

Щербакова Т. М., Гузенко О. М.,
Рахлицька О. М., Снігур Д. В.

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для студентів II курсу факультету хімії та фармації
спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»

ОДЕСА
ОНУ
2022

УДК 543.05:543.2:543.4:543.5
A64

Автори:

Т. М. Щербакова, кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

О. М. Рахлицька, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Д. В. Снігур, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

В. О. Гельмбольдт, доктор хімічних наук, професор кафедри фармацевтичної хімії та технології лікарських засобів Одеського національного медичного університету;

Б. В. Кунішенко, доктор хімічних наук, професор кафедри фармації державної установи «Одеська політехніка».

*Рекомендовано до друку вченою радою
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 11 від 28 червня 2022 р.*

Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : навч. посіб. для студентів II курсу ф-ту хімії та фармації, спец. 226 «Фармація, промислова фармація» / Т. М. Щербакова, О. М. Гузенко, О. М. Рахлицька, Д. В. Снігур. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. – 292 с.

ISBN 978-617-689-456-8

Навчальний посібник складено відповідно до програми курсу «Аналітична хімія». Він містить теоретичні основи аналітичної хімії та рішення типових задач за розділами «Якісний аналіз» та «Кількісний аналіз», а також контрольні питання до них.

Рекомендований для студентів природничих факультетів при підготовці до занять з навчальної дисципліни «Аналітична хімія».

УДК 543.05:543.2:543.4:543.5

ISBN 978-617-689-456-8

© Щербакова Т. М., Гузенко О. М.,
Рахлицька О. М., Снігур Д. В., 2022
© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2022

ЗМІСТ

ВСТУП	6
Частина I. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ ТА ХІМІЧНІ МЕТОДИ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ	7
Розділ 1. АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ І ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ	7
1. 1. Основні поняття аналітичної хімії	7
1. 2. Аналітичні ознаки речовин і аналітичні реакції	9
1. 3. Характеристика чутливості аналітичних реакцій	12
Розділ 2. АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕАКЦІЙ В ГОМОГЕННИХ РОЗЧИНАХ	14
2. 1. Константи хімічної рівноваги. Іонна сила розчинів і активність	14
2. 2. Водневий показник. Розрахунок рН розчинів	16
2. 3. Буферні розчини	17
Рішення типових задач за темами «Аналітична хімія і хімічний аналіз» та «Аналітичні властивості реакцій в гомогенних водних розчинах»	20
Розділ 3. ТИПИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ	30
3. 1. Реакції осадження в аналітичній хімії	30
3. 2. Реакції окиснення-відновлення в аналітичній хімії	35
3. 3. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії	40
Рішення типових задач за темою «Типи хімічних реакцій»	49
Розділ 4. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	55
4. 1. Гравіметричний метод аналізу	55
4. 2. Титриметричний метод аналізу	58
Рішення типових задач за темою "Гравіметричний і титриметричний методи аналізу"	76
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЧАСТИНИ I	82
Частина II. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	84
Розділ 5. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ РЕЧОВИН	87
5. 1. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	91
5. 1. 1. Іонообмінна хроматографія	95
5. 1. 2. Площинна хроматографія	99
5. 1. 3. Газова хроматографія	106

5. 1. 4. Рідинна колонкова хроматографія	115
5. 1. 5. Адсорбційна хроматографія	116
5. 1. 6. Розподільна хроматографія	117
5. 2. ЕКСТРАКЦІЙНІ МЕТОДИ	118
5. 2. 1. Основні закони й кількісні характеристики	120
5. 2. 2. Способи здійснення екстракції	122
5. 2. 3. Екстрагенти і розбавлювачі	124
5. 2. 4. Типи екстрагуємих сполук	125
5. 3. СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ	127
5. 3. 1. Сорбція активованим вугіллям	128
5. 3. 2. Типи іонообмінників	129
5. 3. 3. Іонообмінні рівноваги	131
5. 4. МЕТОДИ ОСАЖДЕННЯ І СПІВОСАЖДЕННЯ	133
5. 5. ЕЛЕКТРОФОРЕЗ	137
5. 6. ДІАЛІЗ І ЕЛЕКТРОДІАЛІЗ	139
5. 7. ІНШІ МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУ-	
ВАННЯ	139
Рішення типових задач за темою «Методи розділення та концентрування»	140
Розділ 6. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	144
6. 1. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬ-	
НИЙ АНАЛІЗ	144
6. 1. 1. Спектрофотометрія	154
6. 1. 2. Фотоелектроколориметрія	167
6. 1. 3. Метод спектроскопії дифузного відбиття. Метод кольорометрії	172
6. 1. 4. Люмінесцентний аналіз	175
6. 1. 5. Нефелометрія. Турбідиметрія. Поляриметрія. Рефрактометрія	180
6. 2. МЕТОДИ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ	186
6. 2. 1. Атомно-емісійний метод	186
6. 2. 2. Атомно-абсорбційний метод	194
Рішення типових задач за темою «Оптичні методи аналізу»	201

Розділ 7. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	205
7. 1. Загальна характеристика електрохімічних методів аналізу	205
7. 2. Електроди та електрохімічна комірка	209
7. 3. Розрахунок і вимірювання електродного потенціалу	214
7. 4. Класифікація електродів	216
7. 5. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	217
7. 5. 1. Принцип потенціометричних методів аналізу	217
7. 5. 2. Індикаторні електроди в потенціометрії	218
7. 5. 3. Електроди порівняння в потенціометрії	227
7. 5. 4. Апаратурне оформлення потенціометрії	228
7. 5. 5. Методи потенціометричного аналізу	230
7. 6. КУЛОНОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	235
7. 6. 1. Основні принципи кулонометрії. Закон Фарадея	235
7. 6. 2. Методи кулонометричного аналізу	238
7. 7. КОНДУКТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	244
7. 7. 1. Основні поняття кондуктометрії	244
7. 7. 2. Принцип виміру електропровідності	249
7. 7. 3. Методи кондуктометричного аналізу	250
7. 8. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ	256
7. 8. 1. Загальні поняття вольтамперометрії (полярографії)	256
7. 8. 2. Якісний аналіз у вольтамперометрії	263
7. 8. 3. Вольтамперометричні методи визначення концентрації речовин	264
Рішення задач за темою «Електрохімічні методи аналізу»	273
КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЧАСТИНИ II	280
ПИТАННЯ ДО ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ	285
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА	290

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука, яка розробляє теоретичні основи й методи хімічного аналізу. Практичним завданням аналітичної хімії є встановлення хімічного складу речовин або їх сумішей. У свою чергу, аналітична хімія, як одна з провідних дисциплін останнім часом зазнала значних змін. Постійне зростання вимог до якості промислових матеріалів та продукції сільського господарства, розвиток науки поряд з необхідністю посилення контролю за станом навколишнього середовища, покращення діагностики захворювань людини та тварин – все це викликало появу та розробку цілого ряду прикладних завдань, які вимагають використання методів аналітичної хімії. Таким чином, знання методів аналітичної хімії необхідні практично у всіх сферах діяльності, а дисципліна «Аналітична хімія» в тому чи іншому об'ємі має місце в навчальному процесі на різних природничих факультетах закладів вищої освіти.

В даному навчальному посібнику в Частині I викладено теоретичні відомості з розділу аналітичної хімії, присвяченому основним поняттям та класифікації методів визначення речовин, типам хімічних реакцій, які при цьому застосовуються, а також хімічним методам аналізу. У Частині II наведені теоретичні відомості стосовно основних інструментальних методів аналізу, їх класифікації, апаратурного обладнання та застосування у практиці фармацевтичного аналізу. Після кожної частини наведені приклади рішення типових задач за відповідними темами, а також перелік контрольних питань, робота над якими сприятиме глибшому засвоєнню навчального матеріалу.

Навчальний посібник складений для студентів природничих факультетів для опанування матеріалу дисципліни «Аналітична хімія», а також стане у нагоді при опануванні дисциплін: «Аналітична хімія докільця з основами броматології», «Токсикологічна хімія», «Фізико-хімічні методи аналізу», «Фармацевтична хімія», «Лікарська та аналітична токсикологія» та ін.

Розділ I. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

1. АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ І ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ

1. 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

Аналітичною хімією називають науку про методи визначення складу і структури хімічних систем. Аналітична хімія включає три розділи: якісний хімічний аналіз, кількісний хімічний аналіз і інструментальні (фізичні і фізико-хімічні) методи аналізу.

Якісний хімічний аналіз – це визначення (відкриття) хімічних елементів, іонів, атомів, атомних груп, молекул у досліджуваній речовині.

Кількісний хімічний аналіз – це визначення кількісного складу речовини, тобто встановлення кількості хімічних елементів, іонів, атомів, атомних груп, молекул у досліджуваній речовині.

Інструментальні (фізичні і фізико-хімічні) методи аналізу – методи, засновані на використанні залежностей між вимірюваними фізичними властивостями речовин і їх якісним і кількісним складом.

В аналітичній хімії можна проводити **елементний, функціональний, молекулярний, фазовий** аналізи речовини.

Елементний аналіз – це якісний і кількісний хімічний аналіз, в результаті якого визначають, які хімічні елементи і в яких кількісних співвідношеннях входять до складу аналізованої речовини.

Функціональний аналіз – відкриття і визначення різних функціональних груп, наприклад, аміногрупи $-NH_2$, нітрогрупи $-NO_2$, карбонільної $=C=O$, карбоксильної $-COOH$, гідроксильної $-OH$, нітрильної $-CN$ тощо.

Молекулярний аналіз – відкриття молекул і визначення молекулярного складу аналізованої речовини, тобто з'ясування того, з яких молекул і в яких кількісних співвідношеннях складається даний аналізований об'єкт.

Фазовий аналіз – відкриття і визначення різних фаз (твердих, рідких, газоподібних), що входять в дану аналізовану систему.

На основі методів аналітичної хімії здійснюється **фармацевтичний аналіз** – визначення якості ліків і лікарських засобів, виготовлених промисловістю і аптеками. Фармацевтичний аналіз включає: аналіз лікарських препаратів, лікарської сировини, контроль виробництва ліків, токсикологічний аналіз (визначення вмісту токсичних речовин) в об'єктах рослинного і тваринного походження, судово-хімічний аналіз.

Для контролю якості лікарських засобів використовують фармакопейні методи аналізу, тобто методи, описані в затверджених на державному рівні *Фармакопейних статтях* або включені до *Державної Фармакопеї* – збірника обов'язкових загальнодержавних стандартів і положень, що нормують якість лікарських засобів.

За величиною наважки аналізованої проби методи аналізу розділяють на *макро-, напівмікро-, мікро- і субмікроаналіз*. У табл. 1. 1 представлені числові значення маси і об'єму наважки, що відповідають цим методам.

Таблиця 1. 1

Характеристика методів аналізу за величиною наважки

Метод аналізу	Маса, г	Об'єм, мл
Макроаналіз	1-10	10-100
Напівмікроаналіз	0,05-0,5	1-10
Мікроаналіз	10^{-3} - 10^{-6}	10^{-1} - 10^{-4}
Ультрамикроаналіз	10^{-6} - 10^{-9}	10^{-4} - 10^{-6}
Субмікроаналіз	10^{-9} - 10^{-12}	10^{-7} - 10^{-10}

Якісний хімічний аналіз включає *дробний і систематичний аналіз*.

Дробний аналіз – виявлення іона або речовини в аналізованій пробі за допомогою *специфічного* реагенту в присутності всіх компонентів проби.

Систематичний аналіз передбачає розділення суміші аналізованих іонів за аналітичними групами з подальшим виявленням

кожного іона. Існують різні аналітичні класифікації катіонів за групами: *сульфідна (сірководнева), амоніачно-фосфатна, кислотно-основна*.

Кількісний хімічний аналіз включає *гравіметричні (вагові) і титриметричні (об'ємні) методи*.

Інструментальні (фізико-хімічні та фізичні) методи аналізу включають *оптичні, хроматографічні, електрохімічні* і деякі інші (наприклад, радіометричні, термічні, мас-спектрометричні, кінетичні, ультразвукові та ін.).

1. 2. АНАЛІТИЧНІ ОЗНАКИ РЕЧОВИН І АНАЛІТИЧНІ РЕАКЦІЇ

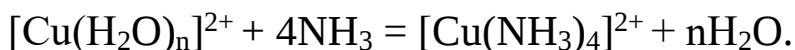
Аналітичні ознаки – це такі властивості речовини, яку аналізують, або продуктів її перетворення, що дозволяють зробити висновок про наявність в ній тих чи інших компонентів.

Характерні аналітичні ознаки: колір, запах, кут обертання площини поляризації світла, радіоактивність, здатність до взаємодії з електромагнітним випромінюванням.

Аналітична реакція – це хімічне перетворення аналізованої речовини при дії аналітичного реагенту з утворенням продуктів з помітними аналітичними ознаками (ефектами). Як аналітичні реакції найчастіше використовують реакції утворення забарвлених сполук, виділення або розчинення осадів, газів, утворення кристалів характерної форми, забарвлення полум'я газового пальника, утворення сполук, що люмінесціюють в розчинах. На результати проведення аналітичних реакцій впливають температура, концентрація розчинів, рН середовища, присутність інших речовин (речовин, що заважають, маскують або каталізують процеси).

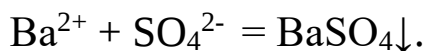
Утворення забарвлених сполук

Іони Cu^{2+} у водних розчинах, в яких вони існують у формі аквакомплексів $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, при взаємодії з амоніаком утворюють розчинний комплекс $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ яскравого синьо-блакитного кольору, що забарвлює розчин в той ж колір:

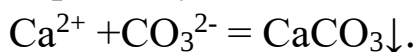


Виділення або розчинення осадів

Іони Ba^{2+} , які присутні у водному розчині, можна осадити розчином, що містить сульфат-іони SO_4^{2-} у формі малорозчинного білого осаду сульфату барію:



При осадженні іонів кальцію Ca^{2+} розчинними карбонатами, утворюється білий осад карбонату кальцію:



Осад CaCO_3 розчиняється при дії кислот, наприклад HCl , за схемою:



При цьому виділяється газоподібний карбон (IV) оксид.

Реакції з виділенням газів

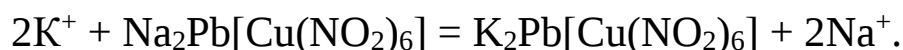
Якщо до розчину якої-небудь солі амонію додати розчин лугу, то виділяється газоподібний амоніак, який можна виявити за запахом або за посинінням вологого червоного лакмусового паперу:



Утворення кристалів характерної форми (мікрокристалоскопічні реакції)

Іони калію K^+ при реакції в нейтральних або оцтовокислих розчинах з розчинним натрію і плюмбуму гексанітрокупрату(II)

$\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ утворюють чорні (або коричневі) кристали гексанітрокупрату(II) калію і плюмбуму $\text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ кубічної форми, які можна побачити під мікроскопом. Реакція протікає за схемою:



Забарвлення полум'я газового пальника

При внесенні сполук деяких металів в полум'я газового пальника спостерігається забарвлення полум'я в той чи інший колір в залежності від природи елемента (табл. 1. 2).

Таблиця 1. 2

Забарвлення полум'я сполуками деяких елементів

Елемент	Колір полум'я	Елемент	Колір полум'я
Літій	Карміново-червоний	Індій	Синє-фіолетовий
Натрій	Жовтий	Талій	Смарагдово-зелений
Калій	Фіолетовий	Плюмбум	Блідо-синій
Рубідій	Рожево-фіолетовий	Арсен	Блідо-синій
Цезій	Рожево-фіолетовий	Стибій	Блідо-синій
Кальцій	Цегляно-червоний	Селен	Блідо-синій
Стронцій	Карміново-червоний	Телур	Смарагдово-зелений
Барій	Жовто-зелений	Купрум	Зелений, блакитний
Бор	Зелений	Молібден	Жовто-зелений

Види аналітичних реакцій і реагентів

Аналітичні реакції і аналітичні реагенти можна розділити на *специфічні (характерні), селективні (вибіркові) та групові*.

Специфічні реагенти і реакції дозволяють виявляти дану речовину або даний іон в присутності інших речовин або іонів.

Селективні реагенти і реакції дозволяють виявляти кілька речовин або іонів. Таких реагентів і реакцій відомо значно більше, ніж специфічних.

Групові реагенти і реакції дозволяють виявляти іони певної аналітичної групи.

1. 3. ХАРАКТЕРИСТИКА ЧУТЛИВОСТІ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

Чутливість аналітичних реакцій визначає можливість виявлення речовини (іонів, молекул) в розчині. Вона характеризується *граничним розведенням* V_{lim} ($V_{\text{гран}}$), *граничною концентрацією* C_{lim} ($C_{\text{гран}}$) або C_{min} ($C_{\text{мін}}$), *мінімальним об'ємом гранично розведеного розчину* V_{min} ($V_{\text{мін}}$), *межею виявлення (відкриваємим мінімумом)* m , показником чутливості pC_{lim} .

$$V_{\text{мін}} = \frac{V_{\text{гран}} \cdot m}{10^6} \quad \text{або} \quad V_{\text{мін}} = \frac{m}{C_{\text{гран}} \cdot 10^6}$$

Граничне розведення V_{lim} – максимальний об'єм розчину, в якому може бути однозначно виявлений один грам цієї речовини за допомогою даної аналітичної реакції. Граничне розведення виражається у мл/г.

Гранична концентрація C_{lim} (C_{min}) – найменша концентрація, при якій визначаєма речовина може бути виявлена в розчині даною аналітичною реакцією. Гранична концентрація виражається в г/мл.

Гранична концентрація і граничне розведення пов'язані співвідношенням:

$$C_{\text{гран}} = \frac{1}{V_{\text{гран}}} \quad \text{або} \quad C_{\text{гран}} = \frac{m}{V_{\text{мін}} \cdot 10^6}.$$

Граничну концентрацію також називають *чутливістю реакції* і виражають у мкг/мл.

Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину V_{min} – найменший об'єм аналізованого розчину, необхідний для виявлення відкриваємої речовини даною аналітичною реакцією. V_{min} виражається в мл.

Межа виявлення (відкриваємий мінімум) m – найменша маса визначаємої речовини, що відкривається даною аналітичною реакцією в мініальному об'ємі гранично розведеного розчину. Виражається в мкг ($1 \text{ мкг} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г}$), іноді позначається грецькою буквою γ (гамма):

$$1 \text{ мкг} = 1 \text{ } \gamma; \quad m = C_{\text{гран}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6.$$

Показник чутливості аналітичної реакції визначається як:

$$pC_{\text{lim}} = -\lg C_{\text{lim}} = -\lg (1/V_{\text{lim}}) = \lg V_{\text{lim}}.$$

Аналітична реакція тим чутливіше, чим менше її мінімум відкриття, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину і чим більше граничне розведення.

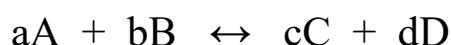
Чутливість аналітичної реакції залежить від природи відкриваємої речовини і аналітичного реагенту, температури, рН середовища, присутності інших (особливо заважаючих) речовин.

У Фармакопеї чутливість фармакопейних аналітичних реакцій зазвичай характеризують, вказуючи граничну чутливість реакції (в мг або мкг) в 1 мл розчину, тобто приводячи значення C_{lim} в мг/мл або в мкг/мл.

Розділ 2. АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕАКЦІЙ В ГОМОГЕННИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

2. 1. КОНСТАНТИ ХІМІЧНОЇ РІВНОВАГИ. ІОННА СИЛА РОЗЧИНІВ І АКТИВНІСТЬ

Процес, при якому в кожен момент часу всі параметри зберігають своє значення (тобто система проходить через ряд рівноважних станів), є **рівноважним**.



Константа рівноваги відповідно до закону діючих мас можна виразити наступним чином:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

Константам різних типів рівноваг дають свої назви і символи:

- для реакцій комплексоутворення – **константа стійкості β** ;
- для рівноваги твердий електроліт – його насичений розчин – **добуток розчинності ДР**;
- для рівноваги твердий неелектроліт – його насичений розчин – **розчинність S**;
- для рівноваги в розчинах кислот і основ – **константи дисоціації K**.

Якщо константа рівноваги $K \gg 1$, реакція протікає з помітним виходом продуктів; при $K \ll 1$ вихід продуктів малий.

Активність – це та ефективна уявна концентрація іона, відповідно до якої він діє в аналітичних реакціях.

Активність позначається маленькою літерою *a* й має розмірність моль/л. Для ідеальних систем $a = c$, для реальних систем $a < c$.

Відхилення активності від концентрації проявляється зовні у зміні температур замерзання та кипіння розчинів, розчинності сполук, електропровідності, інших фізичних і хімічних властивостей.

Коефіцієнт активності відображає відхилення реальної системи від ідеальної і пов'язує рівноважну концентрацію іона А і його активність: $a_A = f_A \cdot [A]$, де f_A – коефіцієнт активності. На кожен іон в розчині впливають електростатичні сили притягіння і відштовхування з боку інших іонів, тобто іон оточений іонною атмосферою, що впливає на його поведінку. Внаслідок цього, концентрація іонів однакового заряду поблизу окремого іона зменшується, в той же час концентрація іонів протилежного знаку збільшується (табл. 2. 1).

Таблиця 2. 1

**Величини коефіцієнтів активності f_A іонів з зарядом Z
у водних розчинах при кімнатній температурі
і різних значеннях іонної сили розчину I_c**

I_c	f_A					
	$Z = 1$	$Z = 2$	$Z = 3$	$Z = 4$	$Z = 5$	$Z = 6$
0,05	0,84	0,50	0,21	0,062	0,0130	0,0019
0,1	0,81	0,44	0,16	0,037	0,0058	0,0006
0,5	0,84	0,50	0,21	0,062	0,0130	0,0020
1,0	0,99	0,96	0,91	0,850	0,7800	0,6900

Характеристикою електростатичного поля в розчині є **іонна сила розчину**:

$$\mu = 1/2(C_1Z_1^2 + C_2Z_2^2 + \dots + C_nZ_n^2),$$

де C – концентрація іонів; Z – їх заряд.

Фундаментальним законом хімічної рівноваги є *закон діючих мас*, який свідчить про те, що відношення добутку активності продуктів реакцій (в ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам) до добутку активності вихідних речовин є величина постійна при даній температурі і тиску.

Для реакції: $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$K_a = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} \quad K_a = f(T, P).$$

K_a називається **термодинамічною константою рівноваги**.

K_a не залежить від концентрацій компонентів реакції і сторонніх іонів.

Концентраційні константи дозволяють відразу отримати величини концентрацій.

При значній іонній силі рівновага описується реальною константою рівноваги K_p :

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad K_p = f(T, P, \mu).$$

K_p зберігає постійне значення лише при постійній іонній силі.

2. 2. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК. РОЗРАХУНОК pH РОЗЧИНІВ

Кислотність розчинів характеризується концентрацією іонів H^+ . Чим більше концентрація іонів H^+ , тим вище кислотність. Концентрацію водневих іонів виражають через водневий показник і позначають символом pH (табл. 2. 2).

Водневий показник pH – це десятковий логарифм концентрації водневих іонів, узятий з оберненим знаком:

$$pH = -\lg[H^+],$$

де $[H^+]$ – концентрація іонів гідрогену, моль/л.

Гідроксильний показник pOH – це десятковий логарифм концентрації гідроксильних іонів, узятий з оберненим знаком:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Ці величини пов'язані одна з одною рівнянням:

$$pH + pOH = 14.$$

Таблиця 2. 2

Розрахунки рН у водних розчинах протолітів

Система	Формула
Сильна кислота	$\text{pH} = -\lg C_{\text{к-ти}}$
Сильна основа	$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн}}$
Слабка кислота	$\text{pH} = 1/2 \text{pK}_{\text{к-ти}} - 1/2 \lg C_{\text{к-ти}}$
Слабка основа	$\text{pH} = 14 - 1/2 \text{pK}_{\text{осн}} + 1/2 \lg C_{\text{осн}}$
Кисла сіль	$\text{pH} = \frac{\text{pK}_1 + \text{pK}_2}{2}$
Солі, що гідролізуються	
Сіль сильної основи і слабкої кислоти	$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_{\text{к-ти}} + 1/2 \lg C_{\text{солі}}$
Сіль слабкої основи і сильної кислоти	$\text{pH} = 7 - 1/2 \text{pK}_{\text{осн}} - 1/2 \lg C_{\text{солі}}$
Сіль слабкої основи і слабкої кислоти	$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{pK}_{\text{к-ти}} - 1/2 \text{pK}_{\text{осн}}$
Буферні розчини	
Кислотний буферний розчин (суміш розчинів слабкої кислоти та її солі)	$\text{pH} = \text{pK}_{\text{к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}}$
Основний буферний розчин (суміш розчинів слабкої основи та її солі)	$\text{pH} = 14 - \text{pK}_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{солі}}}$

2. 3. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

Буферними називаються розчини, які здатні підтримувати постійне значення рН при додаванні до них невеликих кількостей сильних кислот або основ, а також при розведенні. Такими властивостями характеризуються розчини, які містять слабку кислоту та її сіль, слабку основу та її сіль, кислу і середню сіль слабкої поліпротонної кислоти або дві кислих солі з різною кількістю протонів:

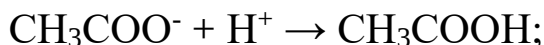
ацетатний буфер	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa};$	$\text{pH} < 7$
амоніачний буфер	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl};$	$\text{pH} > 7$
карбонатний буфер	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3;$	$\text{pH} > 7$

Механізм буферної дії

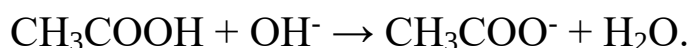
Розглянемо механізм буферної дії на прикладі ацетатного буферного розчину ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$).

Сталість pH забезпечується зрушеннями рівноваг і протолітичною рівновагою наступних типів:

а) при додаванні кислоти (H^+):



б) при додаванні лугу (OH^-):



При цьому продуктом реакцій є компоненти ацетатного буферного розчину.

