (II)	Бензидин, 2M NaOH	Синій
Co (II)	Насичений тіоціонат калію	Синій
Cu (II)	Гексаціаноферат калію (II)	Червоно-бурий
Pb (II)	Йодид калію	Жовтий
Zn (II)	Дитизон в $CCl_4$	Червоний
Cd (II)	Сульфід натрію	Жовтий
Fe (III)	Гексаціаноферат калію (II)	Синій
Bi (II)	Суміш 8-оксихіноліну і йодиду калію	Оранжевий
Cr (III)	2 M NaOH, 3% розчин $H_2O_2$ , бензидин	Синій
Al (III)	Алізарин, пари аміаку	Рожевий

Капіляром з реагентом для виявлення катіона торкаються тільки до області хроматограми на висоті розміщення зони даного компонента. Поява характерного забарвлення підтверджує присутність катіона в розчині, який аналізується.

При виявленні йонів мангану, кобальту і хрому необхідно дотримуватися таких умов.

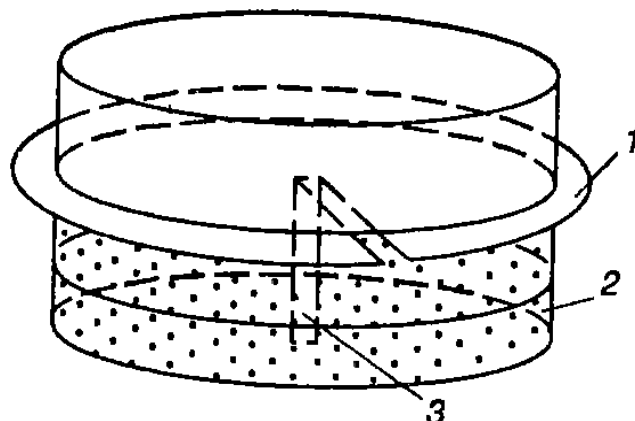
**Виявлення мангану.** Відповідну ділянку хроматограми обробляють 2М NaOH,  $Mn(OH)_2$ , що утворюється в процесі реакції швидко окислюється атмосферним киснем або  $H_2O_2$  до  $MnO(OH)_2$ ; потім додають краплю бензидину, він окиснюється і пляма синіє.

**Виявлення кобальту.** При виконанні реакції на кобальт потрібно враховувати, що комплекс  $Co(SCN)_4^{2-}$  є нестійким, тому рекомендовано вводити надлишок тіоціонату. Для проявлення зони, що містить кобальт, на деяку ділянку хроматографічної смужки наносять краплину насиченого розчину  $NH_4NCS$  і краплю ацетону. Утворюється пляма синього кольору.

**Виявлення хрому.** Окиснюють хром (III) в хром (IV). Для цього готують у пробірці окиснювальну суміш: до краплі 2М розчину NaOH додають краплю 3% розчину  $H_2O_2$ . Краплину суміші наносять на ділянку хроматограми, що відповідає розміщенню зони хрому та додають краплю розчину бензидину. У присутності хрому плам'я синіє.

**Радіальна хроматографія** – різновид одновимірної паперової хроматографії. Як у випадку висхідної хроматографії, швидкість просування речовини по паперу можна охарактеризувати величиною  $R_f$ , яка у даному випадку визначається як відношення відстаней, які пройшли речовина і розчинник від центру паперового диска по радіусу.

Радіальну хроматоргаму одержують в камері, яка складається з двох чашок Петрі однакового діаметра, між якими розміщують паперовий диск дещо більшого діаметра (рис. 9.3).



**Рис. 9.3.** Прилад для отримання радіальної хроматограми:  
1 – паперовий диск; 2 – розчинник; 3 – хвостик

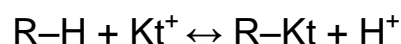
## **Тонкошарова хроматографія**

Тонкошарова хроматографія (ТШХ) відрізняється від паперової тим, що тонкий шар сорбенту міцно зв'язаний з підложкою зі скла, пластмаси, алюмінієвої фольги. Рухомою фазою і компоненти аналізованої суміші з різними швидкостями переміщуються по тонкому (0,1-0,5 мм) шару сорбента (силікагель, целюлоза, оксид алюмінію, поліамід, іонообмінники) в одному напрямку під дією капілярних сил. Оскільки в стандартних умовах  $R_f$  постійні для даної речовини, їх використовують для ідентифікації компонентів у суміші. Частіше за все метод ТШХ застосовують в органічній хімії для розділення, визначення ступеня очистки та ідентифікації амінокислот, ліпідів, пептидів, вуглеводів, лікарських препаратів тощо. Однак можливим є визначення катіонів практично усіх груп елементів, багатьох аніонів, деяких елементів у різновалентних станах.

За технікою виконання хроматографування ТШХ аналогічна паперовій хроматографії.

## **Йонообмінна хроматографія**

Йонний обмін полягає в тому, що деякі речовини при контакті з розчином електроліта поглинають з нього катіони або аніони, виділяючи у розчин еквівалентне число інших йонів із зарядом того ж знака. До природних іонообмінників відносяться глини і цеоліти. Синтетичні іонообмінники уявляють собою високомолекулярні матеріали. Майже усі вони мають в якості основи матриці з шитого полістирола. У матриці закріплені йоногенні групи – у катіонообмінників кислотного характеру ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ ), у аніонообмінників основного характеру ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ,  $=\text{NH}_2^+$ ,  $\equiv\text{NH}^+$  та інші). Якщо матрицю з фіксованим йоном позначити R, оборотній процес обміну протиіонів на йони розчину можна записати у вигляді реакцій:



Сутність йонообмінної хроматографії можна показати на прикладі аналітичного розділення аніонів і катіонів. Розчин пропускають через колонку з катіоно-обмінником в H-формі (наприклад КУ 2 x 8), при цьому катіони сорбуються, а аніони залишаються в розчині. Після промивання колонки водою проводять елюацію катіонів 4 М HCl.

## Кількісний хроматографічний аналіз

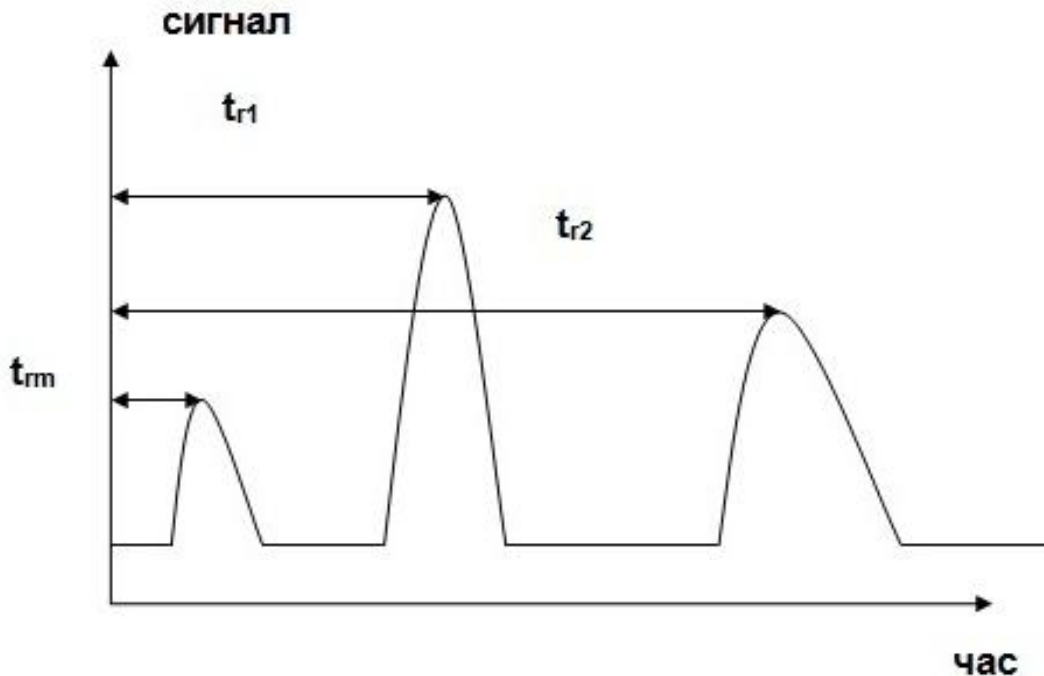
Кількісна хроматографія – це метод розділення і визначення речовин, який базується на розподіленні компонентів між двома фазами – рухомою і нерухомою.