Буферні системи організму людини

Розпад 100 г білка призводить до появи 20 ммоль H_2SO_4 в результаті окиснення сульфору, що міститься в амінокислотах. Зміна середовища в лужну область веде до накопичення OH^- , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, креатиніну, діаміномонокарбонових кислот. Межі зміни величини pH крові, сумісні з життям, становлять 0,4 одиниці pH. Зсув pH в кислу область пригнічує активність майже всіх ферментів, від pH залежить ступінь дисоціації електролітів, комплексоутворення, нервово-м'язова збудливість, секреція хлороводневої кислоти.

У організмі людини існують наступні буферні системи, які підтримують необхідні значення pH:

1. **Гідрокарбонатна $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$.** Це основна буферна система плазми крові. У плазмі крові здорових людей міститься 27 ммоль/л натрій гідрокарбонату і 1,35 ммоль/л карбонатної кислоти.
2. **Фосфатна $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$.** Найбільш активно проявляється в клітинах, особливо в тканинах нирок. У крові співвідношення молярних концентрацій дигідро- і гідрофосфата становить 1:4. Відновлення фосфатного буфера відбувається повільніше, ніж гідрокарбонатного.

3. **Білкова.** Білки – це амфоліти, які містять аміно- і карбоксильні групи, що обумовлює їх буферну дію.
4. **Гемоглобінова система.** Вона представлена відновленим (Hb) і зв'язаним з киснем гемоглобіном (HbO₂), на який припадає близько 70 % буферної ємності крові. Буферні властивості Hb і HbO₂ обумовлені їх слабкокислотним характером та здатністю утворювати солі з іонами калію. Перетворення в еритроцитах тканинних капілярів солі калію у вільний Hb з утворенням еквівалентної кількості калій гідрокарбонату забезпечує збереження рН крові в межах норми, незважаючи на надходження в венозну кров великих кількостей карбон (IV) оксиду.

Буферна ємність (β) – це кількість молей сильної кислоти або основи, яку потрібно додати до одного літра буферного розчину, щоб змінити його рН на одиницю.

$$\beta = \frac{C \cdot V}{\Delta \text{pH} \cdot V_{\text{буф}}}, \text{ моль/л}$$

де C – концентрація сильної кислоти або основи, моль/л;

V – об'єм доданого сильного електроліту, л;

V_{буф} – об'єм буферного розчину, л.

1. Максимальна буферна ємність досягається при значенні рН, яке дорівнює рК.
2. Буферні розчини проявляють буферні властивості лише при значеннях рН поблизу точки максимальної буферної ємності.
$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1.$$
3. При розведенні буферних розчинів значення рН не змінюється, але буферна ємність зменшується.

**РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ ЗА ТЕМАМИ
«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ І ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ» ТА
«АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РЕАКЦІЙ
В ГОМОГЕННИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ»**

Приклад 1

Іони купруму можуть бути відкриті реакцією з амоніаком, з яким вони дають інтенсивне синє забарвлення, що супроводжується утворенням комплексного іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($C_{\text{мін}} = 1:250000$; $m = 0,2$ мкг). Визначте мінімальний об'єм (мл) водного розчину граничної концентрації, що містить відкриваємий мінімум іонів купруму. Напишіть відповідну реакцію.

Розв'язання:

Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину $V_{\text{мін}}$ – це найменший об'єм аналізованого розчину, необхідний для виявлення відкриваємої речовини даною аналітичною реакцією. $V_{\text{мін}}$ виражається в мл.

$$V_{\text{мін}} = \frac{V_{\text{гран}} \cdot m}{10^6}$$

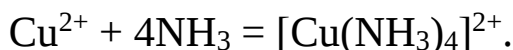
Враховуючи, що

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{C_{\text{мін}}} = \frac{1 \cdot 250000}{1} \text{ (мл/г)}$$

Отримуємо:

$$V_{\text{мін}} = \frac{250000 \cdot 0,2}{10^6} = 0,05 \text{ (мл)}$$

Реакція йде згідно з рівнянням:



Для виявлення 0,2 мкг іонів купруму необхідно взяти не менше 0,05 мл відповідного розчину (приблизно одна крапля розчину).

Приклад 2

При відкритті катіонів Ca^{2+} реакцією з SO_4^{2-} у водному розчині з утворенням білого малорозчинного дрібнокристалічного осаду. Межа виявлення дорівнює $m = 0,04$ мкг, а граничне розведення $1,25 \cdot 10^6$ мл/г. Розрахуйте граничну концентрацію і мінімальний об'єм гранично розведеного розчину. Напишіть відповідну реакцію.

Розв'язання:

Знайдемо граничну концентрацію $C_{\text{гран}}$:

$$C_{\text{гран}} = \frac{1}{V_{\text{гран}}}$$

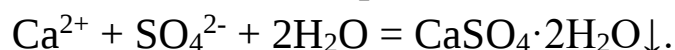
$$C_{\text{гран}} = \frac{1}{1,25 \cdot 10^6} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ (г/мл)}$$

Розрахуємо мінімальний об'єм гранично розведеного розчину:

$$V_{\text{мін}} = \frac{m}{C_{\text{гран}} \cdot 10^6}$$

$$V_{\text{мін}} = \frac{0,04}{8 \cdot 10^{-7} \cdot 10^6} = 0,05_{\text{мл}}$$

Реакція відбувається відповідно до рівняння:



Гранична концентрація дорівнює $C_{\text{гран}} = 8 \cdot 10^{-7}$ г/мл, мінімальний об'єм гранично розведеного розчину дорівнює $V_{\text{мін}} = 0,05$ мл (приблизно одна крапля розчину).

Приклад 3

Катіони Ag^+ можна відкрити реакцією з хромат-іонами за утворенням червоного осаду при $V_{\text{мін}} = 0,02$ мл у водному розчині нітрату аргентуму з молярною концентрацією $0,0004$ моль/л. Визначте межу виявлення і граничне розведення для катіона Ag^+ . Напишіть відповідну реакцію.

Розв'язання:

Знайдемо граничну концентрацію катіонів аргентуму, враховуючи, що в умовах задачі дана концентрація нітрату аргентуму, виражена в моль/л:

$$C_{\text{гран}} = \frac{C(\text{AgNO}_3) \cdot M(\text{Ag}^+)}{10^3}$$
$$C_{\text{гран}} = \frac{0,0004 \cdot 107,868}{10^3} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$$

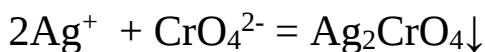
Розрахуємо межу виявлення:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6$$
$$m = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02 \cdot 10^6 = 0,8 \text{ мкг}$$

Визначимо граничне розведення:

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{C_{\text{гран}}}$$
$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-5}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$$

Реакція протікає відповідно до рівняння:



Межа виявлення Ag^+ дорівнює $m = 0,8 \text{ мкг}$ граничне розведення – $V_{\text{гран}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$.

Приклад 4

Катіони феруму(III) можна відкрити реакцією з тіоціанат-іонами за утворенням комплексних сполук, що забарвлюють водний розчин в червоний колір в 2 мл водного розчину, отриманого розведенням в 1000 разів 0,1 % водного розчину ферум(III). Густина розчину після розведення вважати рівною 1 г/мл. Визначте граничне розведення і межу виявлення іонів феруму(III). Напишіть відповідну реакцію.

Розв'язання:

З огляду на те, що масова частка катіонів феруму в вихідному розчині становила 0,1 %, після розведення в 1000 разів вона складе:

$$\frac{0,1\%}{1000} = 0,0001\% = 10^{-4}\%$$

Тобто в 100 г розчину міститься 10^{-4} г катіонів Fe^{3+} .

За умовами задачі густину розчину вважаємо рівною 1 г/мл. Тоді в 100 мл розчину міститься 10^{-4} г катіонів Fe^{3+} . У цьому випадку гранична концентрація складе:

$$C_{\text{гран}} = \frac{10^{-4}}{100} = 10^{-6} \text{ г/мл}$$

Визначимо граничне розведення:

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{C_{\text{гран}}}$$

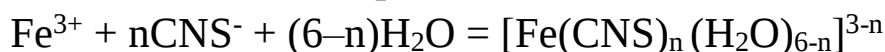
$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{10^{-6}} = 10^6 \text{ мл/г}$$

Розрахуємо межу виявлення:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6$$

$$m = 10^{-6} \cdot 2 \cdot 10^6 = 2 \text{ мкг}$$

Реакція протікає відповідно до рівняння:



Межа виявлення Fe^{3+} дорівнює $m = 2$ мкг, граничне розведення дорівнює $V_{\text{гран}} = 10^6$ мл/г.

Приклад 5

Межа виявлення катіонів натрію у водному розчині мікрокристалоскопічною реакцією з цинкураніацетатом дорівнює $m = 0,125$ мкг при $V_{\text{мін}} = 0,05$ мл. Визначте граничне розведення для даної реакції. Напишіть відповідну реакцію.

Розв'язання:

Межа виявлення визначається за формулою:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6$$

Звідси:

$$C_{\text{гран}} = \frac{m}{V_{\text{мін}} \cdot 10^6}$$

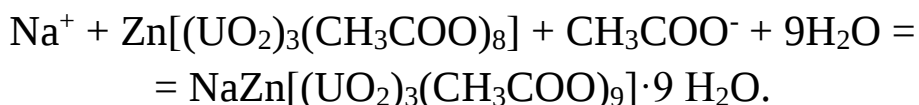
$$C_{\text{гран}} = \frac{0,125}{0,05 \cdot 10^6} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}$$

Граничне розведення знаходимо за формулою:

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{C_{\text{гран}}}$$

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{2,5 \cdot 10^{-6}} = 0,4 \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^5 \text{ мл/г}$$

Реакція протікає відповідно до рівняння:



Граничне розведення дорівнює $V_{\text{гран}} = 4 \cdot 10^5 \text{ мл/г}$.

Приклад 6

Гранична концентрація катіонів калію при відкритті їх реакцією з гідротартратом натрію за утворенням білого кристалічного осаду гідротартрату калію дорівнює $C_{\text{гран}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$. Визначте найменшу молярну концентрацію водного розчину хлориду калію, в якому катіони калію можуть бути виявлені даною реакцією. Напишіть відповідну реакцію.

Розв'язання:

Визначимо масу катіонів калію в одному літрі розчину:

$$m(\text{K}^+) = C_{\text{гран}}(\text{K}^+) \cdot 1000$$

$$m(\text{K}^+) = 1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1000 = 1,2 \text{ г}$$

Визначимо кількість катіонів калію:

$$n(\text{K}^+) = \frac{m(\text{K}^+)}{A(\text{K}^+)}$$

$$n(\text{K}^+) = \frac{1,2}{39,098} = 0,031(\text{моль})$$

Кількість хлориду калію дорівнює кількості катіонів калію:

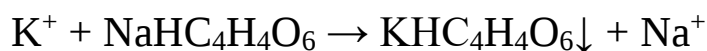
$$n(\text{KCl}) = n(\text{K}^+) = 0,031(\text{моль})$$

Визначимо молярну концентрацію хлориду калію:

$$C_{\text{KCl}} = \frac{n_{\text{KCl}}}{V_{\text{р-ну}}}$$

$$C_{\text{KCl}} = \frac{0,031}{1} = 0,031 (\text{моль/л})$$

Реакція протікає відповідно до рівняння:



Найменша молярна концентрація хлориду калію дорівнює $C(\text{KCl}) = 0,031 \text{ моль/л}$.

Приклад 7

Обчисліть межу виявлення і граничне розведення для реакції виявлення у водному розчині катіонів кальцію з оксалат-іонами за утворенням білого осаду оксалату кальцію, якщо мінімальний об'єм гранично розведеного розчину хлориду кальцію дорівнює 0,01 мл, а молярна концентрація цього розчину 0,0001 моль/л. Напишіть відповідну реакцію.

Розв'язання:

Знайдемо граничну концентрацію катіонів кальцію, враховуючи, що в умові задачі дана концентрація хлориду кальцію, виражена в моль/л:

$$C_{\text{гран}} = \frac{C(\text{CaCl}_2) \cdot M(\text{Ca}^{2+})}{10^3}$$

$$C_{\text{гран}} = \frac{0,0001 \cdot 40,078}{10^3} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}$$

Розрахуємо межу виявлення:

$$m = C_{\text{гран}} \cdot V_{\text{мін}} \cdot 10^6$$

$$m = 4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,01 \cdot 10^6 = 0,04 \text{ мкг.}$$

Визначимо граничне розведення:

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{C_{\text{гран}}}$$

$$V_{\text{гран}} = \frac{1}{4 \cdot 10^{-6}} = 2,5 \cdot 10^5 \text{ мл/г}$$

Реакція протікає відповідно до рівняння: $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = \text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$

Межа виявлення катіонів кальцію дорівнює $m = 0,04$ мкг, а граничне розведення $V_{\text{гран}} = 2,5 \cdot 10^5$ мл/г.

Приклад 8

Чому дорівнює іонна сила розчину, що містить в 1 л 0,5 моль $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

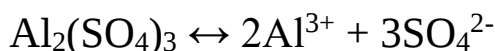
Розв'язання:

Іонна сила розчину (μ) виражається напівсумою добутку концентрацій всіх присутніх в розчині іонів та заряду даного іона у квадраті:

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

де $C_1, C_2, \dots C_n$ – концентрації окремих присутніх в розчині іонів, моль/л; $Z_1, Z_2, \dots Z_n$ – заряди іонів.

При дисоціації солі, що знаходиться в розчині, утворюються такі іони:



Для даного розчину солі іонна сила дорівнює:

$$\mu = \frac{1}{2}(C(\text{Al}^{3+}) \cdot Z(\text{Al}^{3+})^2 + C(\text{SO}_4^{2-}) \cdot Z(\text{SO}_4^{2-})^2) = \frac{1}{2}(1 \cdot 3^2 + 1,5 \cdot 2^2) = \frac{1}{2}(9 + 6) = 7,5.$$

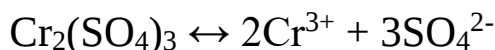
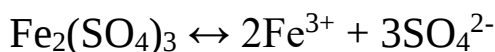
Приклад 9

Чому дорівнює іонна сила розчину, що містить в 1 л 0,1 моль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ і 0,01 моль $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$.

Розв'язання:

$$\mu = \frac{1}{2}(C_1 \cdot Z_1^2 + C_2 \cdot Z_2^2 + \dots + C_n \cdot Z_n^2)$$

При дисоціації солей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ та $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ в розчині будуть знаходитися такі іони:



Отже, для даного розчину іонна сила дорівнює:

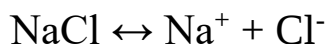
$$\mu = \frac{1}{2}(C(\text{Fe}^{3+}) \cdot Z(\text{Fe}^{3+})^2 + C(\text{SO}_4^{2-}) \cdot Z(\text{SO}_4^{2-})^2 + C(\text{Cr}^{3+}) \cdot Z(\text{Cr}^{3+})^2 + C(\text{SO}_4^{2-}) \cdot Z(\text{SO}_4^{2-})^2) = \frac{1}{2}(0,2 \cdot 3^2 + 0,3 \cdot 2^2 + 0,02 \cdot 3^2 + 0,03 \cdot 2^2) = 1,65.$$

Приклад 10

Чому дорівнює іонна сила розчину, що містить в 1 л 0,3 моль CaCl_2 і 0,5 моль NaCl .

Розв'язання:

При дисоціації солей CaCl_2 і NaCl в розчині будуть знаходитися такі іони:



Для даного розчину іонна сила дорівнює:

$$\begin{aligned}\mu &= \frac{1}{2}(\text{C}(\text{Ca}^{2+}) \cdot \text{Z}(\text{Ca}^{2+})^2 + \text{C}(\text{Cl}^-) \cdot \text{Z}(\text{Cl}^-)^2 + \text{C}(\text{Na}^+) \cdot \text{Z}(\text{Na}^+)^2 + \text{C}(\text{Cl}^-) \cdot \text{Z}(\text{Cl}^-)^2) = \\ &= \frac{1}{2}(0,3 \cdot 2^2 + 0,6 \cdot 1^2 + 0,5 \cdot 1^2 + 0,5 \cdot 1^2) = 1,4.\end{aligned}$$

Приклад 11

Визначте концентрацію іонів водню, рН і рОН в 0,01 М розчині HCl і 0,01 М розчині NaOH .

Розв'язання:

У розчинах сильних кислот відбувається повна іонізація кислоти і кількість іонів водню, що утворюються, практично буде дорівнюватися кількості розчинених молекул кислоти:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{кисл}}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg C_{\text{кисл}}$$

Концентрацію гідроксид-іонів в розчинах сильних кислот знаходять з рівняння іонного добутку води:

$$K_{\text{W}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{W}} - \text{pH}$$

$$\text{p}K_{\text{W}} = 14$$

У розчинах сильних основ концентрація гідроксид-іонів внаслідок повної іонізації основи в воді дорівнює концентрації основи $C_{\text{осн}}$ і знаходиться за рівняннями:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{осн}}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg C_{\text{осн}}$$

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

Для 0,01 М розчину HCl концентрація катіонів водню складе:

$$[\text{H}^+] = C_{\text{HCl}} = 0,01 \text{ М}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,01 = 2$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 2 = 12$$

Для 0,01 М розчину NaOH концентрація гідроксид-іонів складе:

$$[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,01 \text{ М}$$

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg 0,01 = 2$$

$$\text{pH} = 14 - 2 = 12$$

$$[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-12} \text{ М.}$$

Приклад 12

Визначте концентрацію іонів водню, pH і pOH в 0,2 М розчині CH_3COOH і 0,5 М розчині NH_4OH .

Розв'язання:

У розчинах слабких кислот враховують те, що не всі молекули кислоти розпадаються на іони, тому при розрахунку pH враховуються значення їх констант іонізації і концентрацій.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{кисл}} - \frac{1}{2}\lg C_{\text{кисл.}}$$

У розчинах слабких основ враховують те, що не всі молекули основи розпадаються на іони, тому при розрахунку pH враховуються значення їх констант іонізації і концентрацій.

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2}\text{pK}_{\text{осн}} + \frac{1}{2}\lg C_{\text{осн}}$$

Для 0,2 М розчину CH_3COOH ($\text{pK} = 4,76$) pH дорівнює:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} 4,76 - \frac{1}{2}\lg 0,2 = 2,38 + 0,35 = 2,73$$

$$[\text{H}^+] = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\text{pOH} = 14 - 2,73 = 11,27$$

Для 0,5 М розчину NH_4OH ($\text{pK} = 4,76$) pH дорівнює:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot 4,76 + \frac{1}{2}\lg 0,5 = 14 - 2,38 - 0,15 = 11,47$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 11,47 = 2,53$$

$$[\text{H}^+] = 3,39 \cdot 10^{-12} \text{ М.}$$

Приклад 13

Визначте pH буферної суміші об'ємом 1 л, що містить 0,1 М CH_3COOH і 0,1 М CH_3COONa до і після додавання 0,01 моль HCl .

Розв'язання:

pH буферного розчину, утвореного слабкою кислотою і її сіллю, обчислюється за формулою:

$$pH = pK_{\text{кисл}} - \lg \frac{C_{\text{кисл}}}{C_{\text{соли}}}$$

Для буферної суміші, що містить 0,1 М CH_3COOH і 0,1 М CH_3COONa :

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,1}{0,1} = 4,76$$

Після додавання до 1 л вихідної буферної суміші 0,01 моль HCl у розчині буде протікати реакція: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$. В результаті чого концентрація оцтової кислоти збільшиться до $0,1 + 0,01 = 0,11$ М, а концентрація ацетату натрію зменшиться до $0,1 - 0,01 = 0,09$ М.

Тоді для отриманої суміші pH буде дорівнюватися:

$$pH = 4,76 - \lg \frac{0,11}{0,09} = 4,76 - \lg 1,22 = 4,76 - 0,09 = 4,67.$$

Приклад 14

Визначте pH буферної суміші об'ємом 1 л, що містить 0,1 М NH_4OH и 0,1 М NH_4Cl до і після розведення розчину в 100 разів.

Розв'язання:

pH буферного розчину, утвореного слабкою основою і його сіллю, обчислюється за формулою:

$$pH = 14 - pK_{\text{осн}} + \lg \frac{C_{\text{осн}}}{C_{\text{солі}}}$$

Для буферної суміші, що містить 0,1 М NH_4OH і 0,1 М NH_4Cl :

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,1}{0,1} = 14 - 4,75 = 9,25.$$

Після розведення вихідної буферної суміші в 100 разів концентрації гідроксиду амонію і хлориду амонію складуть 0,001 моль/л. Тоді для отриманої суміші:

$$pH = 14 - 4,75 + \lg \frac{0,001}{0,001} = 14 - 4,75 = 9,25.$$

3. ТИПИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ, ЯКІ ВИКОРИСТОВУЮТЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

3. 1. РЕАКЦІЇ ОСАДЖЕННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

В аналітичній хімії велике значення мають гетерогенні системи – «осад – насичений розчин».

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

В аналітичній хімії часто використовують реакції, в результаті яких утворюються нерозчинні речовини. Нерозчинними можна вважати ті речовини, розчинність яких менше $1 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Осадження засновано на утворенні компонентами розчину, які виділяються, малорозчинних сполук за рахунок взаємодії з реагентом-осаджувачем.

Осадження речовин проводять двома способами:

1. *Утворення сполук певної стехіометрії при певних умовах* (кислотності середовища, температури, або використовуючи селективні неорганічні або органічні реагенти).

Цим способом можна селективно осадити елементи з використанням дробного або фракційного розділення сумішей іонів. Наприклад, в якісному аналізі використовують так звані групові реагенти для визначення відповідної аналітичної групи іонів.

Груповим реагентом називають реактив, який з певною групою елементів дає подібні аналітичні реакції. При цьому елементи можна розділити на окремі аналітичні групи, які можна відокремити в ході аналізу. Найбільш відома *класифікація катіонів* кисло-тньо-основна, а в основу *класифікації аніонів* покладена різна

розчинність їх солей під дією хлориду барію і нітрату аргентуму. Групові реагенти використовуються як для відділення груп іонів, так і для перевірки їх присутності в розчині.

2. *Розділення мікрокомпоненту між розчином рідкої фази і осадом (твердою фазою), причому мікрокомпонент не утворює власної твердої фази в даних умовах. В цьому випадку склад осаду відрізняється від складу виділяемого компонента – спостерігається процес **співосадження**.*

При проведенні співосадження в розчин, що містить слідові кількості визначаемого іона, вводять катіон (або аніон), який осаджують відповідним реактивом. При цьому осаджуються і мікрокількості визначаемого іону, на отриманому осаді, який називається **колектором**.

Колектор (носій) – це малорозчинна органічна або неорганічна сполука, яка має повністю "захоплювати" визначаємий іон і не "захоплювати" заважаючі мікро- і макрокомпоненти.

В якості *неорганічних колекторів* використовують: гідроксиди, сульфіді, фосфати тощо.

Органічні колектори діляться на три види:

1. Малорозчинні асоціати, які складаються з об'ємного органічного катіону і аніону;
2. Хелати;
3. Індиферентні органічні сполуки, які не містять комплексоутворюючих угруповань.

Крім того, існують *колектори змішаного типу*, наприклад, солі органічних кислот, оксалати металів тощо.)

Існують різні **види співосадження**:

I. *Внутрішнє співосадження.*

Розрізняють такі види:

- механічне захоплення осадом частини маточного розчину, який потрапляє у тріщини і порожнини, називають **інклюдзією**;

- співосадження, при якому іони домішок заміщують в вузлах кристалічної ґратки близькі за розмірами іони іншого елементу, утворюючи тверді розчини заміщення, називають **ізоморфізмом**;
- різновид співосадження, при якому відбувається захоплення домішок та молекул розчинника з розчину в кристал унаслідок недосконалої його будови, називається **оклюзією**;
- хімічна взаємодія осаду з співосаджуємим елементом.

II. *Зовнішнє співосадження* відбувається за рахунок адсорбційних процесів.

Розрізняють такі види:

- **сорбція** – це процес поглинання речовин твердими речовинами або розчинами;
- **адсорбція** – це поглинання речовин поверхнею твердого тіла;
- **абсорбція** – це поглинання речовин всім об'ємом твердого тіла або розчину.

Константа (добуток) розчинності

Для реакції в загальному вигляді:



Термодинамічний вираз закону діючих мас (ЗДМ) має вигляд:

$$K_s^T = a_M^m \cdot a_A^n.$$

Отже, добуток концентрацій (активностей) іонів в насиченому розчині малорозчинного електроліту при постійній температурі і тиску є величина постійна. Цю величину називають **добутком розчинності** і позначають **ДР**.

$$ДР_{M_m A_n}^c = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n.$$

Зазначене рівняння справедливе тільки за певних умов, а саме тоді, коли концентрація насиченого розчину електроліту не перевищує 10^{-4} моль/л. В інших випадках необхідно користуватися величиною K_s^T , яка пов'язана з $ДР^T$ співвідношенням:

$$ДР_{M_m A_n}^c = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = \frac{a_M^m \cdot a_A^n}{f_M^m \cdot f_A^n} = \frac{K_s^T}{f_M^m \cdot f_A^n},$$

де f – коефіцієнт активності катіона і аніона.

З рівняння розрахунку ДР видно:

1. Зі збільшенням концентрації одного з іонів в розчині зменшується концентрація іншого іону, оскільки при додаванні до розчину реактиву, в якому міститься однойменний з осадом іон, розчинність осаду зменшується.
2. Якщо добуток концентрацій іонів в розчині не дорівнює ДР, то осад повинен або розчинитися ($ДР > [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$), або утворитися ($ДР < [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$). Тому для розчинення осаду потрібно зменшити концентрацію одного з іонів осаду, наприклад, за допомогою побічних реакцій.

Розчинність речовини – це кількість розчиненої речовини в даному об'ємі розчину.

Розчинність (S , моль/л) пов'язана із $ДР_{M_m A_n}^c$ співвідношенням:

$$S_{M_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{M_m A_n}^c}{m^m \cdot n^n}}.$$

У реальних умовах на рівновагу гетерогенної системи впливають електростатичні і хімічні взаємодії. У присутності сторонніх іонів, які створюють навколо осаду іонну атмосферу, але не вступають з ним в хімічні реакції, а також при досить великих концентраціях однойменних іонів, розчинність осаду збільшується ($\mu \neq 0$). Збільшення розчинності осаду в присутності сторонніх іонів називається **сольовим ефектом**.

При $\mu > 0$ розчинність розраховують за формулою:

$$S_{M_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{M_m A_n}^T}{m^m \cdot n^n \cdot f_M^m \cdot f_A^n}}.$$

Підбираючи умови осадження, потрібно мати на увазі, що *на рівновагу процесу розчинення*, а також і на розчинність осаду

впливають температура, іонна сила, надлишок осаджувача і конкуруючі реакції іонів осаду, зокрема, утворення гідроксокомплексів катіона M^{n+} і протонування аніона A^{m-} .

У практиці хімічного аналізу при визначенні потрібних компонентів часто виникає необхідність усунення заважаючого впливу супутніх компонентів. Для цієї мети використовують два способи: маскування і методи розділення і концентрації (див. Розділ 5).

Маскування – це гальмування або повне пригнічення хімічної реакції в присутності речовин, здатних змінити її напрямок або швидкість. При цьому не відбувається утворення нової фази.

Розрізняють два **види маскування**:

1. *Термодинамічне* (рівноважне) – створюють умови, при яких умовна константа реакції знижується до такого ступеня, що реакція йде незначно.
2. *Кінетичне* – засновано на збільшенні різниці між швидкостями реакції замаскованої і визначаємої речовин з одним з тим же реагентом.

Виділяють наступні **групи маскуючих речовин**:

1. Речовини, що утворюють із заважаючими речовинами більш стійкі сполуки, ніж з визначаємыми.
2. Речовини, що запобігають кислотно-основній реакції з утворенням малорозчинних гідроксидів.
3. Речовини, що змінюють ступінь окиснення заважаючого іона.
4. Речовини, що осаджують заважаючі іони, але осад при цьому можна не відокремлювати.
5. Речовини зі специфічною дією.

Для оцінки ефективності маскування використовують **індекс маскування** – це логарифм відношення загальної концентрації заважаючого іона до концентрації речовини, що залишилась незв'язаною.

У хімічному аналізі використовують наступні маскуючі *речовини*:

- комплексо́ни;
- оксикислоти (винна, лимонна, малонова, саліцилова);
- поліфосфати (натрій піро-і триполіфосфат);
- поліаміни;
- гліцерин;
- тіосечовина;
- галогенід-, ціанід-, тіосульфат-іони;
- амоніак та ін.

Процедура переведення замаскованої речовини в форму, здатну вступати в реакції, зазвичай характерні саме цьому іону, називається **демаскування**.

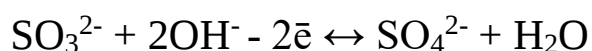
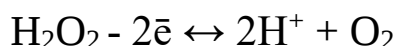
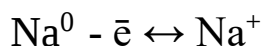
Реакції осадження використовуються для розділення і виявлення катіонів та аніонів, а також в кількісному аналізі (гравіметрія, осаджувальне титрування тощо).

3. 2. РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Багато методів хімічного аналізу засновані на використанні окисно-відновних реакцій (ОВР).

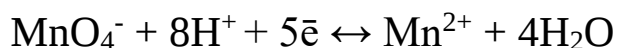
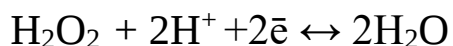
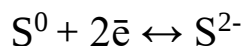
Окисно-відновні реакції – це реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних частинок (атомів, молекул та іонів) до інших, що призводить до зміни ступенів окиснення елементів.

Окиснення – це процес, при якому відбувається віддача електронів атомом, молекулою або іоном.



В якості *окисників в аналітичній хімії* найчастіше застосовують: Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , HNO_3 тощо.

Відновлення – це процес, при якому відбувається приєднання електронів атомом, молекулою або іоном.



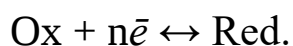
Як відновники в аналітичній хімії найчастіше застосовують: H_2O_2 , $SnCl_2$, H_2S , H_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$.

Сполуки, в яких даний елемент знаходиться в максимальному ступені окиснення, можуть проявляти тільки властивості окисників. Якщо в сполуці елемент знаходиться в нижчому ступені окиснення, така сполука може бути тільки відновником. Сполуки, які містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть проявляти як окисні, так і відновні властивості, в залежності від умов проведення реакції.

Типи окисно-відновних реакцій

1. *Міжмолекулярні ОВР* (елементи, що змінюють ступінь окиснення, знаходяться в складі різних молекул).
2. *Внутрішньомолекулярні ОВР* (елементи, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї молекули).
3. *Реакції диспропорціонування* (самоокиснення-самовідновлення) (атоми одного і того ж елемента по-різному змінюють ступінь окиснення).

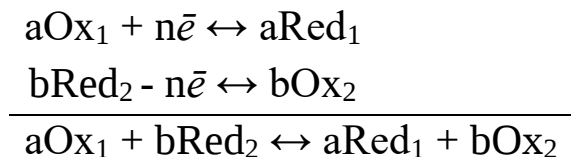
У розчині, який містить окиснену (Ox) та відновлену (Red) форми деякого компонента, існує рівновага:



Форми Ox і Red становлять *редокс-пару*.

Окисно-відновна реакція може відбуватися тільки при взаємодії окисника (окисненої форми) однієї супряженої редокс-пари з відновником (відновленою формою) іншої супряженої редокс-пари.

У загальному вигляді редокс-реакція складається з двох півреакцій:



Таким чином, кожну окисно-відновну реакцію можна представити як суму двох півреакцій, одна з яких відображає перетворення окисника, а інша – відновника.

Окисно-відновний потенціал

Процес передачі електронів має цілком певний фізичний зміст.

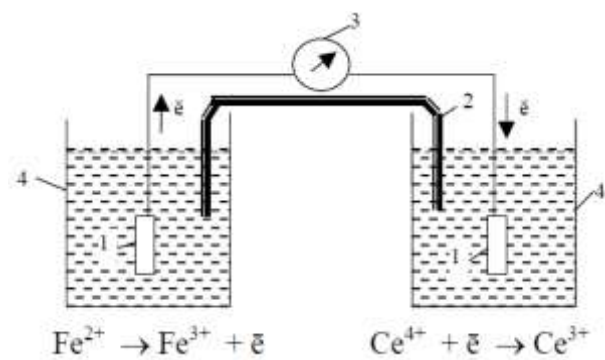


Рис. 3. 1. Схема гальванічного елемента: 1 – платинові електроди; 2 – електролітичний ключ (трубка, заповнена розчином KCl); 3 – потенціометр; 4 – стакан.

Якщо компоненти кожної півреакції помістити в різні посудини, розчини яких поєднані сольовим містком (трубка, заповнена гелем агар-агару, просоченим насиченим розчином KCl), помістити в кожен з посудів інертні електроди (платиновий дріт) і замкнути їх на гальванометр (рис. 3. 1), тоді останній покаже наявність електричного струму.

Такий пристрій називають *гальванічним елементом*, а кожний з посудів з розчином і платиновим дротом – *напівелементом*.

При проходженні реакції в гальванічному елементі хімічна енергія перетворюється в електричну. Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента являє собою різницю потенціалів двох електродів ($\text{ЕРС} = E_{\text{ox}}^0 - E_{\text{Red}}^0$) і характеризує здатність електронів відновника переходити до окисника.

Порівнюючи електродні потенціали різних пар Ox / Red, можна зробити висновки про можливість протікання окисно-відновних

реакцій. Якщо електрорушійна сила $E_{PC} > 0$, то реакція йде в прямому напрямку і навпаки, якщо $E_{PC} < 0$, то реакція не проходить.

В процесі передачі електронів бере участь занурений в розчин металевий електрод. На електроді виникає потенціал, який відображає здатність системи приймати або віддавати електрони. Цей потенціал, який вимірюється щодо стандартного електрода порівняння (водневий електрод), називається **електродним потенціалом** або **потенціалом системи** (E). При $E > 0$ в системі переважають окисні властивості (рівновага зміщена праворуч), при $E < 0$ переважають відновні властивості (рівновага зміщена ліворуч).

Потенціал системи залежить від складу розчину, температури, природи речовин і обчислюється за рівнянням Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n_e \cdot F} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

де a_{Ox} і a_{Red} – активності окисненої і відновленої форм;

n_e – кількість електронів в напівреакції;

E° – стандартний потенціал (він дорівнює потенціалу системи, в якій активності відновленої і окисненої форм рівні 1), В;

R – універсальна газова постійна ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

T – абсолютна температура, градуси за Кельвінім;

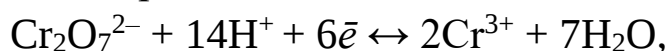
F – постійна Фарадея (96500 Кл/моль).

Враховуючи числові значення констант, а також температуру $298 \text{ }^{\circ}\text{K}$ і перехід від натуральних логарифмів до десяткових, отримуємо рівняння Нернста у вигляді:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n_e} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

Вираз під знаком логарифма має такий же вигляд, як вираз закону діючих мас для півреакції в стандартному вигляді (приєднання електронів).

Наприклад, для півреакції:



рівняння Нернста має вигляд:

$$E = E^{\circ} - \frac{2,303 RT}{6F} \lg \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}^2}{a_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot a_{\text{H}^+}^{14}}.$$

При записі рівняння Нернста, як і під час запису рівнянь закону діючих мас, активності конденсованої фази і розчинника вважаються постійними величинами, і входять в значення E° .

Константа рівноваги окисно-відновної реакції

У багатьох випадках необхідно знати не тільки напрямок окисно-відновної реакції, але і наскільки повно вона протікає. Так, в кількісному аналізі використовують ті реакції, які практично протікають на 100 % (або наближаються до цього). Ступінь протікання реакції визначається константою рівноваги.

Якщо рівняння окисно-відновної реакції представити в загальному вигляді схемою:



то константа її рівноваги (K) буде мати вигляд:

$$K = \frac{a_{\text{Red}_1}^a \cdot a_{\text{Ox}_2}^b}{a_{\text{Ox}_1}^a \cdot a_{\text{Red}_2}^b}.$$

Використовуючи рівняння Нернста для окисно-відновних пар, що беруть участь в реакції, можна показати, що при 25 °С:

$$\lg K = \frac{(E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ}) \cdot n}{0,059},$$

де n – кількість електронів (найменше спільне кратне).

Якщо $\lg K > 0$; $K > 1$, то реакція йде в прямому напрямку.

Якщо $\lg K < 0$; $K < 1$, то реакція піде в зворотному напрямку.

Якщо $K > 10^8$, це свідчить, що реакція практично незворотна.

З останнього рівняння випливає, що чим більше різниця потенціалів ($E_{\text{Ox}}^{\circ} - E_{\text{Red}}^{\circ}$), тим більше константа рівноваги і тим повніше буде протікати реакція зліва направо.

На швидкість протікання реакції впливають такі чинники:

- механізм реакції;
- концентрація реагентів;
- температура розчину;
- наявність каталізаторів або інгібіторів.

Швидкість реакції зростає при збільшенні концентрації реагентів, а також при підвищенні температури. Зазвичай збільшення температури на 10 °C призводить до прискорення реакції в 2-4 рази.

Застосування окисно-відновних реакцій в аналітичній хімії

Окисно-відновні реакції широко використовуються в якісному і кількісному аналізі.

У якісному аналізі окисно-відновні реакції використовуються для:

- переведення сполук з нижчих ступенів окиснення до вищих і навпаки;
- переведення малорозчинних сполук в розчин;
- виявлення іонів;
- видалення іонів.

3. 3. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Комплексними називають складні молекулярні або іонні сполуки, які утворюються шляхом приєднання до атому або іону металу (неметалу) нейтральних молекул або інших іонів.

До складу комплексної сполуки входять: центральний атом або іон, який називається "комплексоутворювач" і молекули або іони, які утримуються комплексоутворювачем і називаються "лігандами" або адендами.

Ліганди — донори електронів, які утворюють з комплексоутворювачем ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним

механізмом. Ліганди характеризуються *дентатністю*, тобто здатністю утворювати координаційні зв'язки.

Дентатність ("координаційна ємність") кожного ліганда дорівнює числу координаційних зв'язків, які він утворює з іоном-комплексоутворювачем. Розрізняють такі види лігандів: *монодентатні* (утворюють з іоном-комплексоутворювачем один зв'язок) і *полідентатні* (утворюють з іоном-комплексоутворювачем два і більше зв'язків).

Наприклад, *монодентатними лігандами* є іони Cl^- , F^- , CN^- , OH^- і молекули NH_3 , H_2O , CO тощо.

До *бідентатних лігандів* відноситься, наприклад, молекула $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Комплекси з полідентатними лігандами називають *хелатними*.

Число адендів (іонів, молекул), безпосередньо поєднаних у внутрішній сфері з комплексоутворювачем називається **координаційним числом**. Комплексоутворювач і ліганди утворюють *внутрішню сферу*. А протиіони комплексу (якщо вони є) – *зовнішню сферу*. Заряд комплексу дорівнює алгебраїчній сумі зарядів простих іонів, які його складають. Число адендів у різних комплексоутворювачів різне і залежить як від природи комплексоутворювача і аденда, так і від умов утворення комплексної сполуки.

Найбільш характерними координаційними числами у більшості комплексоутворювачів є:

Іон	Характерне координаційне число
Ag^+ , Au^+ , Cu^+	2
Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	4
Cr^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}	4-6
Sn^{4+}	6

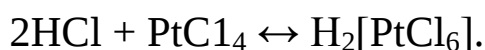
Класифікація комплексів

За зарядом внутрішньої сфери комплексу розрізняють наступні типи комплексів:

- *катіонні* – мають позитивно заряджену внутрішню сферу, утворюються в результаті координації навколо позитивно зарядженого іона - комплексоутворювача лігандів - нейтральних молекул (H_2O , NH_3 тощо), наприклад, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.
- *аніонні* – мають негативно заряджену внутрішню сферу, утворюються в результаті координації навколо позитивно зарядженого іона - комплексоутворювача лігандів - аніонів, сумарний негативний заряд яких перевищує позитивний заряд іона комплексоутворювача, наприклад, $\text{K}_2[\text{BeF}_4]$.
- *нейтральні* – мають незаряджену внутрішню сферу, утворюються в результаті координації навколо позитивно зарядженого іона - комплексоутворювача лігандів - нейтральних молекул і аніонів, сумарний негативний заряд яких дорівнює позитивному заряду іона комплексоутворювача або внаслідок координації навколо нейтрального комплексоутворювача нейтральних лігандів, наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Нейтральні комплекси є комплексними сполуками без зовнішньої сфери.

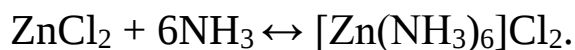
За типом утворення комплексні сполуки розрізняють три основні групи:

1. Утворені за *типом приєднання*, наприклад:



До цієї групи належать галогено-, ціано-, родано-, нітро-, кисневмісні комплексні сполуки.

2. Утворені за *типом впровадження*, наприклад:



До цієї групи належать амоніакати і аквакомплекси.

3. *Внутрішньоконкомплексні сполуки*, що утворюються при взаємодії деяких органічних сполук з катіонами нікелю, кобальту, феруму, купруму, меркурію, плумбуму, кадмію тощо.

Центральний іон - комплексоутворювач внутрішньоконкомплексної сполуки поєднаний з органічним лігандом силами як головної (іонний зв'язок), так і побічної валентності елементу (донорно - акцепторний

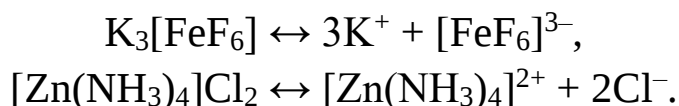
зв'язок). Типовою внутрішньокмплексною сполукою є диметилгліоксімат нікелю – відома сполука Ni^{2+} з диметилгліоксімом (реактив Л. О. Чугаєва), яка має яскраве рожево-червоне забарвлення. У внутрішньокмплексній солі центральний атом (кмплексоутворювач) поєднаний з органічним лігандом двома головними і двома побічними валентностями.

Рівноваги в розчинах кмплексних сполук.
Константи нестійкості кмплексів

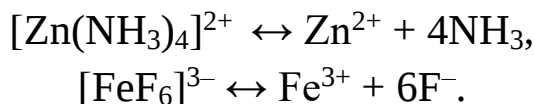
У розчинах кмплексних сполук існує система динамічних рівноваг, що залежать від характеру розчиненої речовини і природи розчинника.

Розчинам кмплексних сполук, що відносяться до електролітів, властиві динамічні іонні рівноваги, характерні для електролітів, тобто кмплексні сполуки в розчинах здатні до первинної електролітичної дисоціації.

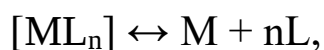
У водних розчинах кмплексні сполуки дисоціюють на прості і кмплексні іони практично повністю:



Подальша дисоціація кмплексного іону відбувається в незначній мірі:



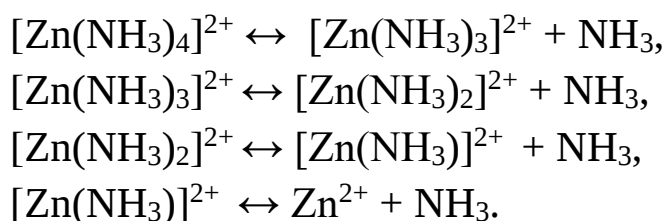
Їх дисоціація проходить за законом діючих мас і кількісно оцінюється **константою нестійкості ($K_{\text{нест}}$)**, або її зворотною величиною – **константою стійкості ($\beta = 1 / K_{\text{нест}}$)**. В аналітичній хімії часто використовують константу рівноваги реакції дисоціації або розпаду кмплексних іонів – константу нестійкості кмплексу $K_{\text{нест}}$.



$$K_{\text{нест}} = \frac{[M] \cdot [L]^n}{[ML_n]}.$$

$K_{\text{нест}}$ залежить від природи комплексу і температури. Чим менше величина константи нестійкості, тим більш стійким є комплекс. Знаючи величину константи нестійкості даного комплексного іона, можна обчислити концентрацію комплексоутворювача і ліганда. Числові значення констант нестійкості деяких комплексних іонів наводяться в довідниках.

Дисоціація комплексних іонів відбувається поступово (ступінчасто):



Кожне рівняння дисоціації описує своя константа нестійкості (ступінчаста константа нестійкості). Загальна константа нестійкості дорівнює добутку ступінчастих констант.

З рівнянь констант нестійкості комплексів можна зробити наступні практичні висновки:

1. Електролітична дисоціація комплексного іона зменшується при додаванні надлишку комплексоутворюючого агента, що сприяє утворенню комплексної сполуки з даним іоном.
2. Посилення електролітичної дисоціації комплексу можна досягти при зменшенні концентрації реагенту, який утворює комплексну сполуку з даним іоном.

Методи розкладання і утворення комплексів,
які використовуються в аналітичній хімії

Комплексоутворюючу здатність центрального іона можна *послабити* або звести до мінімуму шляхом зменшення його заряду, відновленням або окисненням.

Посилити дисоціацію комплексної сполуки можна зменшенням концентрації іонів або молекул, що оточують центральний іон.

Цього досягають різними прийомами в залежності від характеру іонів і їх властивостей: розведенням розчину комплексної сполуки, нагріванням, зміною рН розчину, окисненням, відновленням тощо.

Застосування реакцій комплексоутворення в хімічному аналізі

1. *Використання комплексних сполук для осадження малорозчинних осадів.* Багато комплексних іонів відрізняються високою стійкістю і мають характерне забарвлення. Ці властивості широко використовують в якісному і кількісному аналізі.
2. *Використання комплексоутворення для маскуваня іонів.* Метод комплексоутворення широко застосовують для маскуваня іонів, які заважають ходу аналізу. Наприклад, катіони Fe^{3+} маскують додаванням в аналізований розчин ортофосфатної кислоти, амоній фториду, натрій оксалату або тартрату, з якими ферум утворює відповідні стійкі комплексні іони.
3. *Використання комплексоутворення для розчинення малорозчинних речовин.* Часто комплексоутворення використовується в хімічному аналізі для розчинення осадів, нерозчинних у воді, кислотах і лугах. Даний метод застосовується в тих випадках, коли необхідно змінити кислотно-основні властивості або окисно-відновні властивості сполук.

Використання органічних реагентів в аналітичній хімії

Суттєве значення в хімічному аналізі мають комплексні сполуки з органічними лігандами.

Реагент – це сполука, яку використовують для якісного виявлення і кількісного визначення іонів.

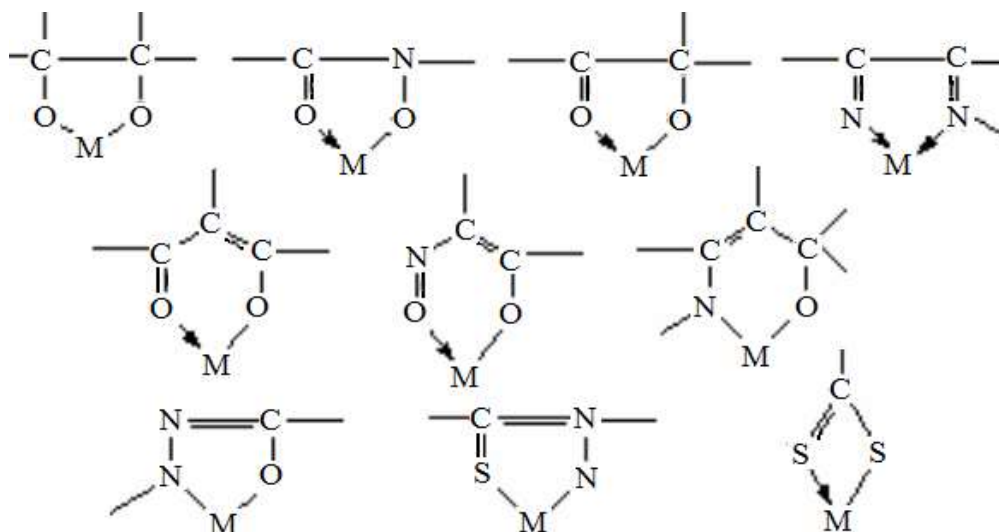
Органічні реагенти – це органічні сполуки, які в результаті хімічної взаємодії дозволяють виявити або кількісно визначити іони або сполуки внаслідок утворення продуктів з різними аналітичними властивостями.

Найчисленнішими серед аналітичних реакцій за участю органічних реагентів є реакції, засновані на утворенні комплексних сполук (хелатів і іонних асоціатів). Так, органічна сполука може бути аналітичним реагентом тоді, коли в її склад входять солеутворюючі групи, в яких гідроген може заміщуватися на метал ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $\equiv\text{C}-\text{SH}$), і комплексоутворюючі групи, в яких виникають координаційні зв'язки з металом ($=\text{N}-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $=\text{C}=\text{S}$).

У цих випадках молекули реагенту приєднуються до центрального іону металу не одним, а декількома зв'язками, створюючи клешнеподібну конфігурацію, тому такі комплекси називають **хелати** (у перекладі з грецької мови це означає «клешня»), тобто це комплекси, які утворені за участю полідентатних лігандів та містять у своїй структурі цикли. Хелати утворюються завдяки координаційним та іонним зв'язкам. Серед хелатних комплексів виділяють підклас **внутрішньоконкомплексних сполук**, при утворенні яких виділяються іони гідрогену. Утворення циклів збільшує стійкість комплексів ("*хелатний ефект*"). Згідно з **правилом Чугаєва** найбільш стійкі ті комплекси, в будові яких є п'яти- і шестичленні цикли.

Органічні реагенти, здатні до утворення хелатних комплексів, містять функціонально-аналітичні угруповання (**ФАУ**). Найчастіше зустрічаються ФАУ в комплексах іонів металів з органічними реагентами, що здатні утворювати чотирьох, п'яти і шестичленні хелатні цикли.

Приклади хелатних циклів наведені нижче:



Однак, для утворення циклу, ФАУ повинно бути розташоване тільки в орто-положенні. При розташуванні в органічному реагенті ФАУ в мета- або пара-положенні хелати не утворюються.

Угрупування атомів, які змінюють аналітичні властивості продукту реакції (інтенсивність забарвлення утворюємого комплексу, розчинність органічного реагенту, чутливість реакції тощо) називаються **аналітично активними угрупуваннями (ААУ)**.

Властивості комплексних сполук (стійкість, інтенсивність забарвлення, малу розчинність, летючість тощо) широко використовують для отримання інформації про якісний та кількісний склад проби, що лежить в основі багатьох хімічних і фізичних методів аналізу. Деякі комплексні сполуки металів з білками є біологічними каталізаторами-ферментами. До комплексних сполук також відносяться гемоглобін, хлорофіл, вітамін В₁₂ тощо.

До переваг органічних реагентів відносять те, що вони вибіркові; високочутливі; утворюють малорозчинні комплексні сполуки та сполуки,

- здатні екстрагуватися органічними розчинниками.

Органічні реагенти застосовуються для:

- виявлення неорганічних іонів і органічних сполук;
- маскування з метою підвищення вибіркової реакцій;
- розділення і концентрування;

- титриметричного визначення – фіксування кінцевої точки титрування (індикатори), а також використання в якості титрантів (комплексони);
- гравіметричного визначення (осаджувачі);
- фотометричного і спектрофотометричного визначення неорганічних іонів і органічних сполук.

РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ ЗА ТЕМОЮ «ТИПИ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ»

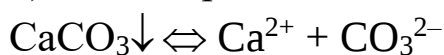
Приклад 1

Якою буде розчинність осаду CaCO_3 :

- 1) у воді;
- 2) в розчині з молярною концентрацією KNO_3 0,1 моль/л;
- 3) при рН 5;
- 4) у присутності 0,01 М розчину CaCl_2 ?