Нерухомою (стаціонарною) фазою є тверда пориста речовина (часто її називають сорбентом) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину.

Рухомою фазою є рідина або газ, які проходять через нерухому фазу, іноді під тиском.

Для проведення хроматографічного аналізу використовують наступну послідовність дій: вибирають необхідні рухомі і нерухомі фази в залежності від властивостей аналізованих речовин, встановлюють потрібний режим хроматографа (температуру, швидкість подачі рухомої фази, детектор), потім приводять хроматографічне розділення і реєструють сигнал, визначають вміст кожного компонента в рухомій фазі після її виходу з колонки. Запис, зроблений на діаграмній стрічці, називається хроматограмою.

Хроматограма уявляє собою залежність сигналу приладу (вісь ординат) від часу (вісь абсцис). Типова хроматограма наведена на рис. 9.4.



**Рис. 9.4.** Хроматограма суміші двох речовин  
 $t_{rm}$  – час перебування речовин у рухомій фазі;  
 $t_{r1}, t_{r2}$  – час утримання

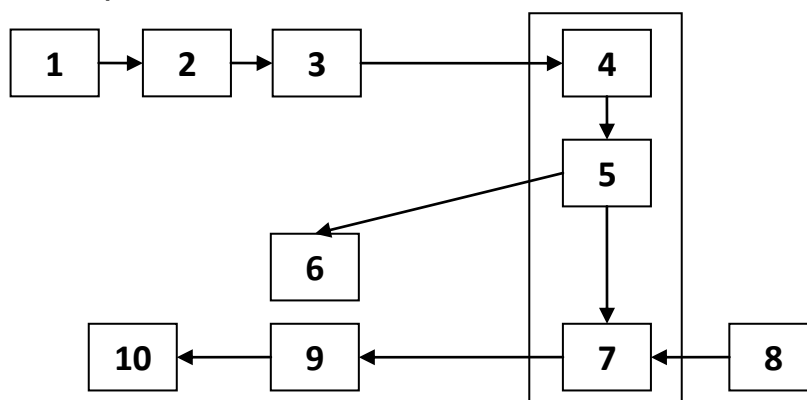
Час від моменту введення проби до моменту реєстрації максимуму піка називають часом утримання ( $t_R$ ) з *рис. 9.4* видно, що час утримання складається з часу перебування речовини у рухомій фазі і час перебування у нерухомій фазі ( $t_3$ ):

$$t_r = t_m + t_3$$

### Газорідинна хроматографія

Даний метод використовують для летких, термостабільних сполук. При цьому пробу, що піддається аналізу, у вигляді пари вводять в хроматографічну колонку за допомогою газу-носія (азот, аргон). Розділення компонентів проби досягається з рахунок багатократного повторення процесів розділення між рухомою газовою і нерухомою рідинною фазами. Швидкість міграції компонентів залежить від їх леткості і здатності розчинятися в стаціонарній рідкій фазі. Компоненти з низькою розчинністю в рідкій фазі і найбільшою леткістю за даної температури просуваються по колоні швидше, а компоненти з низькою леткістю і високою розчинністю в стаціонарній рідкій фазі мають низьку рухомість. Чим більша рухомість, тим менший час утримання, і навпаки. Наприклад, при використанні в якості нерухомої фази поліетиленгліколей час утримання аліфатичних спиртів збільшується в такому порядку: ізопропіловий < етиловий < пропіловий < ізобутиловий < бутиловий < ізоаміловий < аміловий.

Принцип дії газового хроматографа зрозумілий зі схеми, зображеної на *рис. 9.5*.