Розв'язання:

1) Реакція розчинення осаду:



$$DР = 4,8 \cdot 10^{-9}$$

$$DР = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S; [\text{CO}_3^{2-}] = S$$

$$DР = S^2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{DР} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

2) Значення добутку розчинності в цьому рівнянні залежить від іонної сили розчину. При розчиненні осаду в розчині KNO_3 на коефіцієнти активності іонів Ca^{2+} і CO_3^{2-} впливає іонна сила, яка дорівнює:

$$\mu = 1/2(0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2) = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Обчислити коефіцієнти активності іонів осаду можна за формулою:

$$-\lg f_i = 0,512 z_i^2 \sqrt{\mu}$$

або по таблиці для двозарядних іонів:

$$f_{\text{Ca}^{2+}} = f_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,33$$

$$K_s^T = a_M^m \cdot a_A^n = f \text{Ca}^{2+} \cdot f \text{CO}_3^{2-} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

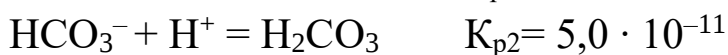
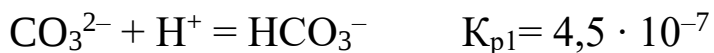
$$K_s^T = f \text{Ca}^{2+} \cdot f \text{CO}_3^{2-} \cdot S^2$$

Звідси в розчині KNO_3 розчинність осаду:

$$S = \sqrt{DР / f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}}} = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9} / (0,33)^2} = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Розчинність CaCO_3 в присутності електроліту збільшилася в три рази.

3) Припустимо, що $\mu = 0$. Тоді $f = 1$. Разом з головною реакцією, проходить побічна реакція взаємодії іонів CO_3^{2-} з іонами водню, які присутні в розчині при рН 5.



$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \quad [\text{H}^+] = 10^{-5}$$

$$\alpha = [\text{CO}_3^{2-}] / C_{\text{заг}} = K_{p1} \cdot K_{p2} / [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{p1} + K_{p1} \cdot K_{p2} = 2,25 \cdot 10^{-9}.$$

$$S = \sqrt{\text{ДР}} / \alpha (\text{Ca}^{2+}) \cdot \alpha (\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{4,8 \cdot 10^{-9}} / 2,25 \cdot 10^{-9} = 1,5 \text{ моль/л.}$$

4) Припустимо, що $\mu = 0$. Тоді $f = 1$.

Позначимо розчинність через S . Тоді в розчині буде по S молей Ca^{2+} і CO_3^{2-} . Однак іони Ca^{2+} утворюються також в результаті дисоціації CaCl_2 . Тоді $[\text{Ca}^{2+}] = S + 0,01$ моль/л.

$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot (S + 0,01) = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Оскільки розчинність CaCO_3 дуже мала, величиною S в порівнянні з 0,01 можна знехтувати, тоді $[\text{Ca}^{2+}] = 0,01$ моль/л.

$$\text{ДР} = S \cdot 0,01, \text{ тоді } S = \text{ДР} / [\text{Ca}^{2+}] = 4,8 \cdot 10^{-9} / 0,01 = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

У присутності однойменних іонів розчинність осаду зменшилася.

Приклад 2

Добуток розчинності $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дорівнює $2 \cdot 10^{-29}$. Обчислити розчинність солі в г/л і концентрацію кожного з іонів в насиченому розчині.

Розв'язання:



Якщо молярна концентрація розчину $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ дорівнює x , то концентрація іонів:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x$$

$$\text{ДР} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3x)^3 \cdot (2x)^2 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$108x^5 = 2 \cdot 10^{-29}$$

$$x = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Щоб обчислити концентрацію в насиченому розчині в г/л, необхідно розчинність в моль/л помножити на молярну масу $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

$$S = 1,77 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л} \cdot 310,18 = 5,49 \cdot 10^{-5} \text{ г/л};$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3x = 3 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 40 = 2,12 \cdot 10^{-5} \text{ г/л};$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2x = 2 \cdot 1,77 \cdot 10^{-7} \cdot 95 = 3,36 \cdot 10^{-5} \text{ г/л}.$$

Приклад 3

Чи випаде осад при змішуванні 5 мл 0,02 н розчину BaCl_2 з 5 мл 0,1 н розчину Na_2CO_3 ($\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$)?

Розв'язання:

Оскільки концентрація вихідних розчинів виражена через нормальність, потрібно обчислити молярні концентрації розчинів 0,02 н розчин BaCl_2 відповідає 0,01 М розчину; 0,1 н розчин Na_2CO_3 – 0,05 М.

Після змішування розчинів, концентрації іонів будуть розраховуватися за формулою:

$$[C] = \frac{C_1 V_1}{V_{\text{заг}}},$$

де C і C_1 – концентрації, моль/л; V_1 – об'єм, мл; $V_{\text{заг}} = 10$ мл.

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{0,01 \cdot 5}{10} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{0,05 \cdot 5}{10} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} = 1,35 \cdot 10^{-4}$$

Так як $\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-9}$, то $1,35 \cdot 10^{-4} > 5,1 \cdot 10^{-9}$, отже осад випаде.

Приклад 4

До розчину з молярними концентраціями Ag^+ $5 \cdot 10^{-3}$ М і Pb^{2+} $2,5 \cdot 10^{-3}$ М додають розчин з молярною концентрацією HCl 3 М. Який осад випаде першим? Якою буде концентрація іона, який осаджується першим на початку утворення другого осаду?

Розв'язання:

Згідно з ЗДМ, для осадів AgCl і PbCl_2 можемо записати:

$$[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = 10^{-9,74}$$

$$[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 10^{-4,87}$$

Для виключення загального множника – рівноважної концентрації Cl^- – перше рівняння потрібно звести в квадрат і кожен його член розділити на друге рівняння:

$$\frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{(10^{-9,74})^2}{10^{-4,87}} = 10^{-14,61}$$

Обчислимо відношення початкових концентрацій:

$$\frac{(\text{c}(\text{Ag}^+))^2}{\text{c}(\text{Pb}^{2+})} = \frac{(5 \cdot 10^{-3})^2}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 1 \cdot 10^{-2}$$

Так як $\frac{(\text{c}(\text{Ag}^+))^2}{\text{c}(\text{Pb}^{2+})} > 10^{-14,61}$, першим випадіє осад AgCl .

Рівноважна концентрація Ag^+ на початку утворення осаду PbCl_2 дорівнює:

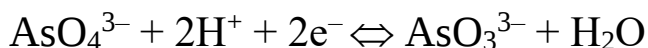
$$[\text{Ag}^+]^2 = \text{c}(\text{Pb}^{2+}) \cdot 10^{-14,61} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-14,61} = 6,1 \cdot 10^{-18}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ М}$$

Приклад 5

Розрахувати формальний потенціал системи $\text{AsO}_4^{3-} / \text{AsO}_3^{3-}$ при рН 8 ($E^\circ(\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}) = 0,57 \text{ В}$).

Розв'язання:



Відповідно до рівняння Нернста:

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = E^\circ_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{AsO}_4^{3-}][\text{H}^+]^2}{[\text{AsO}_3^{3-}]}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 8; \quad [\text{H}^+] = 10^{-8}$$

$$E_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}} = 0,57 - 0,46 = 0,11 \text{ В.}$$

Приклад 6

Визначте напрям протікання ОВР між двома редокс-парами
 $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,47 \text{ В}$ і $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ В}$.

Розв'язання:

Якщо $EPC = E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}} > 0$, то реакція йде в прямому напрямку. Якщо порівняти E° для двох редокс-пар, то побачимо, що окисником повинен бути Cu^{2+} , а відновником Fe.

$$EPC = E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}} = 0,34 - (-0,47) = 0,81 \text{ В} > 0.$$

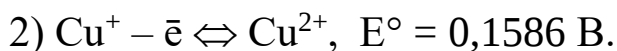
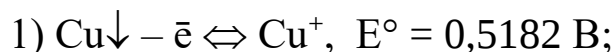
Отже йде реакція $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$.

Приклад 7

Для розчинення металів і сплавів застосовують розчини HCl, HNO₃, H₂SO₄ або NaOH. Які розчинники можна застосувати для розчинення сплавів на основі міді? Можливість розчинення підтвердити обчисленнями.

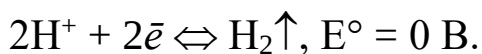
Розв'язання:

Мідь розчиняється внаслідок окиснення:



Розглянемо півреакції, які обумовлюють розчинення в різних розчинниках.

В розчині HCl:



Окиснення міді не відбудеться, оскільки:

$$E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{CuCl}\downarrow/\text{Cu}^0} = 0 - 0,137, EPC < 0$$

У концентрованій H₂SO₄:



Окиснення міді теж не відбувається, оскільки:

$$E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2} < E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}\downarrow}. EPC < 0$$

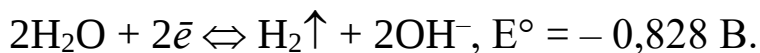
У концентрованій HNO_3 :



Окиснення міді відбудеться, оскільки:

$$E^\circ_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2} > E^\circ_{\text{Cu}^+/\text{Cu}\downarrow}. \text{ЕРС} = 0,80 - 0,152 > 0.$$

В розчині NaOH :



Окиснення міді не відбудеться, оскільки:

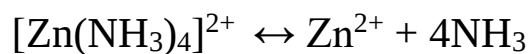
$$\text{ЕРС} = -0,828 - (-0,349) < 0.$$

Таким чином, сплави на основі міді потрібно розчиняти в HNO_3 .

Приклад 8

Визначити відсоток розпаду комплексу в 1 М розчині солі $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо $K_{\text{нест.}} = 2,6 \cdot 10^{-10}$.

Розв'язання:



$$\text{Тоді } K_{\text{нест.}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

якщо позначити $[\text{Zn}^{2+}] = x$, то

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = C_{\text{заг}} - [\text{Zn}^{2+}] = 1 - x,$$

$$[\text{NH}_3] = 4x.$$

$$\text{Тоді } K_{\text{нест.}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{1 - x}.$$

x значно менше 1, тому величиною x в знаменнику можна знехтувати, тоді:

$$256 \cdot x^5 = 2,6 \cdot 10^{-10}.$$

$$x = 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Отже, $4 \cdot 10^{-3} \cdot 100 = 0,4 \%$ комплексного іона $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ розкладеться в 1 М розчині.

Розділ 4. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

4. 1. ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Суть гравіметричного аналізу полягає в точному визначенні маси речовини, що виділяється в хімічно чистому вигляді або у вигляді речовини точно відомого складу. У гравіметричному аналізі розрізняють методи відгонки і методи осадження.

За **методом відгонки** компонент, який визначають, виділяють з проби і кількісно відганяють у вигляді летючої сполуки. При цьому можна визначати:

- 1) масу речовини, яку відганяють (наприклад, масу CO_2 в CaCO_3 , після поглинання CO_2 трубкою з NaOH) – *прямий метод відгонки*;
- 2) масу речовини, що залишиться після відгонки летючої сполуки (масу компонента знаходять по різниці між масами проби до і після відгонки) – *непрямий метод відгонки* (наприклад, визначення кристалізаційної води).

Гравіметричний **метод осадження** заснований на виділенні з системи певного елемента у вигляді важкорозчинних сполук точно відомого складу (*осаджувана форма*), яку після фільтрування, промивання, висушування або прожарювання зважують (*вагова, гравіметрична форма*).

Вимоги до осаджуваної і вагової форм

№	Осаджувана форма	Вагова форма
1.	Осад повинен бути практично нерозчинний ($\text{ДР} \leq 10^{-8}$).	Склад вагової форми повинен точно відповідати хімічній формулі.
2.	Осад повинен займати певний об'єм.	Вагова форма повинна бути хімічно стійкою, не реагувати з киснем, вуглекислим газом і водою.
3.	Осад повинен швидко фільтруватися, мало забруднюватися, тобто бути кристалічним.	Зручно, щоб вміст визначуваного елемента у ваговій формі був якомога менше, тому що при цьому менше помилка результату експерименту.

Основні етапи гравіметричного аналізу:

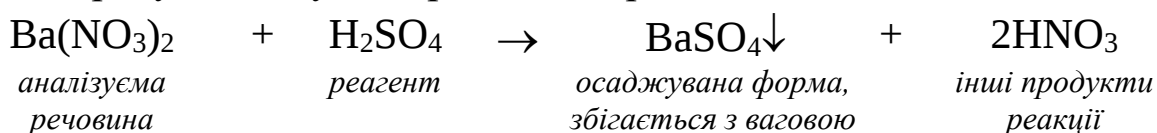
1. *Зважування:* маса наважки залежить від вмісту компонента, який визначається і структури осаду.

Залежність маси вагової форми від характеру осаду

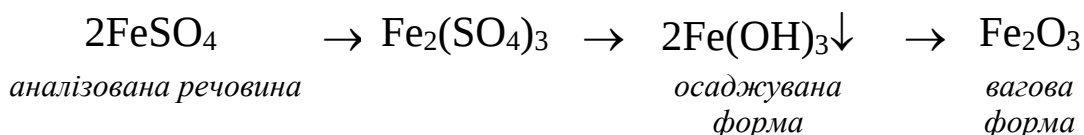
Структура осаду	Маса вагової форми, г
аморфний легкий	0,07...0,10
кристалічний легкий	0,10...0,30
кристалічний важкий	0,30...0,50

Враховуючи те, що осаджувана форма відрізняється за масою від вихідної наважки, необхідно розраховувати наважки аналізованої речовини.

Розрахунок ведуть за рівнянням реакції:



У разі, якщо склад осаджуваної і гравіметричної форми відрізняються, розрахунок ведуть за схемою перетворення, наприклад:



У разі виконання серії однотипних аналізів використовують **гравіметричний фактор (F)** – відношення молярної маси визначаємої речовини до молярної маси вагової форми (з урахуванням коефіцієнтів у рівнянні реакції або схемі перетворення):

$$F = \frac{2 \cdot M(\text{FeSO}_4)}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

За масою гравіметричної форми $m(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ можна обчислити масу аналізованої речовини:

• для аморфних осадів маса визначаємої речовини $m = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{W},$

• для кристалічних осадів
$$m = \frac{0,5 \cdot F \cdot 100}{W},$$

де m – маса наважки речовини, г; F – гравіметричний фактор;
 W – приблизний вміст визначаємої речовини, %.

Спочатку на технічних вагах зважують необхідну масу речовини з точністю $\pm 0,01$ г, яку потім уточнюють на аналітичних вагах (з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г).

2. *Розчинення наважки.*

3. *Осадження.*

Правильність і точність аналізу залежать від раціонального вибору осаджуваної форми, осаджувача, вагової форми і умов осадження (концентрації розчинів, кислотності, температури, іонного складу системи і т. д.). Всі зазначені фактори впливають на повноту осадження і чистоту осаду. В аналітичній практиці в залежності від природи речовин і умов осадження можна отримати кристалічні і аморфні осади. У гравіметрії перевагу віддають кристалічним осадом, тому що вони швидко фільтруються, мало забруднюються, добре промиваються і не утворюють колоїдних розчинів.

Кристалічні осади слід виділяти з розбавлених гарячих розчинів при перемішуванні. Кристалічні осади, як правило, залишають в рідині, яка залишається після виділення з розчину кристалів розчиненої речовини (матковому розчині) протягом $4 \div 24$ годин, аморфні – не відстоюють. Для деяких аморфних осадів виділення рекомендується проводити при високому перенасиченні (швидке зливання нагрітих концентрованих розчинів) з негайним наступним розведенням системи з осадом водою для зменшення адсорбції домішок.

4. *Фільтрування осаду.*

5. *Промивання осаду.*

6. *Переведення осаду в потрібну вагову форму* шляхом висушування в сушильній шафі ($t = 110^\circ\text{C} \div 120^\circ\text{C}$) або прожарювання у муфельній печі ($t \geq 800^\circ\text{C}$).

4. 2. ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

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

Розчини, концентрація яких відома з точністю до четвертого знаку після коми, називаються **стандартними**. Їх поділяють на **первинні** і **вторинні**.

Первинними стандартами називають розчини, які можна приготувати з наважки (взятої з точністю до четвертого знаку після коми) або з використанням фіксаналу, і які не змінюють свою концентрацію тривалий час.

Вихідні речовини для приготування *первинних стандартів* повинні відповідати наступним *вимогам*:

- відповідність складу речовини його хімічній формулі;
- розчини повинні бути стійкими, і концентрація таких розчинів не повинна змінюватися при зберіганні;
- вихідна речовина має повністю реагувати з робочим розчином відповідно до рівняння реакції;
- бажано, щоб вихідні речовини мали велику молярну масу еквівалента. У цьому випадку при приготуванні розчинів зважують достатньо велику наважку речовини, в результаті чого зменшується відносна похибка, яка обумовлена неточністю зважування.

Існує порівняно невелика кількість хімічних сполук, які повністю відповідають всім перерахованим вище вимогам. До них відносяться, наприклад, такі речовини, як натрій тетраборат, щавлева кислота, магній сульфат та деякі інші.

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

Вторинні стандарти (робочі розчини) – це розчини, які не відповідають хоча б одній з наведених вище умов. Їх готують приблизно, а потім встановлюють точну концентрацію, тобто стандартизують за відповідними первинними стандартами.

Частина розчину, яку відбирають мірної піпеткою, називається **аліквотна частина розчину або аліквота**.

Перед початком роботи бюретку і мірну піпетку ретельно миють дистильованою водою, а потім обполіскують робочим розчином титранту і наливають його в бюретку. У всіх випадках титрування проводять не менше трьох разів і при подібних результатах обчислюють середнє значення витраченого об'єму робочого розчину. За об'ємом і точною концентрацією робочого розчину розраховують концентрацію, кількість або масу речовини, яку визначають. Процес додавання робочого розчину по краплях до розчину речовини, яку визначають, називається **титруванням**.

Момент закінчення реакції називається **точкою стехіометричності (т. с.)**. При цьому дотримується рівність $C_{n1}V_1 = C_{n2}V_2$ (C_{n1} і C_{n2} – молярні концентрації еквівалента розчину для титранту і розчину визначуваної речовини, відповідно; V_1 і V_2 – об'єми розчину титранту і розчину визначуваної речовини, відповідно).

Титрування проводять до того моменту, поки від однієї краплі робочого розчину з бюретки відбудеться зміна кольору розчину, що аналізується, тобто буде досягнута **кінцева точка титрування**.

Кінцеву точку титрування можна встановлювати:

- 1) візуально – з введенням в розчин відповідного індикатора або без індикатора;
- 2) інструментально – за допомогою приладів.

Обрана хімічна реакція повинна відповідати наступним вимогам:

- можливість реєстрування аналітичного ефекту реакції;

- відсутність побічних реакцій;
- кількісна взаємодія між компонентами реакції;
- висока швидкість проходження реакції.

Залежно від типу хімічної реакції, яку використовують, методи титриметричного аналізу розподіляються на відповідні групи (табл. 4. 1).

Таблиця 4. 1

Характеристики титриметричних методів аналізу

Тип хімічної реакції і характеристичні величини	Назва метода		Стандарти	
			Вторинні	Первинні
Реакція нейтралізації (рН)	Метод нейтралізації (кисотно-основне титрування)	Ацидиметрія	HCl	Na ₂ B ₄ O ₇
		Алкаліметрія	NaOH	H ₂ C ₂ O ₄
Реакція окиснення – відновлення (Е)	Метод окиснення- відновлення	Перманганатометрія	KMnO ₄	H ₂ C ₂ O ₄
		Нітритометрія	NaNO ₂	C ₆ H ₇ NO ₃ S
		Йодометрія	Na ₂ S ₂ O ₃ , I ₂	K ₂ Cr ₂ O ₇
Реакція осадження (ДР)	Метод осаджувального титрування	Аргентометрія	AgNO ₃	NaCl
		Меркурометрія	Hg ₂ (NO ₃) ₂	NaCl
Реакція комплексоутворення (К _{ст.})	Метод комплексоутворення	Трилонометрія	Трилон Б	MgSO ₄

Кисотно-основне титрування

Суть методу виражається реакцією нейтралізації $H^+ + OH^- = H_2O$. Цим методом можна визначати кислоти (алкаліметрія), луги (ацидиметрія) і солі, що гідролізуються. У якості титрантів використовують сильні кислоти (ацидиметрія) і луги (алкаліметрія). Якщо реакція нейтралізації не супроводжується зміною забарвлення розчину, то для встановлення кінцевої точки титрування використовують індикатори. Кислотно-основними індикаторами можуть

бути органічні кислоти або основи, забарвлення яких змінюється при зміні рН розчину, тобто молекулярна та іонна форма органічної речовини мають різне забарвлення:



Кисотно-основні індикатори характеризуються:

- інтервалом переходу забарвлення індикатора – це інтервал рН розчину, в межах якого відбувається помітна для ока людини зміна забарвлення індикатора, визначається формулою: $\text{pH} = \text{pK}_{\text{Ind}} \pm 1$.
- показником титрування (рТ) – це те значення рН в межах інтервалу переходу забарвлення індикатора, при якому спостерігається різка зміна забарвлення індикатора $\text{pT} \approx \text{pK}_{\text{Ind}}$. Величина рТ індикатора визначає значення рН в кінці титрування.

Розрахунковий спосіб вибору індикатора:

- записують рівняння хімічної реакції, яке відображає процес титрування;
- вибирають речовину, яка обумовлює рН в точці стехіометричності (серед продуктів реакції);
- обирають необхідну формулу для розрахунку рН в точці стехіометричності і розраховують $\text{pH}_{\text{т.с.}}$;
- вибирають індикатор (табл. 4. 2), рТ якого близький до величини $\text{pH}_{\text{т.с.}}$ ($\text{pT} \approx \text{pH}_{\text{т.с.}}$).

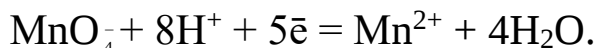
Таблиця 4. 2

Загальна характеристика кислотно-основних індикаторів

Назва індикатора	Колір		рТ	Інтервал переходу (рН)
	в кислому середовищі	в лужному середовищі		
Метилловий оранжевий	червоний	жовтий	4	3 – 5
Метилловий червоний	червоний	жовтий	5	4 – 6
Лакмус	червоний	синій	7	6 – 8
Фенолфталеїн	безбарвний	малиновий	9	8 – 10

Окисно-відновне титрування
Перманганатометрія

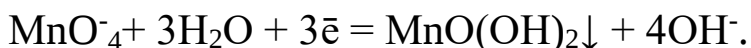
Метод перманганатометрії ґрунтується на реакціях окиснення відновників перманганат-іоном. Окиснення можна проводити в кислому, нейтральному або лужному середовищі. У сильноокислому розчині манган(VII) в складі KMnO_4 відновлюється до Mn^{2+} :



Молярна маса еквівалента перманганату калію дорівнює:

$$M\left(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,61 \text{ г.}$$

При окисненні в нейтральному або лужному середовищі манган(VII) відновлюється до мангану(IV), при цьому утворюється бурий осад $\text{MnO}(\text{OH})_2$:



Отже, величина молярної маси еквівалента перманганату калію дорівнює:

$$M\left(\frac{1}{3}\text{KMnO}_4\right) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3} = \frac{158,03}{3} = 52,68 \text{ г.}$$

Стандартний потенціал пари $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1,51 \text{ В}$ вище, чим $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2) = +0,59 \text{ В}$. Це означає, що окисна здатність перманганату в кислому середовищі значно вище, ніж в лужному.

Крім того, при титруванні в кислому середовищі утворюються майже безбарвні іони Mn^{2+} , а в лужному середовищі – темно-бурий осад, який заважає фіксуванню точки стехіометричності. Тому в титриметрії використовують KMnO_4 як окисник переважно в кислому середовищі. Індикатори не використовують, тому що точку стехіометричності можна зафіксувати за зміною забарвлення самого розчину калій перманганату.

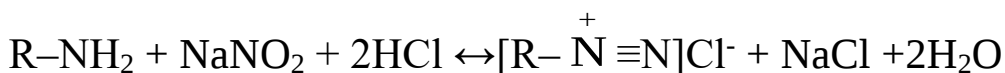
Більшість визначень проводять у присутності $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$. При наявності хлоридної кислоти (або хлоридів) можливо окиснення хлорид-іонів перманганатом. Для зменшення дії процесу окиснення хлорид-іонів додають солі Mn^{2+} . Нітратна кислота непридатна, оскільки також може викликати ряд побічних процесів.

Окисно-відновне титрування.

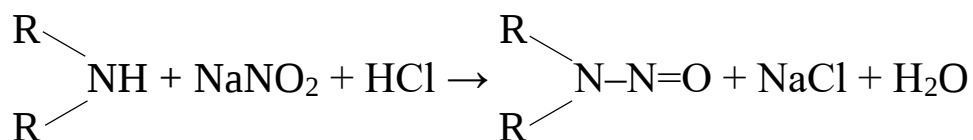
Нітриметрія

Метод нітриметрії заснований на реакціях окиснення-відновлення та реакціях, заснованих на діазотуючих властивостях нітритної кислоти.

Більшість нітриметричних визначень засновані на реакціях діазотування первинних ароматичних амінів:

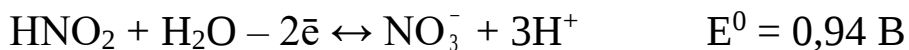


та нітרוзування вторинних амінів:

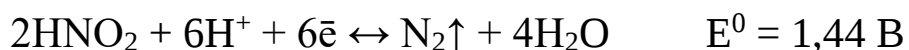


Крім того, нітрити лужних металів, в залежності від умов, можуть проявляти як окисні, так і відновні властивості.

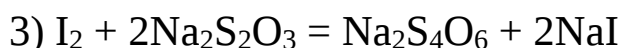
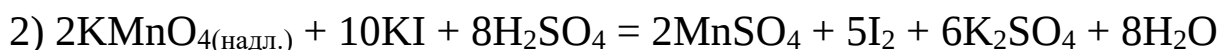
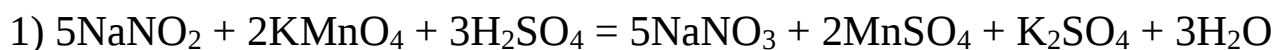
Так, H_2O_2 , KMnO_4 , активний хлор у хлорному вапні, церій(IV) та інші окисники окиснюють нітрит-іони до нітрат-іонів:



Відновники відновлюють NO_2^- до N_2 (N_2O):



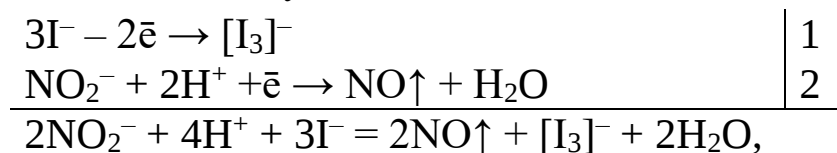
Титрант методу – 0,1 М розчин NaNO_2 – готують як вторинний стандартний розчин. Точну концентрацію натрію нітриту встановлюють за сульфаніловою кислотою, розчинами п-амінобензойної кислоти, гідразин-сульфату, калію перманганату (зворотне титрування):



У методі використовують зовнішні та внутрішні індикатори.

В якості внутрішніх редокс-індикаторів використовують дифеніламін, барвники, наприклад, тропеолін-00, сафраніл, як індивідуально, так і у суміші з метиленовим синім. Метиленовий синій виконує роль фону, на якому більш чітко можна зафіксувати зміну забарвлення індикатору.

В якості зовнішніх індикаторів використовують йодокрохмальний папір. При досягненні точки еквівалентності, коли у розчині ще не має вільного окисника, забарвлення йодокрохмального паперу не змінюється. Після точки еквівалентності, коли у розчині з'являється надлишкова кількість титранту, нітрит-іони окиснюють йодид-іони до вільного йоду:



дийод, що виділився, взаємодіє з крохмалем, йодокрохмальний папір забарвлюється в синій колір.

Метод нітритометрії використовується в аналізі багатьох фармацевтичних препаратів, які містять ароматичну аміногрупу: стрептоциду, новокаїну, норсульфазолу, левоміцетину, фолієвої кислоти, дикаїну, новокаїну.

Умови нітритометричного визначення похідних ароматичних амінів:

- з метою підвищення стійкості діазосполук титрування здебільшого виконують при **низьких (0-10 °С) температурах** у присутності подвійного надлишку хлороводневої кислоти;
- для прискорення реакції діазотування додають **каталізатор** – кристалічний KBr, **титрують повільно**, при **енергійному перемішуванні**, поблизу точки еквівалентності – зі швидкістю 1 крапля за 1 хвилину;
- перевагу надають **внутрішнім індикаторам**, які суттєво зменшують індикаторну помилку при визначенні точки еквівалентності.

Окисно-відновне титрування.

Йодометрія

Йодометричний метод базується на окисно-відновних процесах, пов'язаних з відновленням J_2 до J^- -іонів, та з окисненням J^- -іонів до J_2 : $J_2 + 2e^- = 2J^-$.

Стандартний потенціал пари $J_2/2J^-$ невеликий ($E^0 = +0,54 \text{ В}$), тобто йод є окисником середньої сили і, навпаки, іон J^- – значно сильніший відновник, ніж іони Mn^{+2} , Cr^{+3} .

Положення пари $J_2/2J^-$ майже в середині таблиці окисних потенціалів показує, що існує ряд відновників, що можуть окиснюватися вільним йодом (які мають значення $E^0 < +0,54 \text{ В}$). Звідси виникає можливість двоякого використання окисно-відновних властивостей пари $J_2/2J^-$ в титриметрії: для визначення відновників і для визначення окисників.

Оскільки потенціал пари $J_2/2J^-$ невеликий, багато йодометричних реакцій є зворотними і не доходять до кінця. Тому необхідно створювати умови, які допомагають реакції протікати до кінця.

Йод – речовина летка, тому титрують при кімнатній температурі. Йод погано розчиняється у воді ($1,18 \cdot 10^{-3}$ моль/л при 25°C), але добре розчиняється у йодиді калію:

$J_2 + J^- = J_3^-$, тобто реально застосованою на практиці окисно-відновною парою є: $J_3^- + 2e^- = 3J^-$, стандартний потенціал якої $E^0 = +0,54 \text{ В}$.

Трийодид-іон і молекулярний йод поведуться в процесах окиснення-відновлення однаково, тому в реакціях переважно пишуть J_2 , а не J_3^- .

Як індикатор в йодометрії використовується крохмаль, чутливість якого дуже висока (помітне синє забарвлення появляється навіть при $C(J_2) = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л, але чутливість його різко падає з підвищенням температури.

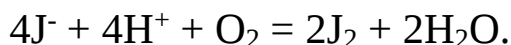
Йодометричне титрування можна проводити при зміні концентрації катіонів гідрогену у широких межах – від сильноокислого

середовища до слабколужного (рН 9). Але в середовищі з $\text{pH} > 9$ йод реагує з лугами з утворенням гіпойодид-іонів, які є сильнішим окисником ніж J_2 :



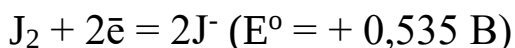
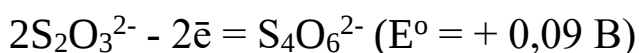
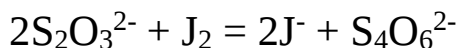
При титруванні відновників розчином J_2 крохмаль додають в розчин відновника до початку титрування і кінець реакції визначають по появі синього забарвлення.

Швидкість реакцій з окисниками досить мала, тому йод, який виділився в результаті реакції, відтитровують через деякий час (зазвичай 5 хвилин). Реакційну суміш зберігають в темноті, бо в кислих розчинах світло прискорює побічну реакцію окиснення йодид-іонів до вільного йоду киснем повітря:



Крохмаль додають лише тоді, коли основна кількість йоду вже відтитрована (розчин має солом'яно-жовтий колір), оскільки йод викликає коагуляцію і розклад крохмалю, а це приводить до неточних результатів титрування.

Йодометричне визначення відновників. Якщо розчин тіосульфату натрію титрувати розчином йоду, то протікає реакція:



Отже, молярна маса еквіваленту тіосульфату натрію дорівнює: $M(1/2 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 248,2 \text{ г}$ (відповідно до формули $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Молярна маса еквіваленту йоду дорівнює $1/2$ його молярної маси (тобто 126,9 г). При титруванні розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ розчином йоду темно-буре забарвлення зникає. Коли весь тіосульфат буде окислений, то одна зайва краплина розчину йоду забарвить розчин в ясно-жовтий колір. Але забарвлення слабке, тому застосовують крохмаль, тобто кінець титрування визначають за появою синього забарвлення.

Можливий також *другий спосіб титрування*: розчин йоду титрують розчином тіосульфату натрію до зникнення синього

забарвлення. Крохмаль додають близько точки стехіометричності, тобто коли розчин стає світло-жовтого кольору. Знаючи молярну концентрацію еквіваленту розчину йоду і об'єми розчинів йоду і тіосульфату, можна розрахувати молярну концентрацію еквіваленту розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Йодометричне визначення окисників. Пряме титрування окисників робочим розчином КІ провести неможливо, оскільки неможливо зафіксувати точку еквівалентності, тобто мить, коли закінчилося виділення I_2 , наприклад, при титруванні розчину калій дихромату. В таких випадках використовують непрямий метод – *метод заміщення*. Він полягає у тому, що спочатку до певного об'єму розчину дихромату (точно відміреного піпеткою) додають надлишок підкисленого сірчаною кислотою розчину йодиду калію. Для закінчення реакції розчин залишають на 5 хвилин в темряві і вільний йод, що виділився, відтитровують робочим розчином тіосульфату натрію. При цьому число витрачених молей-еквівалентів тіосульфату натрію дорівнює числу молей-еквівалентів йоду і відповідно взятій кількості біхромату. Тому для обчислення користуються формулою:

$$C(1/2 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C(1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7).$$

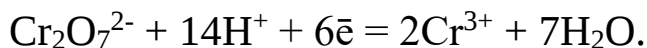
Схема йодометричного титрування окисників:

- а) в колбу для титрування поміщаємо визначуваний окисник, вимірний піпеткою (або наважку) + кислоту + КІ (надлишок) = залишаємо в темряві на протягом 5 хв для виділення I_2 ;
- б) відтитровуємо I_2 розчином тіосульфату.

Якщо іони H^+ не приймають участі в реакції, то підкислювати розчин на стадії (а) не потрібно. Надлишок КІ потрібен для розчинення I_2 і зменшення його летючості. За цією схемою можна визначати велику кількість окисників, а саме: Cl_2 , Br_2 , KMnO_4 , KClO_3 , CaOCl_2 , нітрити, гідроген пероксид, солі феруму(III), купруму(II) тощо.

Окисно-відновне титрування.
Дихроматометрія

В основі методу лежить реакція окиснення відновників дихромат-іонами, в результаті якої відбувається відновлення хрому(VI) до хрому(III):



З цієї реакції видно, що молярна маса еквіваленту $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дорівнює $1/6M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$, тобто 49,03 г. Окисно-відновний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ значною мірою залежить від кислотності розчину. Згідно з наведеним рівнянням формулу Нернста можна записати:

$$E = E^0 + 0,058/6 \lg [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14} / [\text{Cr}^{3+}].$$

Стандартний потенціал пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ дорівнює +1,33 В, тобто дихроматом можна титрувати в сильноокислому середовищі і хлорид-іони (Cl^-) не будуть окиснюватися, оскільки стандартний потенціал пари $\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-$ дорівнює +1,36 В і практично дорівнює потенціалу пари $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$. Але при концентрації HCl більше як 2 М, а також при кип'ятінні дихромат окиснює Cl^- до Cl_2 .

Ще однією перевагою калій дихромату, в порівнянні з перманганатом у якості окисника, є те, що його, внаслідок перекристалізації з водного розчину і висушування при 200 °С легко отримати у вигляді хімічно чистого препарату, який точно відповідає формулі $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Тому калій дихромат відносять до первинних стандартів.

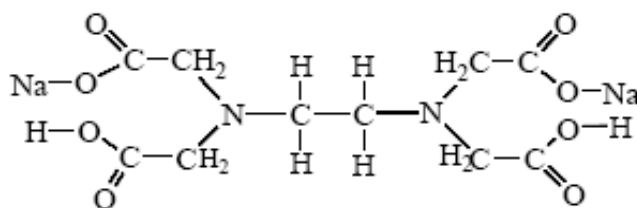
Недоліком калій дихромату є зелене забарвлення іонів Cr^{3+} , що заважає фіксуванню точки стехіометричності.

У якості індикаторів рекомендуються дифеніламін, дифенілсульфонова кислота (натрієва або барієва сіль) і фенантранілова кислота. Найбільш важливим є застосування дихроматометрії для визначення феруму в сплавах, рудах, шлаках та інших об'єктах.

Комплексонометричне титрування.

Комплексонометрія

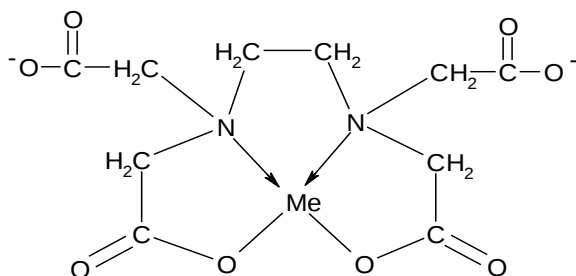
Зростаюча роль комплексних сполук в аналітичній хімії викликала швидкий розвиток хімії полідентатних реагентів. Найбільш цікавими і перспективними сполуками цього типу є комплексонометри, які утворюють з іонами більшості металів розчинні у воді комплекси. Розділ титриметрії, в якому в якості титрантів використовуються комплексонометри, отримав назву **комплексонометрії (хелатометрії)**. Найбільш часто при цьому використовують етилендіамінтетраоцтову кислоту (комплексон II, ЕДТО). У зв'язку з тим, що ЕДТО малорозчинна в воді кислота, то зазвичай використовують її двузаміщену натрієву сіль (комплексон III, ЕДТА або трилон Б):



Схематично позначають молекулу трилону Б – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$.

Велика кількість іонів металів здатна заміщати атоми гідрогену карбоксильних груп ЕДТА, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногрупи. В результаті утворюються досить стійкі сполуки, що містять кілька п'ятичленних циклів.

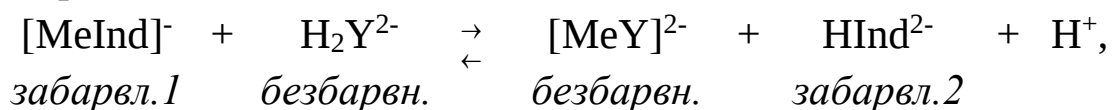
Будову комплексу з магнієм можна схематично представити наступним чином:



Важливим є те, що з різними металами в різних умовах завжди утворюються стійкі і безбарвні комплексні сполуки, в яких співвідношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Це відрізняє ЕДТА від більшості інших комплексоутворювачів.

Індикатори методу комплексометрії

Кінцеву точку титрування в методі комплексометрії встановлюються за допомогою **металохромних індикаторів**, які утворюють з іонами металів розчинні забарвлені комплексні сполуки, причому менш стійкі, ніж комплексонати цих металів. Комплексні сполуки металів з індикаторами відрізняються від самих індикаторів за кольором.



де $[\text{MeInd}]^-$ – комплексна сполука іона металу з індикатором; H_2Y^{2-} — умовне позначення трилону Б; $[\text{MeY}]^{2-}$ – комплексна сполука іона металу з трилоном Б; HInd^{2-} – індикатор.

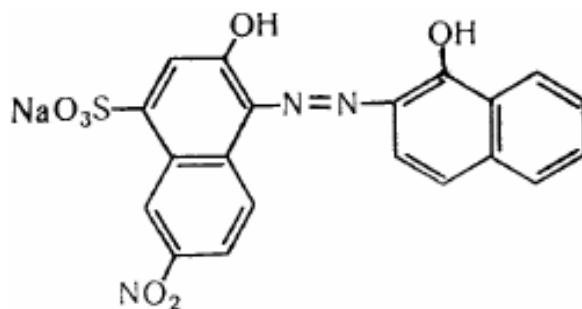
Розрізняють **універсальні індикатори**, які взаємодіють з багатьма іонами металів (еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий, мурексид тощо), і **специфічні**, які реагують з іонами тільки даного металу. Металохромні індикатори у водних розчинах нестійкі, тому їх зберігають у вигляді суміші з натрій хлоридом в співвідношенні 1:100.

Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т), як і більшість металохромних індикаторів, виявляє кислотно-основні властивості і, в залежності від рН середовища, може існувати в трьох формах з різним забарвленням:

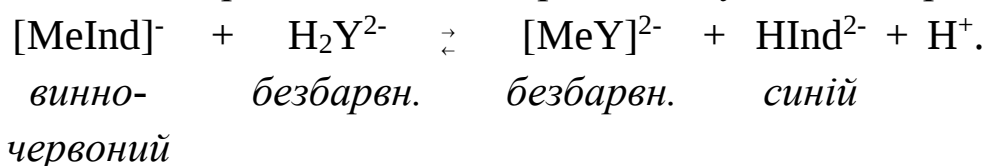
- при $\text{pH} < 7$ – винно-червоне;
- при $\text{pH} 7 \div 11$ – синє;
- при $\text{pH} > 11,5$ – оранжево-жовте.

У слабколужному середовищі ($\text{pH} 7 \div 11$) ЕХЧ-Т взаємодіє з іонами магнію, кальцію, цинку, кадмію тощо, з утворенням забарвлених у винно-червоний колір комплексних сполук.

Хімічна формула еріохром чорного Т:



Механізм зміни забарвлення індикатора можна умовно зобразити так:



Така реакція можлива за умови, що константа стійкості комплексу $[\text{MeInd}]^-$ менше константи стійкості комплексної сполуки $[\text{MeY}]^{2-}$. Аналогічні міркування можна застосувати для будь-якого іншого індикатора, наприклад, мурексиду.

При додаванні ЕДТА іони металу утворюють з ним більш стійкі безбарвні комплексні сполуки, і в точці стехіометричності розчин набуває синього кольору, характерного для незв'язаного еріохром чорного Т при $\text{pH } 7 \div 11$.

Вплив рН середовища на комплексонометричне титрування

При комплексонометричному титруванні велике значення має рН розчину, який титрується. При утворенні комплексу певного катіона металу з комплексоном в результаті вище наведеної реакції виділяються катіони гідрогену, і рН розчину зменшується. Щоб підтримати рН середовища на постійному рівні, необхідно проводити титрування в присутності амоніачної буферної суміші ($\text{pH } 8 \div 9$) або лугів. Для запобігання утворенню осадів і з метою маскування окремих супутніх катіонів, в розчин вводять комплексоутворюючі сполуки: тартрати, оксалати, фториди тощо.

Осаджувальне титрування

В основі методів осаджувального титрування лежать реакції утворення важкорозчинних сполук. Таких реакцій існує багато, але тільки деякі з них можна використовувати в титриметричному аналізі. Це пояснюється тим, що утворення важкорозчинних осадів ускладнює спостереження за зміною забарвлення індикаторів, осад утворюється повільно, особливо при досягненні кінцевої точки титрування. Крім того, осад може адсорбувати на своїй поверхні іони, які присутні в аналізованому розчині.

Кінець титрування у методі осаджувального титрування можна зафіксувати за допомогою індикаторів або без них. Якщо індикатор не застосовують, то титрують до завершення утворення осаду (або помутніння) в місці падіння краплі титранту. Слід зазначити, що в цих методах немає універсальних індикаторів: в кожному випадку вибирають індикатор в залежності від реакції, умов її проведення і порядку титрування.

Важливими умовами використання реакцій утворення важкорозчинних осадів є наступні:

- осад повинен бути практично нерозчинним;
- осадження важкорозчинних сполук має проходити досить швидко (утворення пересичених розчинів небажано);
- не повинно відбуватися співосадження, яке може призвести до отримання хибних результатів;
- можливість фіксування кінцевої точки титрування.

Назва відповідних методів осаджувального титрування обумовлена назвою робочих розчинів, які використовують. До них відносяться аргентометрія, тіоціанатометрія (роданометрія), меркуро- і меркуриметрія.

Осаджувальне титрування.
Меркурометрія

Меркурометричний метод заснований на титруванні розчинів хлоридів і йодидів робочим розчином нітрату ртуті(I) – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$:
$$2\text{Cl}^- + \text{Hg}_2^{2+} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow; \quad \text{ДР}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2) = 1,3 \cdot 10^{-14}.$$

Індикатори методу – розчин роданиду (тіоціанату) феруму(III) або розчин дифенілкарбазону.

Тіоціанат феруму(III) отримують безпосередньо в розчині галогеніду, який титрується, додаючи до нього 1 мл 0,05 моль/л NH_4SCN і 2 мл концентрованого розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. З'являється червоне забарвлення внаслідок утворення комплексного іона $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$. Червоне забарвлення розчину не зникає під час титрування, поки в ньому знаходиться надлишок іонів галогеніду. При повному їх зв'язуванні після точки стехіометричності в розчині з'являється надлишок титранту $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Розчин знебарвлюється внаслідок осадження іонів SCN^- іонами Hg_2^{2+} у вигляді більш міцної сполуки: $\text{Hg}_2^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Hg}_2(\text{SCN})_2\downarrow$.

При титруванні проводять контрольний дослід і від отриманого об'єму титранту віднімають об'єм титранту, витраченого на взаємодію з індикатором.

Індикатор **дифенілкарбазон** (2-3 краплі 1-2 % спиртового розчину) додають до розчину галогеніду, який титрується, перед закінченням титрування. У точці стехіометричності з'являється осад інтенсивного синього кольору.

Дифенілкарбазон вважають адсорбційним індикатором. Він дозволяє провести визначення галогенідів, а також солей ртуті(I) в сильноокислому середовищі, а також у мутних та забарвлених розчинах.

В якості робочого розчину в методі застосовують розчин $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/л, який готують з нітрату ртуті(I), розчиняючи його в розчині HNO_3 з

молярною концентрацією кислоти 0,2 моль/л. Титр приготовленого розчину $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ встановлюють за розчином хімічно чистого хлориду натрію.

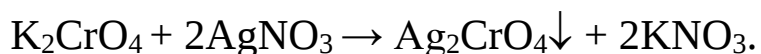
При застосуванні меркуриметричного титрування необхідно бути обережним, тому що солі ртуті отруйні.

Осаджувальне титрування.
Аргентометрія

У аргентометрії робочим розчином служить розчин нітрату срібла AgNO_3 . Використовують робочі розчини з молярною концентрацією нітрату срібла 0,1 моль/л, 0,05 моль/л, 0,02 моль/л і 0,01 моль/л. Титр розчину AgNO_3 встановлюють по наважці перекристалізованого і висушеного до постійної маси NaCl або KCl .

При визначенні Ag^+ використовують робочий розчин KCl або NaCl , які готують за точною наважкою хлориду калію або хлориду натрію.

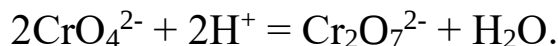
Метод Мора призначений для визначення хлоридів і бромідів. Індикатор (хромат калію) з аргентум нітратом утворює цегляно-червоний осад аргентум хромату Ag_2CrO_4 :



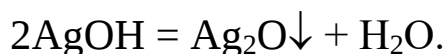
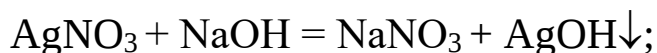
Індикатор застосовують у вигляді 5 % розчину. При титруванні хлоридів і бромідів утворюється білий осад AgCl або жовтувато-білий осад AgBr . У присутності галогенід-іонів осад Ag_2CrO_4 не утворюється, тому що його розчинність ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) більше, ніж розчинність AgCl ($1,25 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і AgBr ($7,94 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Отже, з розчинів при титруванні, перш за все, випадають осад галогенідів аргентуму. Після практично повного осадження AgCl або AgBr в розчині з'являється надлишок AgNO_3 , який взаємодіє з K_2CrO_4 і утворює цегляно-червоний Ag_2CrO_4 . Осади галогенідів аргентуму забарвлюються при цьому в рожевий колір. Метод Мора можна

використовувати в нейтральному або слабколужному середовищі (pH 7 ÷ 10).

У кислому середовищі K_2CrO_4 перетворюється в $K_2Cr_2O_7$:



$K_2Cr_2O_7$ не має індикаторних властивостей, внаслідок високої розчинності $Ag_2Cr_2O_7$. У лужному середовищі аргентум нітрат перетворюється в $AgOH$, який розкладається на Ag_2O і H_2O :



Визначенню хлоридів і бромідів методом Мора заважають катіони Ba^{2+} , Bi^{3+} тощо, які утворюють осад з K_2CrO_4 , а також заважає NH_3 , який дає комплексні сполуки з солями аргентуму. Визначати методом Мора йодиди і тіоціонати не можна, тому що осад AgI і $AgSCN$ здатні адсорбувати індикатор – калій хромат K_2CrO_4 з розчину. Тому рожеве забарвлення осаду з'являється до точки стехіометричності, що призводить до помилкових результатів.

РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ ЗА ТЕМОЮ «ГРАВІМЕТРИЧНИЙ І ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОДИ АНАЛІЗУ»

Приклад 1

З мінералу азуриту $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ масою 69,2 г отримана мідь. Обчисліть масу міді.

Розв'язання:

Мідь була отримана за схемою: $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow 3\text{Cu}$.

Звідси видно, що кількість речовини міді в 3 рази більше, ніж кількість речовини азуриту:

$$n(\text{Cu}) = 3n(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)$$

Обчислимо кількість речовини азуриту:

$$n(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2) = \frac{m(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)}{M(\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2)} = \frac{69,2\text{г}}{346\frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,2 \text{ моль.}$$

Тоді $n(\text{Cu}) = 3 \cdot 0,2 \text{ моль} = 0,6 \text{ моль}$.

Маса міді дорівнює:

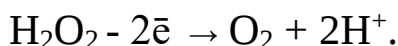
$$m(\text{Cu}) = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = 0,6 \text{ моль} \cdot 64\frac{\text{г}}{\text{моль}} = 38,4 \text{ г.}$$

Приклад 2

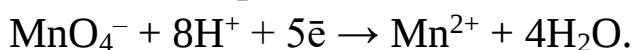
Скласти рівняння реакції окиснення гідроген пероксиду H_2O_2 калій перманганатом KMnO_4 в кислому середовищі. Як співвідносяться між собою кількості речовин реагентів, які вступили в реакцію?

Розв'язання:

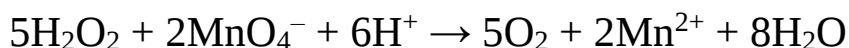
Рівняння півреакції окислення гідроген пероксиду H_2O_2 :



Рівняння півреакції відновлення перманганату в кислому середовищі:



Підсумуємо ці рівняння, помноживши перше на коефіцієнт 5, а друге на коефіцієнт 2, щоб зрівняти кількість електронів:



$$\text{Звідси } \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{5} = \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{2},$$

тобто кількість речовини H_2O_2 , яка прореагує з MnO_4^- , в 2,5 разів більша за кількість речовини MnO_4^- .

Приклад 3

Молярна концентрація розчину сульфатної кислоти $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,5$ моль/л, густина розчину $\rho = 1,260$ г/см³. Обчисліть масову частку H_2SO_4 в розчині.

Розв'язання:

Масова частка H_2SO_4 дорівнює відношенню маси H_2SO_4 до маси розчину, в якому вона знаходиться: $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \% = 100 \% \cdot \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m(\text{розчину})}$

Нехай порція розчину має об'єм 1 л, тоді її маса дорівнює:

$$m = \rho V = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,260 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = 1260 \text{ г.}$$

У цьому розчині знаходиться 4,5 моль H_2SO_4 .

Розрахуємо масу цієї кількості речовини H_2SO_4 :

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4,5 \text{ моль} \cdot 98,09 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 441,36 \text{ г.}$$

Звідси масова частка H_2SO_4 дорівнює:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) \% = 100 \% \cdot \frac{441,36 \text{ г}}{1260 \text{ г}} = 35,03 \.%$$

Приклад 4

Масова частка натрій гідроксиду в розчині дорівнює 2 %. Густина розчину 1,020 г/см³. Обчисліть молярну концентрацію NaOH в розчині.