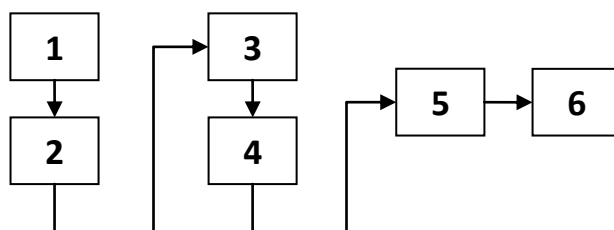
**Рис. 9.5.** Блок-схема газорідинного хроматографа:  
 1 – балон з газом-носієм; 2 – блок підготовки газів;  
 3 – пристрій для вводу проби; 4 – випаровувач;  
 5 – хроматографічна колонка; 6 – термостат; 7 – детектор;  
 8 – блок живлення; 9 – підсилювач сигналу; детектора;  
 10 – реєструючий пристрій

## Рідинна хроматографія

Рідинна хроматографія – метод розділення і визначення широкого кола органічних і неорганічних речовин на нерухомих фазах (зазвичай твердих сорбентах) найрізноманітнішої природи. Рухомою фазою є рідина: органічні розчинники, водно-органічні суміші, водні розчини кислот, лугів і солей. В рідинній хроматографії роль рухомої фази суттєво важливіша, ніж у газовій.

Метод рідинної хроматографії може застосовуватися для значно більшого кола речовин, ніж у газовій, оскільки переважна частина речовин малолеткі, а багато речовин нестійкі при підвищених температурах. В рідинній хроматографії розділення звичайно відбувається за кімнатної температури.

Рідинний хроматограф уявляє собою шість блоків, кожен з яких складається з декількох пристроїв, різних за складністю і можливостями (рис. 9.6).



**Рис. 9.6.** Принципова схема рідинного хроматографа:  
1 – ємність для елюанта; 2 – насос; 3 – дозатор; 4 – колонка;  
5 – детектор; 6 – реєстратор

Колонка в рідинному хроматографі уявляє собою сталеву трубку з внутрішнім діаметром 4-6 мм і довжиною 100-250 мм, заповнену сорбентом з малим діаметром частинок (5-30 мкм), що призводить до необхідності збільшувати тиск на вході колонки до 0,5-40 МПа.

В аналітичній практиці найбільш широко використовують вискоефективну рідинну хроматографію в адсорбційному та іонообмінному варіантах. В останньому випадку хроматографічну колонку заповнюють не звичайним сорбентом, наприклад, силікагелем, а катіоно- або аніонообмінником.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

---

---

1. Бохан Ю. В. (у співавторстві) Хімічні методи аналізу. Теорія та практика (навчальний посібник з грифом МОН). Вид. ДНУ. Кіровоград, 2013. 312 с.

2. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу. Львів : Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2008. 363 с.

3. Циганок Л. П. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу : навчальний посібник / Л. П. Циганок, Т. О. Бубель, А. Б. Вишнікін, О. Ю. Вашкевич / За ред. проф. Л. П. Циганок. Дніпропетровськ : ДНУ ім. О. Гончара, 2014. 252 с.

# ЗМІСТ

---

---

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ I

<b>РОЗДІЛ 1. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ</b> .....	3
<i>Тема 1.</i> Методи якісного аналізу .....	3
<i>Тема 2.</i> Аналіз катіонів.....	21
<i>Тема 3.</i> Аналіз аніонів .....	55

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II

<b>РОЗДІЛ 2. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ</b> .....	75
<i>Тема 4.</i> Методи кількісного аналізу. Титрометричний метод аналізу .....	75
<i>Тема 5.</i> Метод кислотно-основного титрування .....	88
<i>Тема 6.</i> Методи окисно-відновного титрування.....	93
<i>Тема 7.</i> Методи осадження і комплексонометрії.....	106

## ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ III

<b>РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ (ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ) МЕТОДИ АНАЛІЗУ</b> .....	129
<i>Тема 8.</i> Оптичні методи аналізу .....	129
<i>Тема 9.</i> Хроматографічні методи аналізу .....	149

<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b> .....	164
---	-----

Свідоцтво державного комітету телебачення і радіомовлення України  
Серія ДК №7733 від 08.02.2023 р.

---

Підписано до друку 6.09.2023. Формат 60x84/16. Папір офсетний.  
Друк офсетний. Ум. друк. арк. 9,4. Наклад 100 примірників.  
Зам. № 268.  
Редакційно-видавничий відділ закладу вищої освіти  
Полтавського державного медичного університету  
36011, м. Полтава, вул. Шевченка, 23