Розв'язання:

Молярна концентрація NaOH дорівнює кількості речовини NaOH в 1 л розчину. Розрахуємо масу порції розчину об'ємом 1 л:

$$m = \rho V = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1,020 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} = 1020 \text{ г.}$$

Маса NaOH , який знаходиться в цьому розчині:

$$m(\text{NaOH}) = \frac{\omega(\text{NaOH}) \% \cdot m(\text{розчину})}{100 \%} = \frac{2 \% \cdot 1020 \text{ г}}{100 \%} = 20,4 \text{ г.}$$

Тоді кількість речовини NaOH в 1 л розчину, отже, і молярна концентрація NaOH дорівнює:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{20,4 \text{ г}}{1 \text{ л} \cdot 39,997 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,5100 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$$

Приклад 5

Як приготувати розчин об'ємом 200 мл з молярною концентрацією Na_2CO_3 0,05 моль/л, якщо в лабораторії є:

- а) сухий натрій карбонат Na_2CO_3 ;
- б) кристалогідрат $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$;
- в) розчин з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 %;
- г) розчин з молярною концентрацією Na_2CO_3 1 моль/л?

Розв'язання:

а) Розрахуємо масу натрій карбонату Na_2CO_3 , яка необхідна для приготування розчину. Кількість речовини Na_2CO_3 , яке буде міститися в розчині, так само:

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{розчину}),$$

$$\text{з іншого боку, } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}.$$

Прирівнюючи праві частини цих рівнянь, отримуємо:

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V(\text{розчину}),$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 105,989 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,2 \text{ л} = 1,06 \text{ г}.$$

б) Для розрахунку маси кристалогідрату $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ скористаємося співвідношенням:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{звідки: } m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,06 \text{ г} \cdot 286,142 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{105,989 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 2,86 \text{ г}.$$

Таким чином, для приготування розчину необхідно наважку $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ масою 2,86 г внести в мірну колбу місткістю 200 мл, розчинити в невеликій кількості дистильованої води, довести до мітки дистильованою водою і ретельно перемішати.

в) Відповідно до визначення масової частки розчиненої речовини, маса необхідної порції вихідного розчину дорівнює:

$$m(\text{розчину}) = \frac{100 \% \cdot m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) \%}$$
$$m(\text{розчину}) = \frac{100 \% \cdot 1,06 \text{ г}}{10,21 \%} = 10,4 \text{ г.}$$

Розчин зважувати незручно, тому доречно розрахувати об'єм цієї порції. Необхідне значення густини розчину з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 % знаходимо в довіднику: $\rho = 1,105 \text{ г/см}^3$.

Тоді об'єм дорівнює: $V = \frac{10,4 \text{ г}}{1,105 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 9,41 \text{ см}^3$.

г) Кількість речовини Na_2CO_3 , яка міститься в розчині, можна виразити через концентрацію і об'єм як вихідного розчину, так і того, який потрібно приготувати:

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V = C_{\text{вих}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V_{\text{вих}}.$$

Звідки $V_{\text{вих}} = \frac{C(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot V}{C_{\text{вих}}(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$

$$V_{\text{вих}} = \frac{0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}} \cdot 200 \text{ мл}}{1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}} = 10 \text{ мл.}$$

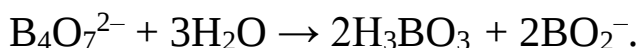
Таким чином, щоб приготувати розчин, необхідно внести в мірну колбу місткістю 200 мл 9,41 мл розчину з масовою часткою Na_2CO_3 10,21 % або 10 мл розчину з молярною концентрацією Na_2CO_3 1 моль/л, довести до мітки дистильованою водою і ретельно перемішати.

Приклад 6

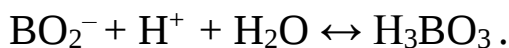
Наважку бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ масою 0,3221 г розчинили у воді. На титрування отриманого розчину витратили 16,85 мл хлороводневої кислоти. Обчисліть молярну концентрацію HCl в розчині.

Розв'язання:

Бура при розчиненні взаємодіє з водою:



Утворений метаборат титрують кислотою:



На 1 моль бури при титруванні витрачено 2 моль H^+ :

$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{H}^+)}{2}$$

$$n(\text{B}_4\text{O}_7^{2-}) = n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})},$$

а кількість речовини H^+ – через концентрацію HCl і об'єм розчину, який витратили на титрування:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{HCl}) = C(\text{HCl}) \cdot V.$$

Підставивши останні два вирази в рівняння для кількостей речовини, отримуємо:

$$\frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})} = \frac{C(\text{HCl}) \cdot V}{2}.$$

$$\text{Звідки } C(\text{HCl}) = \frac{2m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V}.$$

В результаті обчислень отримуємо:

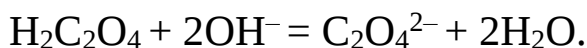
$$C(\text{HCl}) = \frac{2 \cdot 0,3221 \text{ г}}{3,81,37 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,01685 \text{ л}} = 0,1002 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Приклад 7

Наважку кристалогідрату щавлевої кислоти масою 1,2922 г розчинили в мірній колбі місткістю 250 мл. На титрування 25 мл отриманого розчину використали 20,50 мл розчину натрій гідроксиду. Розрахуйте молярну концентрацію NaOH в розчині.

Розв'язання:

Титрування відбувається за рівнянням:



У точці стехіометричності виконується співвідношення:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{n(\text{OH}^-)}{2}.$$

Кількість речовини щавлевої кислоти, яка титрується, так само:

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{к}}}.$$

Частина І. Якісний аналіз та хімічні методи кількісного аналізу
Рішення типових задач

де $V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквоти (частини розчину, взятого для титрування);

$V_{\text{к}}$ – об'єм мірної колби, в якій розчинили наважку.

Кількість речовини гідроксиду натрію доцільно виражати через концентрацію і об'єм: $n(\text{OH}^-) = C(\text{NaOH}) \cdot V$.

Отримані вирази для кількості речовини щавлевої кислоти і гідроксиду натрію підставимо в стехіометричне співвідношення. Тоді отримаємо:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V_{\text{к}}} = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V}{2}.$$

Звідки концентрація гідроксиду натрію дорівнює:

$$C(\text{NaOH}) = \frac{2 \cdot m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{ал}}}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{к}}} = \frac{2 \cdot 1,2922 \text{ г} \cdot 25 \text{ мл}}{126,066 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0,250 \text{ л} \cdot 20,5 \text{ мл}} = 0,1000 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЧАСТИНИ I

Тема «Аналітична хімія і хімічний аналіз»

1. Поняття «якісний аналіз» та «кількісний аналіз».
2. Класифікація методів аналітичної хімії.
3. Аналітичні реакції та аналітичний ефект. Навести приклади.
4. Вимоги до аналітичних реакцій: нижча межа концентрацій що визначаються, вибірковість (селективність), специфічність, експресність, точність (правильність та відтворюваність).
5. Граничне розведення та гранична концентрація. Формули для їх розрахунків.

Тема «Аналітичні властивості реакції в гомогенних розчинах»

1. Закон діючих мас та його використання в аналітичній хімії.
2. Константа рівноваги хімічних реакцій: концентраційна, термодинамічна, умовна. Зв'язок між ними. Використання константи рівноваги для визначення напрямку та повноти перебігу реакції.
3. Активна концентрація. Коефіцієнт активності, іонна сила розчину.
4. Розрахунки рН в розчинах сильних та слабких електролітів.
5. Буферні розчини. Буферна ємність. Обчислення рН кислотних та основних буферних розчинів. Буферні системи організму людини.

Тема «Типи хімічних реакцій, які використовують в аналітичній хімії»

1. Гетерогенні процеси. Добуток розчинності.
2. Фактори, які впливають на утворення осадів. Види осадів.
3. Поняття «співосадження» та «колектор». Приклади неорганічних та органічних колекторів.
4. Поняття «маскування» та його види. Індекс маскування.
5. Типи окисно-відновних реакцій в аналітичній хімії.
6. Окисно-відновний потенціал. Рівняння Нернста.
7. Константа рівноваги окисно-відновної реакції.
8. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії. Класифікація комплексних сполук.

9. Константи стійкості та нестійкості комплексних сполук.
10. Внутрішньокмплексні сполуки. Правило Чугаєва. Органічні реагенти в аналітичній хімії.

Тема «Хімічні методи кількісного аналізу»

1. Гравіметричний метод аналізу (ГМА). Суть гравіметричного аналізу та межі його застосування.
2. Прямі та непрямі методи аналізу речовин за допомогою ГМА.
3. Осаджувана та гравіметрична форми. Вимоги до гравіметричної форми. Величина наважки, об'єм розчину. Найважливіші неорганічні та органічні осаджувачі методу ГМА.
4. Загальна схема визначення речовин методом гравіметрії. Обчислення у методі гравіметрії.
5. Теоретичні основи титриметричного методу аналізу. Класифікація титриметричних методів. Вимоги до реакцій, що застосовуються у титриметрії.
6. Поняття «первинний стандарт», «вторинний стандарт», «аліквотна частина розчину», «фіксанал», «точка стехіометричності», «кінцева точка титрування».
7. Метод кислотно-основного титрування. Індикатори методу. Теорії індикаторів. Побудова кривих титрування. Точка еквівалентності та кінцева точка титрування. Помилки титрування.
8. Методи окисно-відновного титрування. Індикатори методу. Криві титрування, фактори, що впливають на характер кривих титрування. Охарактеризувати методи редокс-титрування: перманганатометрія, йодометрія, броматометрія, дихроматометрія.
9. Метод комплексонометрії. Металоіндикатори та вимоги до них. Неорганічні та органічні реагенти в комплексонометрії. Застосування комплексонометричного титрування.
10. Методи осаджувального титрування. Теоретичні основи методів осаджувального титрування. Індикатори методу. Методи Мора, Фаянса, Фольгарда.

ЧАСТИНА II. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Класифікація фізико-хімічних методів аналізу

Фізико-хімічні (інструментальні) методи (ФХМ) аналізу засновані на вимірюванні за допомогою приладів (інструментів) фізичних параметрів аналізованої системи, які виникають або змінюються в ході виконання аналітичних реакцій.

Сучасні ФХМ дозволяють одночасно в одній і тій же пробі виконати якісний і кількісний аналіз з досить високою точністю.

Недоліки фізико-хімічних методів:

- висока вартість використовуваних приладів;
- необхідність застосування еталонів.

В основі класифікації ФХМ аналізу покладена *природа вимірюваного фізичного параметра аналізованої системи*, величина якого є функцією кількості речовини.

Всі ФХМ ділять на три великі групи:

- I. Хроматографічні методи** – методи розділення однорідних багатокомпонентних сумішей на окремі компоненти сорбційними методами в динамічних умовах.
- II. Оптичні і спектральні методи** – засновані на вимірюванні параметрів, що характеризують ефекти взаємодії електромагнітного випромінювання з речовинами: інтенсивності випромінювання збуджених атомів, поглинанні монохроматичного випромінювання, показника заломлення світла, кута обертання площини поляризованого променя світла.
- III. Електрохімічні методи аналізу** – засновані на вимірюванні електричних параметрів: сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики. Величини всіх зазначених параметрів пропорційні вмісту речовини в аналізованому об'єкті.

Залежно від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням серед оптичних методів аналізу виділяють:

1. **Абсорбційні методи** – засновані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання (фотоколориметрія, спектрофотометрія, кольориметрія, атомно-абсорбційний метод аналізу).
2. **Емісійні методи** – засновані на вимірюванні інтенсивності світла, випромінюваного речовиною (флуориметрія, емісійний спектральний аналіз, полум'яна фотометрія).

Методи, засновані на взаємодії світлового випромінювання з суспензіями, діляться на:

1. **Турбідиметрію** – вимірює інтенсивність світла, що поглинається незабарвленою суспензією.
2. **Нефелометрію** – вимірює інтенсивність світла, відбитого або розсіяного забарвленою або незабарвленою суспензією.

Методи, засновані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання:

1. **Рефрактометрія** – вимірювання відносного показника заломлення світла досліджуваною речовиною.
2. **Поляриметрія** – вимірювання кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшло через оптично активне середовище.
3. **Інтерферометрія** – вимірювання зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх через кювети з розчином речовини.

В оптичних методах аналізу використовують прилади різної складності, що дозволяє досягти наступних *переваг*:

- експресність;
- відсутність необхідності руйнування зразка;
- простота методики;
- використання невеликих кількостей речовини для аналізу;
- можливість аналізувати сполуки будь-якої природи;

- проводити експрес-аналіз багатокомпонентних сумішей;
- підвищувати чутливість, точність і відтворюваність результатів кількісних визначень.

Один з істотних *недоліків* використання приладів – збільшення собівартості аналізу.

Існують прилади наступних *типів*:

1. **Візуального типу** – виконують вимірювання візуально (за допомогою очей).
2. **Фотоелектричного типу** – інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів. В цьому випадку в назві відповідного оптичного методу додають префікс фото- (наприклад, фотоколориметрія).

Розділ 5. МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ РЕЧОВИН

При проведенні хімічного аналізу часто доводиться вирішувати завдання по виявленню або визначенню досліджуваної речовини або в присутності інших речовин, або коли концентрація визначаємої речовини дуже мала – нижче визначаємого мінімуму, або в таких випадках, коли і концентрація визначаємої речовини незначна, і є домішки заважаючих речовин. У таких ситуаціях необхідно застосовувати розділення або концентрування речовин.

Необхідність розділення й концентрування обумовлена наступними факторами:

- 1) концентрація визначуваного компонента нижче межі виявлення методу;
- 2) проба містить компоненти, які заважають визначенню;
- 3) визначаємі компоненти нерівномірно розподіленні між різними іонно-молекулярними формами;
- 4) відсутні стандартні зразки даного виду проб для градуювання приладів;
- 5) визначення мікрокомпонента в токсичній пробі.

Розділення і концентрування мають багато спільного як в теоретичному аспекті, так і в техніці виконання.

Розділення – це процес, в результаті якого складові компоненти вихідної суміші, відокремлюються одна від одної.

Концентрування – це процес, в результаті якого підвищується відношення концентрації мікрокомпонента до концентрації макрокомпонента. Розрізняють абсолютне і відносне концентрування.

Абсолютне концентрування – це перевід мікрокомпонента з великої маси або об'єму зразка в малу масу або об'єм. При цьому підвищується концентрація як мікрокомпонента, так і макрокомпонента (наприклад, випарювання та виморожування).

Відносне концентрування (збагачення) – це збільшення відношення між кількостями мікрокомпонента і макрокомпонента (наприклад, метод екстракції).

Розрізняють **групове та індивідуальне** виділення і концентрування: при **груповому** – за один прийом відокремлюється декілька компонентів, при **індивідуальному** – зі зразка виділяють один компонент або послідовно кілька компонентів.

При використанні багатокомпонентних методів визначення (атомно-емісійний, рентгено-флуоресцентний) використовують переважно групове концентрування. При визначенні методами фотометрії та флуориметрії доцільніше застосовувати індивідуальне виділення компонента.

Аналітичне розділення можливе:

- 1) на основі **перетворення речовин**;
- 2) **без перетворення**, на основі кінетичної або термодинамічної рівноваги.

Розділення на основі перетворення речовин

Прийоми розділення на основі перетворення речовин застосовують до сумішей неорганічних речовин, використовуючи хімічні і електрохімічні процеси.

Хімічне розділення – це розділення за допомогою реакцій осадження або виділення газів.

Для катіонів та аніонів існують схеми систематичного ходу аналізу, тобто послідовне виділення аналітичних груп елементів, що утворюють малорозчинні сполуки.

До методів розділення, заснованих на **перетворенні речовин**, відносять:

- іонний обмін,
- осадження,
- співосадження,
- електролітичне розділення.

Розділення без перетворення речовин

1) Розділення, засноване на кінетичних властивостях газів і рідин, тобто хаотичному поступальному русі частинок.

На кінетичних властивостях газів засноване розділення їх шляхом:

- *трансфузії* – протікання газів через пористі тіла під дією градієнта тиску;
- *ефузії* – витікання газів з капілярів у вакуум;
- *дифузії* – вирівнювання концентрацій під дією градієнта концентрацій;
- *термодифузії* – розділення під впливом температурного градієнта.

У рідинах руху частинок протистоять сили тертя, що залежать, головним чином, від форми і розміру відповідних часток. На цьому засноване розділення методами **седиментації, ультрацентрифугування і діалізом**.

Для **седиментації** великих частинок (з розміром більше 10^{-7} м) достатньо сили тяжіння, для осадження менших частинок – необхідно високе прискорення, що досягається в ультрацентрифугах (число обертів до 100 000 оборотів в хв).

Під **діалізом** розуміють розділення частинок (переважно колоїдних й істинно розчинних), засноване на відмінності швидкостей проникнення через мембрани.

Електрофорезом називається розділення частинок, засноване на різній швидкості переміщення їх в електричному полі.

2) Розділення, засноване на зміні агрегатного стану.

Перегонка (дистиляція, сублімація) – перехід речовини з рідкого (або твердого) в газоподібний стан і подальша її конденсація в рідкій (або твердій) агрегатний стан. Температури кипіння (точки кипіння) є характеристичними для рідин константами, залежними від тиску. Температура кипіння сумішей або розчинів залежить від їх складу. Відділення більш летючого компонента з реальних сумішей

відбувається тільки до досягнення азеотропної точки відповідного складу; азеотропна суміш, що залишається, переганяється без зміни складу.

Азеотропними називаються суміші, у яких пар, що знаходиться в рівновазі з рідиною при даних умовах, має той же склад, що і рідина.

Суміші компонентів зі значною різницею температур кипіння можна розділити одноразовою перегонкою. Багаторазове повторення процедури перегонки називається **фракційною перегонкою**. Для систем з дуже великого числа компонентів, температури кипіння яких до того ж мало різняться, можливо розділення на фракції в вузьких температурних межах – **ректифікацією** (протиточною перегонкою).

Кристалізація. При охолодженні розчину, розплаву або газу утворюються зародки твердої фази – кристалізація, яка може бути **некерованою (об'ємною) і керованою**. При некерованій кристалізації кристали виникають спонтанно в усьому об'ємі. При керованій кристалізації процес задається зовнішніми умовами (температура, напрям руху фаз і ін.). При цьому відбувається збагачення рідкої фази мікрокомпонентами. Керована кристалізація підрозділяється на **спрямовану кристалізацію і зонну плавку**. При спрямованій кристалізації виникає одна межа розділу між твердим тілом і рідиною – фронт кристалізації. У зонній плавці – дві межі: фронт плавлення і фронт кристалізації.

Зонна плавка - метод очищення матеріалів, у якому при нагріванні в матеріалі створюється зона розплаву, що повільно пересувається від одного кінця зразка до іншого, залишаючи за собою шар очищеної речовини. При цьому розчинність домішок в розплаві відрізняється від розчинності в твердому тілі. В аналітичній практиці зонну плавку застосовують:

- 1) для очищення речовин (зонне очищення);
- 2) для розділення бінарних сумішей (зонне фракціонування);
- 3) для збагачення речовинами, присутніми у вигляді слідів (зонне збагачення).

Способи розділення, засновані на розподільній і адсорбційній рівновагах, включають в себе розділення, як з перетворенням, так і

без перетворення речовин, наприклад, екстракційні і хроматографічні методи розділення.

5. 1. ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Хроматографічні методи характеризуються як ефективні методи концентрування, розділення і визначення неорганічних сполук з близькими хімічними властивостями і органічних сполук, які мають схожі структури. Хроматографічними методами можна визначати газоподібні, рідкі, і тверді речовини з молекулярною масою від невеликих значень до 10^6 . Це можуть бути неорганічні речовини, наприклад, іони металів, ізотопи водню, і органічні – білки, синтетичні полімери тощо. Хроматографію з успіхом застосовують в дослідницьких і клінічних цілях в різних областях біохімії та медицини, в фармацевтиці, криміналістиці, харчовій промисловості, для моніторингу навколишнього середовища. Універсальність, експресність, чутливість методу обумовлюють часте використання хроматографії в аналітичних цілях.

Сутність методу хроматографії

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення речовин, заснований на розподіленні компонентів між двома фазами – рухомою і нерухомою. Нерухомою фазою зазвичай служить тверда речовина (сорбент) або плівка рідини, нанесена на тверду речовину. Рухома фаза являє собою рідину або газ, що протікає через нерухому фазу.

Компоненти аналізованої суміші разом з рухомою фазою переміщуються уздовж стаціонарної фази, яку зазвичай поміщають в колонку (скляну або металеву трубку). Якщо молекули різних компонентів суміші мають різну адсорбованість чи розчинність, то час їх перебування в нерухомій фазі, а, отже, і середня швидкість пересування по колонці відрізняються. Одні компоненти залишаються в верхньому шарі сорбенту, інші, з меншою адсорбованістю,

виявляються в нижній частині колонки, деякі залишають колонку разом з рухомою фазою. Так досягається розділення компонентів.

Хроматографія – динамічний метод, заснований на багаторазовому повторенні сорбційних і десорбційних процесів, оскільки розділення речовин відбувається в потоці рухомої фази.

Класифікація хроматографічних методів

В основу класифікації численних хроматографічних методів покладено такі ознаки:

- агрегатний стан фаз;
- механізм взаємодії сорбент - сорбат;
- способи проведення хроматографічного аналізу;
- апаратне оформлення (техніка виконання) процесу хроматографування;
- мета хроматографування.

➤ **За агрегатним станом фаз** хроматографію розділяють на газову і рідинну.

Газова хроматографія включає газо-рідинну і газо-твердофазну; *рідинна хроматографія* включає рідинно-рідинну і рідинно-твердофазну.

Перше слово в назві методу характеризує агрегатний стан рухомої фази, друге – нерухомої.

➤ **За механізмом взаємодії сорбенту і сорбата** можна виділити кілька видів хроматографії:

- **адсорбційна** – заснована на відмінності взаємодії адсорбованих речовин з твердим сорбентом;
- **розподільна** – заснована на різній розчинності речовин, що розділяються, в нерухомій фазі (газо-рідинна хроматографія) або на різній розчинності речовин в рухомій і нерухомій фазах (рідинна хроматографія);
- **іонообмінна хроматографія** – заснована на різній здатності речовин до іонного обміну;

- **ексклюзійна хроматографія** – заснована на відмінності в розмірах і формах молекул речовин, які розділяють;
- **афінна хроматографія** – на специфічних взаємодіях, характерних для деяких біологічних і біохімічних процесів (наприклад, антитіло і антиген, гормон і рецептор тощо);
- **осадова хроматографія** – заснована на утворенні різних за розчинністю осадів речовин, які розділяють, з сорбентом;
- **адсорбційно-комплексоутворююча** – заснована на утворенні координаційних сполук різної стійкості в фазі або на поверхні сорбенту тощо.

➤ **За технікою виконання** виділяють:

- **колонкову хроматографію**, коли розділення проводиться в спеціальних колонках. У колонковій хроматографії використовують насадочні або капілярні колонки. Насадочну колонку заповнюють сорбентом (насадкою), а внутрішню стінку капілярної колонки покривають плівкою рідини або тонким шаром високодисперсного адсорбенту;
- **площинну хроматографію**, коли розділення проводиться на спеціальному папері (паперова хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту (тонкошарова хроматографія).

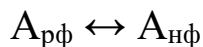
➤ **Залежно від мети проведення хроматографічного процесу** розрізняють:

- **аналітичну хроматографію** (якісний і кількісний аналіз);
- **препаративну хроматографію** (для отримання речовин в чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродомішок);
- **промислову (виробничу) хроматографію** для автоматичного управління процесом.

➤ **За способами проведення аналізу хроматографію** розділяють на три види:

- фронтальний;
- проявний;
- витіснювальний.

У будь-якій хроматографічній системі відбувається зворотній перехід молекул речовини А з рухомої фази (рф) в нерухому фазу (нф):



Хроматографічний процес характеризується залежністю концентрації речовини в елюенті від часу хроматографування (хроматограма), яка характеризується наступними параметрами (рис. 5. 1):

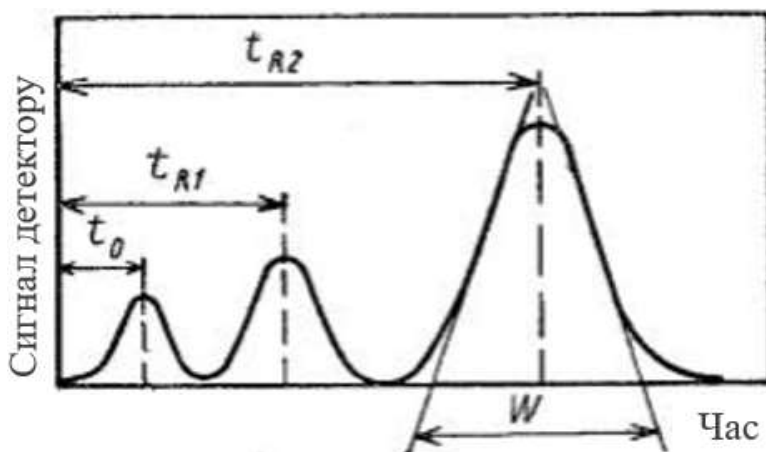


Рис. 5. 1. Параметри хроматограми:

t_R – час утримування; W – ширина піку

Розділення речовин між двома фазами характеризується константою рівноваги:

$$K = \frac{[A_{\text{нф}}]}{[A_{\text{рф}}]} = \frac{m_{\text{нф}}}{m_{\text{рф}}} \cdot \frac{V_{\text{рф}}}{V_{\text{нф}}} = k' \cdot \frac{V_{\text{рф}}}{V_{\text{нф}}},$$

де k' – коефіцієнт ємності; $V_{\text{рф}}$ і $V_{\text{нф}}$ – об'єм рухомої і нерухомої фаз; $m_{\text{рф}}$ і $m_{\text{нф}}$ – кількість речовини в рухомій і нерухомій фазах.

Час виходу (утримування) відповідної зони з колонки t_R пов'язаний з коефіцієнтом ємності:

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0},$$

де t_R – час утримування компонента А; t_0 – час виходу речовини, що не взаємодіє з нерухомою фазою (час проходження через колонку несорбуємого компонента).

Відмінність в часі утримування компонентів характеризує селективність системи, що виражається величиною α :

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1}.$$

В процесі руху по колонці зона речовини внаслідок дифузії розмивається, що позначається на ширині піків.

Ширина піків обумовлюється *ефективністю хроматографічної системи*.

Для оцінки ступеню розмивання хроматографічної смуги використовують параметр N , який має розмірність довжини і називається "висота, яка еквівалентна теоретичній тарілці" (БЕТТ):

$$N = L / 16 \cdot (W/t_R)^2,$$

де W – ширина піка; L – довжина колонки.

Чим менше N , тим вужче пік, тим ефективніше система і більшу кількість компонентів можна розділити на колонці.

5. 1. 1. Іонообмінна хроматографія

В основі іонообмінної хроматографії лежить оборотний стехіометричний обмін іонів, що містяться в хроматографуємому розчині, на іони, які розташовані на поверхні іонітів або іонообмінників.

Іоніти можуть бути *органічними* і *неорганічними, природними* (наприклад, алюмосилікати, деякі сорти кам'яного вугілля) та *синтетичними*. За знаком обмінюваних іонів розрізняють **катионіти** (для обміну катіонів) і **аніоніти** (для обміну аніонів).

У практиці широко використовують синтетичні іоніти. Іонообмінники отримують реакціями поліконденсації або полімеризації, лінійні ланцюги полімерів пов'язані один з одним «містками», наприклад, молекулами дивінілбензолу.

До складу іонітів входять різні функціональні (іоногенні) групи, які і визначають найбільш характерні властивості іонітів.

Іоніти нерозчинні в воді, кислотах, лугах і в багатьох органічних розчинниках, але здатні набухати у воді за рахунок гідрофільних іоногенних груп.

Органічні катіоніти містять кислотні функціональні групи: $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{COO}^-$, $-\text{OH}$.

Органічні аніоніти містять групи основного характеру: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$.

Катіоніти є поліелектролітами, що дисоціюють з утворенням високомолекулярного аніону (наприклад, RSO_3^-) і рухомого катіона (наприклад, H^+ -іона), легко обмінюються на інші катіони. Аніоніти дисоціюють на високомолекулярний катіон (наприклад, RNH_3^+) і рухливий аніон (наприклад, OH^- -іон), здатний обмінюватися на інші аніони (R – високомолекулярний вуглеводневий радикал іонообмінної смоли).

Реакції іонного обміну можна представити схематично наступним чином:

- катіонний обмін: $\text{RSO}_3\text{H} + \text{CaCl}_2 \leftrightarrow (\text{RSO}_3)_2\text{Ca} + 2\text{HCl}$;
- аніонний обмін: $\text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{OH} + \text{NaCl} \leftrightarrow \text{RN}(\text{CH}_3)_3\text{Cl} + \text{NaOH}$.

Реакції іонного обміну оборотні. Важливою характеристикою іоніту є його обмінна ємність.

Обмінна ємність іонітів

Обмінна ємність (ОЄ) – кількісна міра здатності іоніту поглинати протиіони. Чисельно обмінну ємність виражають кількістю мілімоль еквівалентів поглинутих іонів на 1 г сухої смоли в H^+ -формі для катіоніту і Cl^- -формі для аніоніту. Величину ємності можна віднести і до одиниці об'єму насиченого розчинником іоніту.

Обмінна ємність, визначена **в статичних умовах**, коли наважку іоніту поміщають в розчин вилучаємого іона певної концентрації і витримують при струшуванні до повного насичення іоніту, називається **статичною обмінною ємністю (СОЄ)**.

Величина її відрізняється від величини ОЄ, отриманої в **динамічних умовах** при пропусканні через колонку з іонітом розчину з вилучаємым іоном.

Динамічна обмінна ємність характеризується двома показниками:

- динамічною обмінною ємністю до проскоку (ДООЄ);
- повною динамічною обмінною ємністю (ПДООЄ).

ДООЄ – це ємність іоніту, яка визначається за появою даного іона в елюаті (розчині, що витікає з колонки).

ПДООЄ – визначається за повним припиненням процесу вилучення даного іона з розчину.

Ця відмінність показана на рис. 5. 2.

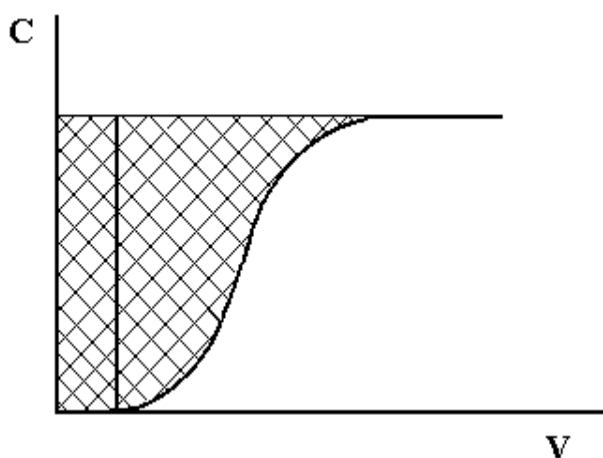


Рис. 5. 2. Вихідна хроматографічна крива

ДООЄ визначається площею прямокутника, основою якого є об'єм розчину, що витік з колонки до настання проскоку іона, а висотою – вихідна концентрація вилучаємого іона.

ПДООЄ визначається загальною площею над вихідною хроматографічною кривою.

ДООЄ завжди менше, ніж ПДООЄ, і залежить від ряду факторів:

- від типу іоніту;
- складу розчину;
- розміру зерен іоніту;
- швидкості протікання розчину.

Класифікація іонітів

Від виду функціональних груп, що входять до складу іоніту, залежить, наскільки сильно виражені кислотні або основні його властивості. Залежно від цього розрізняють чотири групи іонітів.

1. Сильнокислотні катіоніти, на поверхні яких розташовані функціональні групи сульфогрупи $-\text{SO}_3^-$ і фосфорні групи $-\text{PO}_3^{2-}$. Вони використовуються в кислих, нейтральних і лужних середовищах. До них відносяться сульфокислотні катіоніти полістирольного типу марок КУ-2, КУ-23, СДВ, СБС. До фосфорнокислих відносяться катіоніти марок КФ-2, КФ-11.

Катіоніти полістирольного типу випускаються у вигляді сферичних гранул і мають або бурштинове, або світло-жовте забарвлення.

Катіоніти фенольного типу, наприклад, КУ-1 забарвлені в чорний колір, їх частинки мають неправильну форму. Такі катіоніти біфункціональні, тобто поряд з групою $-\text{SO}_3^-$ мають в своєму складі групу $-\text{OH}$.

Перевага полістирольних катіонітів – це їх монофункціональність, висока обмінна ємність, висока термічна стійкість.

2. Слабкокислотні катіоніти містять в якості функціональних груп карбоксильні $-\text{COO}^-$ та, іноді, гідроксильні групи $-\text{OH}$. Це катіоніти марок КБ-1, КБ-4, КФУ-1. Катіоніти з карбоксильними групами забарвлені в білий або світло-зелений колір. Важливою властивістю подібних катіонітів є їх висока спорідненість до катіона гідрогену. Навіть невеликої кількості розведеної хлороводневої кислоти достатньо для повної регенерації катіоніту. Слабкокислотні катіоніти застосовують в нейтральних та лужних середовищах.

3. Сильноосновні (високоосновні) аніоніти містять в якості функціональних груп четвертинні амонієві групи. Це аніоніти марок АВ-16, АВ-17, АВ-18, АВ-20. Вони можуть застосовуватися для хроматографування в кислих, лужних і нейтральних середовищах та часто використовуються для розділення іонів металів, що утворюють аніонні хлорокомплекси.

4. Слабкоосновні (низькоосновні) аніоніти в якості функціональних груп містять аміногрупи різного ступеня заміщення: $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. Це аніоніти марок АН-2Ф, АН-1, АН-23 та ін. Вони використовуються при роботі в кислих і нейтральних середовищах. Аніоніт ЕДЕ-10П містить вторинні, третинні аміногрупи і четвертинні амонієві основи. Тому він характеризується і слабкоосновними, і, деякою мірою, сильноосновними властивостями.

Практичне застосування іонообмінної хроматографії

Методи іонообмінної хроматографії використовують переважно для розділення іонів. Найпростіша методика розділення полягає в поглинанні суміші компонентів і послідовному елююванні кожного компонента відповідним розчинником.

Іоніти також використовують у водопідготовці (пом'якшення води, опріснення морської води); в харчовій і гідролізній промисловості (очищення цукровмісних розчинів, освітлення плодово-ягідних соків тощо); в медицині та фармацевтичній промисловості (очищення лікарських препаратів, антибіотиків).

5. 1. 2. Площинна хроматографія

До площинних видів хроматографії відносять паперову і тонкошарову. Ці два види рідинної хроматографії прості за технікою виконання та експресні. Розділення цими методами може бути виконано з використанням хроматографічних систем «рідина – твердий сорбент» і «рідина – рідина – твердий сорбент», тому виділяють адсорбційну, розподільну, обернено-фазову і іонообмінну площинну хроматографію. Тонкошарову хроматографію використовують частіше, ніж паперову.

Тонкошарова хроматографія (ТШХ)

Метод тонкошарової хроматографії був розроблений Н. А. Ізмайловим і М. С. Шрайбером в 1938 р.

У методі тонкошарової хроматографії *нерухома тверда фаза* (силікагель, оксид алюмінію, порошок целюлози) тонким шаром наноситься на скляну, пластмасову або металеву пластинку.

В якості *рухомої фази* використовують різні розчинники або їх суміші, органічні та неорганічні кислоти. Вибір розчинника залежить від природи сорбенту і властивостей аналізованих сполук. Наприклад, при хроматографуванні амінокислот використовують суміш п-бутанолу з оцтовою кислотою і водою, при аналізі неорганічних іонів – водні буферні розчини, що створюють постійне значення рН.

У ТШХ частіше використовують **висхідний спосіб** отримання хроматограми. Розчин зразка наносять мікропіпеткою на невеликій відстані від краю пластинки на стартову лінію, і край пластинки занурюють в розчинник, який діє як рухома фаза рідинної адсорбційної хроматографії. Під дією капілярних сил розчинник піднімається вгору по пластинці і з різною швидкістю переносить за собою компоненти суміші, що призводить до їх просторового розподілення. Щоб розчинник не випаровувався з поверхні сорбенту, пластинка під час розділення повинна бути поміщена в герметично закриту прозору камеру (хроматографічну камеру). Компоненти, що розділяються на пластинці, утворюють окремі зони (плями).

Хроматографування продовжують до тих пір, поки розчинник не пройде від лінії старту (близько 10 см) до так званої лінії фронту. Після цього пластинку виймають з хроматографічної камери, підсушують на повітрі і визначають положення плям.

Схема розділення суміші речовин методом тонкошарової хроматографії наведена на рис. 5. 3. Розташування плям досліджуваних компонентів А, В, С на пластинці в кінці досліду характеризує їх спорідненість до сорбенту.

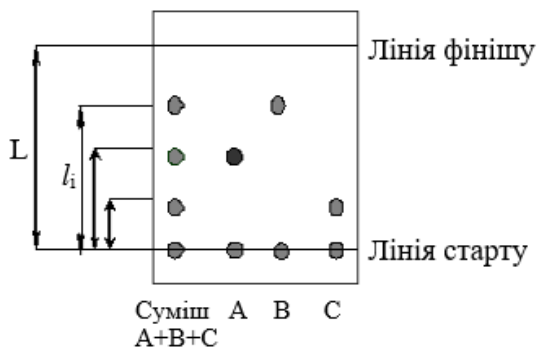


Рис. 5. 3. Схема розділення методом висхідної тонкошарової хроматографії

У **низхідній хроматографії** розчинник пересувається по шару вниз під дією і капілярних, і гравітаційних сил.

Горизонтальна хроматографія виконується у вигляді кругової з вільним випаровуванням розчинника.

У **круговій хроматографії** в центр горизонтально встановленої пластинки вносять краплю аналізованої суміші і безперервно подають розчинник, який під дією капілярних сил рухається в радіальному напрямку від центру. Компоненти суміші розташовуються в шарі у вигляді концентричних кілець.

Сорбційні властивості системи в ТШХ характеризуються рухливістю R_f – відносною швидкістю переміщення компонентів в тонкому шарі.

Величини R_f розраховуються з експериментальних даних (рис. 5. 3):

$$R_f = \frac{l_i}{L},$$

де l_i – відстань від стартової лінії до центру плями, L – відстань, пройдена розчинником від стартової лінії до лінії фронту розчинника.

R_f характеризує положення плями на хроматограмі. Ця константа встановлюється для даної речовини на даному сорбенті в даній системі розчинників.

На величину R_f впливають якість і активність сорбенту, його вологість, товщина шару, якість і природа розчинника, техніка

експерименту (спосіб нанесення проби, спосіб детектування) і інші фактори.

На практиці часто користуються відносною величиною $R_{f, \text{відн.}}$:

$$R_{f, \text{відн.}} = \frac{R_{f,i}}{R_{f, \text{ст}}}$$

де $R_{f, \text{ст.}}$ також розраховують за рівнянням, вказаним вище.

Розділення двох речовин з $R_{f, 1}$ і $R_{f, 2}$ практично можливо, якщо $R_{f, 1} > R_{f, 2}$ і $\Delta R_f \geq 0,1$.

Ефективність обраного варіанту ТШХ (адсорбційної, розподільної, іонообмінної) і хроматографічної системи можна оцінити за фактором розділення (селективності) двох речовин з різними коефіцієнтами розділення:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{\left(\frac{1}{R_{f,2}} - 1 \right)}{\left(\frac{1}{R_{f,1}} - 1 \right)}$$

Якісний аналіз. Найпростіша ідентифікація речовини може бути проведена, якщо пляма визначаємої речовини має характерне забарвлення. Безбарвні хроматограми проявляють відповідними реагентами, як правило, груповими. За характерним забарвленням утворених кольорових зон судять про склад аналізованої проби. При обробці пластинки, наприклад, парами йоду чітко проявляються ненасичені сполуки; при обприскуванні пластинки тіоціанатом кобальту аміни утворюють блакитні плями на рожево-білому фоні.

У фізичних методах проявлення використовують здатність деяких речовин до флуоресценції під дією УФ-випромінювання.

Найбільш загальний підхід до якісного аналізу заснований на визначенні R_f . При дотриманні стандартних умов отримують відтворювані значення R_f , які можна використовувати з аналітичною метою, порівнюючи їх з табличними, якщо вони отримані в тих же умовах досліду. Проте, надійніше використовувати значення $R_{f, \text{відн.}}$ (табл. 5. 1).

Для виявлення компонентів застосовують також **метод свідків (стандартних речовин)**. Стандартна речовина в тому ж розчиннику наноситься на стартову лінію поруч з аналізованою пробой і її хроматографують в тих же умовах (рис. 5. 3). Після закінчення хроматографування і проявлення хроматограми приступають до ідентифікації речовин. Збіг R_f компонента проби і одного зі свідків дозволяє провести ототожнення речовин (табл. 5. 1).

Кількісні визначення в ТШХ можуть бути зроблені безпосередньо на пластинці, в цьому випадку вимірюють площу плями і по заздалегідь побудованому градуовальному графіку знаходять кількість речовини.

Застосовується також пряме спектрофотометрування пластинки за спектрами відбиття і за спектрами поглинання (фотоденситометрія), для кількісних розрахунків попередньо будують градуовальний графік, реєструючи оптичну густину в центрі плями.

Таблиця 5. 1

Рухомі фази, проявники, величини R_f деяких катіонів при розділенні на мікрокристалічній целюлозі методом ТШХ

Катіон	Рухома фаза, %	Проявник	R_f
Hg(I)	н-бутанол – вода (85:15); pH 3,0 (CH ₃ COOH)	Водний розчин K ₂ CrO ₄	0,13
Ag(I)			0,11
Pb(II)			0,05
Zn(II)	Етанол – 5 М HCl (90:10)	Дитізон	0,93
Fe(III)		Самоідентифікація	0,80
Co(II)		1-нітрозо-2-нафтол	0,33
Ni(II)		Диметилглюксим	0,33
Ca(II)	Ізопропанол – вода – – 1 М HCl (40:20:20)	Алізарин	0,73
Sr(II)		Родізонат калія	0,66
Ba(II)		Родізонат калія	0,55

Найбільш точним вважається метод, коли аналізовану речовину видаляють з пластинки механічним шляхом або вимивають

відповідним розчинником, а потім аналізують спектрофотометричним, флуориметричним, атомно-абсорбційним методами.

Переваги методу ТШХ:

- простота методики виконання та апаратури;
- експресність;
- не вимагає великої кількості речовини для аналізу.

Метод широко використовується для ідентифікації компонентів ліків, біохімічних препаратів, неорганічних речовин.

Паперова хроматографія (ПХ)

Замість пластинок з нанесеним тонким шаром сорбенту можна використовувати спеціальний хроматографічний папір у вигляді листів або смужок. **Хроматографічний папір** повинен бути хімічно чистим, нейтральним, інертним по відношенню до компонентів розчину і рухомої фази і бути однорідним по щільності; має значення структура молекул целюлози в папері, орієнтація волокон та інші властивості, що впливають на швидкість руху рухомої фази.

Основні операції в паперовій хроматографії проводяться приблизно так само, як і в тонкошаровій.

Для *розділення водорозчинних речовин*, наприклад, неорганічних іонів, в якості **рухомої фази** зазвичай беруть органічний розчинник, а в якості **нерухомої фази** – воду (папір заздалегідь змочують водою).

Для *розділення компонентів, добре розчинних в органічних розчинниках*, гідрофільний папір перетворюють в гідрофобний, просочуючи його розчинами органічних речовин (парафіну, рослинного масла та ін.), а в якості рухомої фази використовують воду, водний розчин якої-небудь кислоти або лугу, буферний розчин.

Розчинники рухомої і нерухомої фаз не повинні змішуватися, склад розчинника в процесі хроматографування не повинен змінюватися, розчинники повинні легко видалятися з паперу.

Індивідуальні розчинники використовуються досить рідко. Найчастіше для цієї мети застосовують суміші речовин, наприклад, бутилового або амілового спирту з метиловим або етиловим спиртом, суміші бутилового спирту з оцтовою кислотою, амоніаком та ін.

За технікою виконання розрізняють такі **види паперової хроматографії**: одновимірну, двовимірну, кругову і електрофоретичну.

Для *отримання двовимірних хроматограм* хроматографування проводять двічі: після обробки проби одним розчинником хроматограму обертають на 90° і хроматографують вдруге вже іншим розчинником. Така методика дозволяє проводити більш тонке розділення компонентів суміші.

Специфічним прийомом є **поєднання ПХ і електрофорезу**. Для цього до вологого листу хроматографічного паперу прикладають постійну електричну напругу. Додатковий вплив електричного поля призводить до більш чіткого розділення, особливо для іонів з різними зарядами. Електрофорез можна проводити одночасно з хроматографуванням, а також до або після хроматографування.

Якісний склад проби в методі паперової розподіленої хроматографії так само, як і в ТШХ, може бути встановлений або за специфічним забарвленням окремих плям на хроматограмі, або за числовими значеннями R_f кожного компонента.

Кількісне визначення в ПХ виконують за хроматографічними характеристиками (за площею плями на хроматограмі та інтенсивністю її забарвлення) або після вимивання компонента з поверхні паперу та подальшим його визначенням відповідним фізико-хімічним методом.

5. 1. 3. Газова хроматографія

Газова хроматографія (ГХ) – метод розділення летких сполук. ГХ - це варіант хроматографії, в якому рухомою фазою є інертний газ (газ-носіє), що проходить через нерухому фазу, яка характеризується великою площею поверхні.

Зазвичай **в якості рухомої фази** використовують гелій, азот, аргон, водень, карбон (IV) оксид або повітря. *Газ-носіє* повинен бути інертним по відношенню до речовин, які розділяють, і сорбенту, вибухобезпечним і досить чистим. Вибір газу-носія в кожному конкретному випадку повинен забезпечувати відповідність його фізичних властивостей отриманню високої ефективності колонки і достатньої чутливості детектора.

Залежно від агрегатного стану нерухомої фази газова хроматографія розділяється на:

- *газо-адсорбційну*, коли нерухомою фазою є твердий адсорбент,
- *газо-рідинну*, коли нерухомою фазою є рідина, нанесена на поверхню твердого носія.

Газова хроматографія дозволяє проаналізувати газоподібні, рідкі та тверді речовини з молекулярною масою менше 400, що задовольняють певним *вимогам*, головні з яких – леткість та термостабільність.

Кількісний аналіз можна провести тільки в тому випадку, якщо речовина термостійка, тобто випаровується в дозаторі відтворено і елююється з колонки без розкладання. При розкладанні речовини на хроматограмі з'являються помилкові піки, які відносяться до продуктів розкладу. Аналізуєма речовина не повинна утворювати стійких сольватів при розчиненні в нерухомій рідкій фазі і реагувати з матеріалами, з яких виготовлені деталі хроматографа. ГХ частіше використовують як метод аналізу органічних сполук, хоча цим методом можна визначати майже всі елементи періодичної системи у вигляді летких сполук.

Газоадсорбційна (газотвердофазна) хроматографія (ГАХ)

У газоадсорбційній хроматографії в якості нерухомої фази застосовують різні адсорбенти – високодисперсні синтетичні або природні матеріали з високою питомою поверхнею ($10\text{--}1000\text{ м}^2/\text{г}$), які поглинають гази або пари. Адсорбція молекул з газової фази відбувається за рахунок міжмолекулярних взаємодій, які послаблюються при підвищенні температури.

Адсорбент повинен характеризуватися такими основними властивостями: -селективність, відсутність каталітичної активності та хімічна інертність до компонентів суміші, що розділяються, достатня механічна міцність.

Основними адсорбентами газоадсорбційної хроматографії є активоване вугілля, силікагель, оксид алюмінію. Неоднорідність поверхні активних адсорбентів не дає можливості визначати сильно адсорбовані полярні молекули, однак, останнім часом промисловістю випускаються адсорбенти з досить однорідною поверхнею, такі, як пористе скло, пористі полімери, синтетичні цеоліти (молекулярні сита), макропористі силікагелі (сілохром-), що дозволяє проводити аналіз сумішей сильнополярних речовин.

Найбільш широко метод газоадсорбційної хроматографії застосовують для аналізу сумішей газів і низькокиплячих вуглеводнів, що не містять активних функціональних груп. Наприклад, для розділення O_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 застосовують глинисті матеріали; сорбенти, які мають назву порапаки, використовують для розділення гідридів металів (Ge, As, Sn, Sb).

Метод ГАХ з колонками, заповненими пористими полімерними сорбентами – зручний і швидкий спосіб визначення води в неорганічних і органічних матеріалах.

Газорідинна хроматографія

В аналітичній практиці часто використовують метод газорідинної хроматографії. Це обумовлено надзвичайною різноманітністю рідких нерухомих фаз.

У газорідинній хроматографії **нерухомою фазою** служить практично нелетка при температурі колонки рідина, нанесена на твердий носій.

Кількість **рідкої фази** становить 5-30 % від маси твердого носія.

Вимоги до рідкої фази:

- здатність добре розчиняти компоненти суміші (якщо розчинність мала, компоненти будуть виходити з колонки дуже швидко);
- інертність по відношенню до компонентів суміші і твердого носія;
- мала леткість (щоб не випаровувалася при робочій температурі колонки);
- термічна стійкість;
- висока селективність, тобто здатність розділяти суміш компонентів;
- невелика в'язкість (інакше сповільнюється процес дифузії);
- здатність утворювати при нанесенні на носій рівномірну плівку, міцно з ним зв'язану.

Природа рідкої фази є тим основним фактором, який визначає послідовність виходу компонентів з колонки.

В якості рідких фаз застосовують:

- неполярні речовини (наприклад, парафіни, сквалан, вазелінове масло, апієзони);
- помірно полярні (естери, нітрили тощо);
- полярні (поліетиленгліколі або карбовакс, гідроксиламін тощо).

Кожна рідка фаза має температурні межі застосування.

Нижня температурна межа – мінімальна робоча температура, яка відповідає застиганню рідкої фази. Зазвичай вибирають

мінімальну робочу температуру колонки, яка вище точки застигання рідкої фази на 10-15 °С.

Верхня температурна межа – максимально допустима робоча температура (МДРТ) рідкої фази, вище якої фаза починає руйнуватися з утворенням летких сполук.

Найбільший температурний діапазон використання в газо-рідинній хроматографії мають силіційорганічні полімери, наприклад, метилсилікони – при кімнатній температурі вони знаходяться у рідкому стані, а МДРТ їх досягає 300-350 °С.

Найбільш термостабільними рідкими фазами є карборан-силоксанові полімери, в які входять атоми бору, силіцію і карбону. МДРТ цих сполук досягає 400 °С.

Твердим носієм зазвичай служить практично інертна тверда речовина, на яку наносять нерухому рідку фазу. Основне призначення твердого носія в хроматографічній колонці – утримувати рідку фазу на своїй поверхні у вигляді однорідної плівки. У зв'язку з цим твердий носій повинен мати значну питому поверхню (0,5-10 м²/г) з макропористою структурою. Крім того, твердий носій повинен *характеризуватися такими якостями*: відсутністю каталітичної активності, достатньою механічною міцністю, стабільністю при підвищених температурах, однорідністю пор за розмірами, максимальною однорідністю розміру зерен.

В якості твердих носіїв в газо-рідинній хроматографії використовуються діатоміти (кізельгур, інфузорна земля), синтетичні кремнеземи (макропористі силікагелі, пористе скло, аеросилогелі), полімерні носії на основі політетрафторетену тощо. Часто використовують модифіковані носії, ковалентно пов'язані з рідкою фазою. При цьому стаціонарна рідка фаза міцніше утримується на поверхні навіть при найвищих температурах колонки. Хімічно закріплена на поверхні носія нерухома фаза більш ефективна.

Апаратурне оформлення методу газової хроматографії

Для проведення газо-хроматографічних аналізів застосовуються спеціальні прилади – **газові хроматографи**.

Сучасний газовий хроматограф складається з наступних основних частин (рис. 5. 4):

1. *Пристрій підготовки проби* для хроматографічного аналізу (збагачення, концентрування, піроліз).
2. *Балон з газом-носієм і блок підготовки газу-носія*, що включає в себе очищення газу, регулятор витрати газу або тиску, вимірювач витрати газу.
3. *Пристрій для введення проби і для її випаровування* – дозатор-випарник.
4. *Блок аналізатора*, що включає в себе хроматографічну колонку і термостат колонки, що регулює потрібну температуру і вимірює її.
5. *Детектор - пристрій*, що перетворює зміну складу компонентів в електричний сигнал, пропорційний їх концентрації .
6. *Реєстратор*, який записує результати хроматографічного аналізу.
7. *Електронний інтегратор*, автоматично фіксує площу піку і час його виходу; принтер, дисплей.

Одним з основних вузлів газового хроматографа є **дозатор**, який призначений для точного кількісного відбору проби і введення її в хроматографічну колонку. У хроматографі дозатор-випарник встановлюється безпосередньо біля входу в хроматографічну колонку. Він являє собою невелику ємність, з'єднану зі входом до хроматографічної колонки, що має термостійку гумову мембрану, яка може самоущільнюватися.

У дозаторі слід підтримувати таку температуру, при якій відбувалося б повне і швидке випаровування рідкого зразка.

Разом з газом-носієм введений пароподібний зразок надходить в колонку, де відбувається його сорбція.

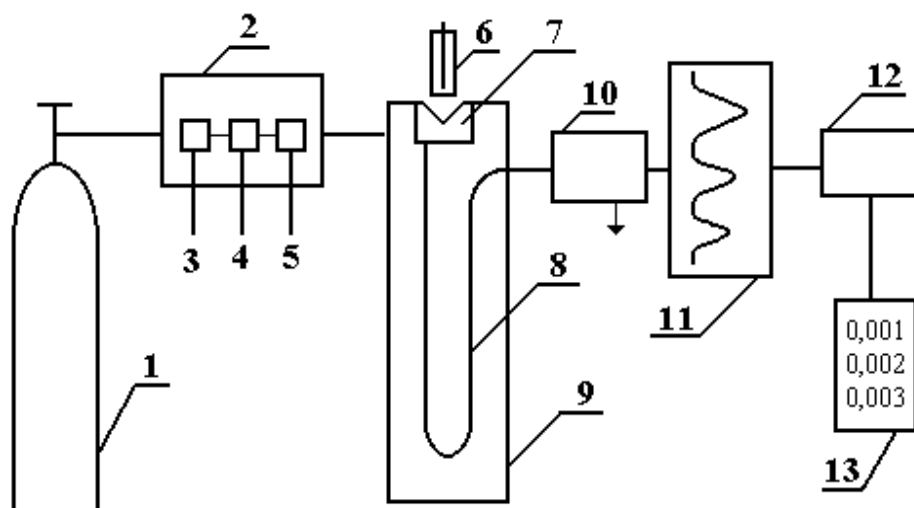


Рис. 5. 4. Блок-схема газового хроматографа: 1 – балон зі стисненим газом; 2 – блок підготовки газу-носія; 3 – регулятор витрати газу; 4 – вимірювач витрати газу; 5 – фільтр; 6 – мікрошприц для введення проби; 7 – випарник; 8 – хроматографічна колонка; 9 – термостат; 10 – детектор; 11 – самописець; 12 – інтегратор; 13 – принтер

Хроматографічні колонки різні за формою, розмірами і матеріалами. Найбільш поширені спіральні, U- і W-подібні колонки. Довжина насадкових колонок 1÷6 метрів, а капілярних – 10÷100 метрів. Матеріал колонок повинен бути хімічно інертним по відношенню до компонентів проби. Хроматографічні колонки термостатуються.

Детектор призначений для безперервного визначення концентрації речовин в елюаті, шляхом вимірювання певного фізико-хімічного або фізичного параметра, пропорційного концентрації речовини. Отриманий електричний сигнал реєструється самописним приладом. У таблиці 5. 2 наведені характеристики хроматографічних детекторів.

Таблиця 5. 2

Порівняльні характеристики хроматографічних детекторів

Детектор	Межа виявлення	Діапазон лінійності детектора
Катарометр	10^{-12} г/мл	10^5
Полум'яно-іонізаційний	10^{-12} г/с	10^7
Електронного захвату	10^{-14} г/мл	10^4
Термоіонний	10^{-15} г/с	10^3
ІЧ-спектрометр	> 1 мкг	10^3
Мас-спектрометр	$10^{-14} - 10^{-12}$ г	10^4

Якісний хроматографічний аналіз

Якісними характеристиками хроматографуємих речовин в певних умовах проведення досліду слугують *утримуваний об'єм* і *час утримання*. Якісний аналіз заснований на вимірюванні і порівнянні цих величин.

Існує кілька *методів ідентифікації на основі характеристик утримування*:

1. Застосування індивідуальних еталонних речовин.
2. Використання табличних даних щодо характеристики утримування.
3. Використання графічних або аналітичних залежностей між характеристиками утримування та іншими фізико-хімічними властивостями речовин.
4. Нехроматографічні методи ідентифікації. Можливе використання також методів ядерного магнітного резонансу, полум'яної фотометрії та інших, включаючи і хімічні методи (наприклад, із застосуванням хімічних реакцій до і після хроматографічної колонки).

Кількісний хроматографічний аналіз

Кількісний хроматографічний аналіз заснований на вимірюванні висоти або площі піку, які залежать від концентрації хроматографуємої речовини. Найчастіше для кількісних розрахунків вимірюють площу піку (S).

Для вимірювання площі піків існує кілька прийомів. **Спрощений метод** полягає в знаходженні добутку між висотою піка (h) на його шириною, виміряною на відстані, рівній половині висоти ($w_{1/2}$). Цей метод дуже поширений і досить точний. Його застосування можливе за умови отримання симетричних піків і при повному розділенні речовин.

Основними методами кількісного аналізу є наступні: метод абсолютного градуювання, метод внутрішнього стандарту, метод простих нормувань і нормування з поправочними коефіцієнтами.

У методі **абсолютного градуювання** (зовнішнього стандарту) експериментально визначають залежність висоти або площі піку від концентрації речовини і будують градуювальні графіки. Далі визначають ті ж параметри піків в аналізованій суміші і по градуювальним графікам знаходять концентрацію аналізованої речовини. Цей простий і точний метод є основним методом визначення мікродомішок. Крім того, метод не вимагає розділення всіх компонентів суміші, а обмежується лише тими, визначення яких необхідно в даному конкретному випадку.

Метод **внутрішнього стандарту** заснований на введенні в аналізовану суміш точно відомої кількості стандартної речовини. В якості стандартної вибирають речовину, близьку за фізико-хімічними властивостями до компонентів суміші. Ця речовина має бути відсутня в досліджуваній суміші і давати на хроматограмі пік, відокремлений від інших компонентів. Після хроматографування вимірюють площі піків аналізованого компонента (S_i) і стандартною речовини (S_{cm}). Масову частку компонента (ω_i , %) розраховують за формулою:

$$\omega_i = \frac{S_i}{S_{cm}} \cdot r \cdot 100\%,$$

де r – відношення маси внутрішнього стандарту до маси проби.

Перевагою методу внутрішнього стандарту є висока відтворюваність та точність, відсутність впливу на вимірювані величини невеликих коливань умов досліду.

До *недоліків* відносяться вимога точного дозування стандарту і повного відділення піку стандарту від піків аналізованих речовин. Використання калібрування можливо тільки для тієї області концентрацій, в якій зберігається лінійна залежність між показаннями детектора і концентрацією речовини, яку визначають.

Метод простих нормувань найчастіше використовують на практиці. Для його використання необхідно, щоб на хроматограмі були зареєстровані всі компоненти, що входять до складу аналізованої суміші; суму площин всіх піків приймають за 100 %. Тоді відношення площі одного піку до суми площ, помножене на 100, буде характеризувати масову частку (%) компонента в суміші.

Цей метод заснований на тому припущенні, що речовини, взяті в однаковій кількості, дають одну і ту ж площу піку, незалежно від їх будови, що наближено виконується, якщо речовини хімічно схожі, а в якості газу-носія застосовується газ з високою теплопровідністю (водень або гелій).

Метод нормування застосовується, головним чином, для рутинних аналізів малокомпонентних сумішей.

Практичне застосування газової хроматографії

Газова хроматографія – один з найбільш перспективних фізико-хімічних методів аналізу. В даний час навряд чи існує науково-дослідна або виробнича лабораторія, що займається аналізом органічних речовин, в якій була б відсутня хроматографічна апаратура.

Методом газової хроматографії аналізують нафтові і рудні гази, повітря, продукцію хімічної промисловості. Газова хроматографія використовується в біології, медицині, в технології переробки деревини, в лісохімії і харчовій промисловості.

5. 1. 4. Рідинна колонкова хроматографія

Рідинна хроматографія (РХ) – це метод розділення і аналізу складних сумішей речовин, в якому рухомою фазою служить рідина. Метод РХ застосовується для розділення більш широкого кола речовин, ніж метод ГХ, оскільки більшість речовин не є леткими та нестійкі при високих температурах.

У РХ розділення найчастіше відбувається при кімнатній температурі. Рідка рухома фаза, на відміну від газу в ГХ, що виконує тільки транспортну функцію, є активним елюентом. Молекули рідкої фази сорбуються на поверхні нерухомої фази. При проходженні через колонку молекули визначаемого компонента, що знаходяться в елюенті, витісняють молекули елюента з поверхні сорбенту. Застосовуючи різні елюенти, можна змінювати параметри утримування і селективність хроматографічної системи.

У **класичному варіанті РХ** в скляну колонку довжиною 1-2 м, заповнену сорбентом (розмір частинок 100 мкм), вводять аналізовану пробу і пропускають елюент. Швидкість проходження елюента під дією сили тяжіння мала, а тривалість аналізу значна. *Такий варіант РХ не вимагає* цінного устаткування і досі знаходить застосування.

У **високоєфективній РХ (ВЕРХ)** використовують сорбенти зі значно меншим розміром частинок - до 5-10 мкм (порівняно з класичною РХ), які мають значно більшу площу поверхні. Це дозволяє суттєво збільшити ефективність колонок, а для подолання гідродинамічного опору елюенти необхідно подавати в колонку під значним тиском, для чого використовують поршневі або пневматичні насоси. В ВЕРХ застосовується велика кількість детекторів: спектрофотометричні, флуориметричні, рефрактометричні, електро-

хімічні, іонізаційні, мас-селективні тощо. ВЕРХ дозволяє проводити розділення і визначення молекул, іонів, розділення макромолекул і біологічно активних молекул. До *переваг методу ВЕРХ* можна віднести універсальність, можливість автоматизації розділення і аналізу складних сумішей органічних і неорганічних речовин, експресність, ефективність і високу чутливість.

5. 1. 5. Адсорбційна хроматографія

У адсорбційному варіанті рідинної хроматографії в залежності від полярності нерухомої і рухомої фаз розрізняють **нормально-фазову (НФХ)** і **обернено-фазову (ОФХ)** хроматографії.

У **НФХ** використовують полярний адсорбент і неполярні рухомі фази.

У **ОФХ** використовують неполярний адсорбент і полярні рухомі фази.

Нерухома фаза повинна утримувати компоненти, що розділяються.

Рухома фаза, тобто розчинник, повинна забезпечити різну ємність колонки і ефективне розділення за прийнятний час.

Нерухомі фази. Як адсорбенти застосовують тонкодисперсні пористі матеріали. Полярні адсорбенти (SiO_2 , Al_2O_3 , оксиди металів тощо) мають на поверхні слабкокислотні ОН-групи, здатні утримувати речовини з основними властивостями. Полярні адсорбенти (графітована сажа, кизельгур, діатоміт) не виявляють селективності до полярних молекул. Використовують також сорбенти з прищепленими неполярними фазами, наприклад, силікагель з алкілсилільними групами від C_2 до C_{22} .

Рухомі фази. У РХ значну увагу приділяють вибору рухомої фази, оскільки вона дуже впливає на селективність розділення, ефективність колонки і швидкість руху хроматографічної смуги. Рухома фаза повинна розчиняти аналізуєму пробу, мати малу в'язкість, з неї має бути можливим виділення розділених компонентів. Рухома

фаза повинна бути інертна по відношенню до матеріалів усіх частин хроматографа, безпечною, дешевою.

Елюююча сила розчинника показує, у скільки разів енергія сорбції даного елюента більше, ніж енергія сорбції елюента, обраного в якості стандарту.

Метод адсорбційної ВЕРХ – це метод визначення органічних сполук багатьох класів, його широко використовують при аналізі сумішей амінокислот, білків, лікарських препаратів.

5. 1. 6. Розподільна хроматографія

Метод розподільної або рідинно-рідинної хроматографії заснований на розподіленні речовини між двома рідинами, що не змішуються, подібно до того, як це відбувається в багаторазовій ступінчастій екстракції.

Рідку нерухому фазу наносять на пористий досить інертний сорбент і заповнюють їм розподільну колонку. При проходженні рідкої рухомої фази через колонку суміш розділяється на компоненти головним чином за рахунок їх різної розчинності в рідкій нерухомій фазі.

У *нормально-фазовій розподільній хроматографії* використовують такі системи: полярний розчинник (вода, спирт) фіксований на твердому носії – силікагелі, діатоміті, целюлозі, оксиді алюмінію. Полярною фазою в цьому випадку служать неполярні розчинники – ізооктан, бензол та ін.

У *обернено-фазовій розподільній хроматографії* неполярний розчинник фіксують на носії, а в якості рухомої фази використовують полярні розчинники (вода, спирт, буферні розчини, сильні кислоти).

Метод розподільної хроматографії застосовують для розділення сильнополярних сполук, амінокислот, фенолів, фенілкарбонових кислот і ін.

Особливості рідинних хроматографів

Рідинний хроматограф – більш складний прилад у порівнянні з газовим. Це обумовлено тим, що система подачі елюента включає ряд додаткових вузлів: систему дегазації, градієнтний пристрій, насоси і вимірники тиску.

В методі ВЕРХ зазвичай використовують прямі *колонки* довжиною 10, 15, 25 см з внутрішнім діаметром 4,0÷5,5 мм. У мікроколоночних хроматографах використовують колонки довжиною 5÷6 см і діаметром 1,0÷2,0 мм. Колонки виготовляють зі скла або нержавіючої сталі.

5. 2. ЕКСТРАКЦІЙНІ МЕТОДИ

Одним з перспективних методів розділення і концентрування є екстракція.

Екстракція – це метод, заснований на розподілу розчиненої речовини між двома незмішуваними фазами (найчастіше - рідкими). Зазвичай в практиці застосовують системи, в яких однією фазою є водний розчин, а іншою – органічний розчинник.

За допомогою екстракції можна *розділяти* багатокомпонентні системи, причому ефективніше і швидше, ніж це досягається іншими методами. Екстракційні методи придатні для абсолютного і відносного *концентрування*, *вилучення* в екстракт мікроелементів або матриці, індивідуального і групового *виділення* елементів.

Задача екстракції полягає в тому, щоб повно і селективно перевести компонент з водної фази в органічну. Для цього необхідно підібрати умови утворення відповідних сполук (наприклад, комплексів металів), у вигляді яких компонент може знаходитися в органічній фазі.

Основними перевагами екстракційного методу є висока вибірковість і якість розділення, можливість роботи як з макро-, так і з мікроконцентраціями.

Умови екстракції речовини

1. Для того, щоб іон металу та інші заряджені частинки перейшли в органічну фазу, необхідно нейтралізувати заряд. Іони металу можна зв'язати в незаряджений комплекс; комплекси, що мають заряд, можна екстрагувати у вигляді іонних асоціатів.
2. Екстракція можлива, якщо розчинність екстрагуємої сполуки в органічному розчиннику вище, ніж у воді; чим більше енергія сольватації і менше енергія гідратації, тим вище ступінь вилучення.
3. Для того, щоб сполука була добре розчинна в органічному розчиннику, необхідно забезпечити її гідрофобність, тобто повинні бути, як правило, відсутні гідрофільні групи ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ тощо), і зовнішня органічна частина хелату повинна бути досить об'ємною, що буде сприяти блокуванню гідрофільної частини молекули.
4. Зі збільшенням розміру молекул екстрагуємих сполук ступінь вилучення зазвичай підвищується, оскільки великі молекули сильніше руйнують структуру води.
5. Екстракції сприяє сольватація молекулами екстрагенту. Наприклад, екстракція іонів кадмію, кобальту та інших двозарядних іонів 8-оксихіноліном в хлороформі забезпечується утворенням сольватів складу $\text{Me}(\text{Ox})_2 \cdot n\text{HOx}$.
6. При екстракції іонних асоціатів важливими є заряд і розмір іонів; екстракція погіршується зі збільшенням заряду і зменшенням розміру іонів. За інших однакових умов зазвичай краще екстрагуються однозарядні іони, гірше – дво- і особливо тризарядні.
7. У рівних умовах більш стійкі комплекси екстрагуються краще.

5. 2. 1. Основні закони і кількісні характеристики

Розподілення речовини А в умовах рівноваги в системі, що складається з двох обмежено змішуваних рідких фаз, можна представити у вигляді:

$$A_{(B)} \leftrightarrow A_{(O)},$$

де $A_{(B)}$ – вміст речовини А у водної фази; $A_{(O)}$ – вміст речовини А в органічній фазі.

Звідси випливає, що при постійній температурі і тиску відношення активностей однієї і тієї ж форми розчиненої речовини в цих фазах – величина постійна (**закон розподілення Нернста**). Величину K_D^0 називають **константою розподілу**. У реальних умовах, оскільки коефіцієнти активності не завжди відомі, використовують **константу розділення**:

$$K_D = \frac{[A]_{(O)}}{[A]_{(B)}}$$

Екстрагована речовина може знаходитися в розчині в різних формах.

Практичний інтерес представляє відношення сумарних концентрацій всіх речовин в двох фазах, тобто **коефіцієнт розподілу**:

$$D = \frac{C_{(O)}}{C_{(B)}}.$$

Значення коефіцієнта розподілу залежить від умов екстракції, наприклад, від рН і концентрації екстрагенту.

Кількість речовини в кожній з фаз дорівнюватиме:

$$Q_{(B)} = C_{(B)}V_{(B)} \quad \text{та} \quad Q_{(O)} = C_{(O)}V_{(O)},$$

де $C_{(B)}$ та $C_{(O)}$ – концентрація речовини в фазах; $V_{(B)}$ та $V_{(O)}$ – об'єм фаз.

Коефіцієнт розподілу D пов'язаний зі **ступенем вилучення E** наступним співвідношенням:

$$E = \frac{C_{(O)}V_{(O)} \cdot 100}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{D}{D + V_{(B)}/V_{(O)}} 100.$$

Якщо $V_{(O)} = V_{(B)}$, то рівняння набуває такого вигляду:

$$E = \frac{D \cdot 100}{D + 1}.$$

Звідси коефіцієнт розподілу буде розраховуватися за формулою:

$$D = \frac{E}{100 - E}$$

Коефіцієнт розподілу D виражає співвідношення загальних концентрацій речовини в обох фазах, отже, ця величина буде залежати від умов розподілу і не залежати від об'ємів фаз.

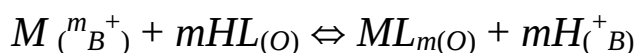
На відміну від D , *ступінь вилучення E* , який виражає долю проекстрагованої речовини від загальної її кількості, *залежить від співвідношення об'ємів фаз при одному і тому ж коефіцієнті розподілу* речовина при постійному об'ємі водної фази $V_{(B)}$ вилучають тим повніше, чим більше об'єм органічної фази $V_{(O)}$.

Для практичного розділення двох речовин А і В необхідно, щоб 99 % речовини А перейшло в органічну фазу, а 99 % речовини В залишилося в водній фазі. Інакше кажучи: щоб коефіцієнт розподілу ($\alpha_{A/B}$ або $S_{A/B}$) складав $\alpha_{A/B} \geq 10^2$, а добуток коефіцієнтів розподілу речовин був близьким до одиниці ($D_A D_B \approx 1$). Про можливість розділення двох речовин А і В судять за допомогою **коефіцієнта розділення $S_{A/B}$** .

Коефіцієнт розділення (S) – це відношення коефіцієнтів розподілу двох речовин А і В, які розділяються:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}$$

При екстракції внутрішньокмплесних сполук ML_m рівновага може бути представлена рівнянням:



Константа цієї рівноваги називається константою екстракції K_{ex} та має вигляд:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(O)}[H^+]_{(B)}^m}{[M^{m+}]_{(B)}[HL]_{(O)}^m}.$$

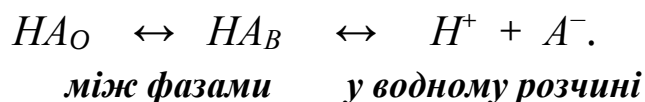
Якщо припустити, що концентрація різних форм комплексів іона металу в водному середовищі дуже мала в порівнянні з $[M^{m+}]$, тоді:

$$C_B = [M^{m+}], \quad D = \frac{[ML_m]_{(O)}}{[M^{m+}]_{(B)}} \quad \text{та} \quad K_{ex} = D \left[\frac{[H^+]_{(B)}}{[HL]_{(O)}} \right]^m.$$

При логарифмуванні одержуємо рівняння прямої:

$$\lg D = \lg K_{EX} + m \lg [HL]_{(O)} + m \text{pH}$$

Повнота екстракції слабких електролітів, наприклад, слабких кислот, значною мірою залежить від рН водного розчину. Екстракція слабких кислот (НА) описується рівнянням:



Зі збільшенням рН рівновага зсувається праворуч, концентрація неіонізованих молекул кислоти у водному розчині зменшується, а відповідно, зменшується і концентрація кислоти в органічній фазі. При досить високому значенні рН практично вся кислота знаходиться в іонізованому стані, тому в цьому випадку перехід кислоти (точніше солі, яка утворилася) в шар органічного розчинника практично неможливий. Навпаки, зі зменшенням рН, збільшується вміст неіонізованих молекул кислоти у водному розчині, і як наслідок, зростає і кількість екстрагованої кислоти.

5. 2. 2. Способи здійснення екстракції

Періодична екстракція є екстракцією речовини з водної фази окремими порціями свіжого екстрагента. При досить високих значеннях коефіцієнта розподілу одноразова екстракція дозволяє кількісно вилучити речовину в органічну фазу. Ефективність одноразової екстракції можна характеризувати ступенем вилучення,

який розраховується за нижче наведеною формулою. Якщо одноразова екстракція не забезпечує достатнього ступеня вилучення, то R можна підвищити за рахунок збільшення $V_{(O)}$, або застосувавши багаторазову екстракцію.

Частина речовини, що залишилася у водній фазі після першої екстракції, буде дорівнювати :

$$(1 - E) = \frac{C_{(B)}V_{(B)}}{C_{(B)}V_{(B)} + C_{(O)}V_{(O)}} = \frac{1}{D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1}.$$

Після будь-якої n-кратної екстракції залишок речовини у водній фазі можна розрахувати за формулою:

$$(1 - E) = \frac{1}{\left[D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n}$$

Звідси ступінь вилучення після n-кратної екстракції дорівнює:

$$E = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \frac{V_{(O)}}{V_{(B)}} + 1 \right]^n} \right]$$

Обчислення числа екстракцій для досягнення заданої кінцевої концентрації екстрагуємої речовини здійснюють за формулою:

$$n = \frac{\lg c_{\text{нач}} - \lg c_{\text{кон}}}{\lg(V_{\text{в}} + V_{\text{екс}} D) - \lg V_{\text{в}}}$$

Розрахунок розподілу речовини в залежності від числа екстракцій показує, що для досягнення максимального ступеня екстракції число послідовних екстракцій може бути не більше 5-6 при $D = 1$.

Періодичну екстракцію переважно проводять в **ділильній воронці**. У ділильну воронку вводять водний розчин, що містить сполуку, яку екстрагують, і органічний розчинник, що не змішується з

водною фазою. Потім воронку енергійно струшують для забезпечення контакту фаз. Після струшування фази розділяють.

Безперервна екстракція – здійснюється при безперервному і відносному переміщенні двох фаз; одна з фаз, зазвичай водна, залишається нерухомою.

Протитечієва екстракція. Послідовність операцій в протитечієвому розподілі полягає в тому, що верхня, як правило, органічна фаза переноситься послідовно через серію екстракційних трубок і в кожній з них контактує зі свіжими порціями нижньої водної фази до встановлення рівноваги. Таким чином, на кожній стадії відбувається розподіл речовин між свіжими порціями обох фаз. Процес встановлення рівноваги і перенесення повторюють n раз.

Протитечієву екстракцію застосовують для розділення складних сумішей, а також для виділення малих кількостей компонентів з великих об'ємів вихідного матеріалу. Наприклад, за допомогою приладу, що складається з 40 трубок, був виділений протоген з 4 тон яловичої і свинячої печінки.

5. 2. 3. Екстрагенти і розбавлювачі

Екстракційні процеси за типом використовуваного екстрагента можна розділити на три групи:

1) екстракція кислотними (катіонообмінними) екстрагентами.

До них відносяться карбонові і нафтонові кислоти; фосфорорганічні і сульфокислоти; хелатоутворюючі екстрагенти: β -дикетони, купферони, гідроксамові кислоти, 8-оксихінолін, диметилгліоксим, дифенілтіокарбазон, диетилдитіокарбамінати;

2) основними (аніонообмінними) екстрагентами. Це солі третинних амінів і четвертинних амонієвих основ ($R_4N^+X^-$); солі тетрафенілфосфонію $((C_6H_5)_4P^+X^-)$ та тетрафениларсонію $((C_6H_5)_4As^+X^-)$;

3) нейтральними екстрагентами. До них відносяться етери: диетиловий, 2,2-дихлордиетиловий; кетони: метилізобутилкетон,

циклогексанон; диантипірилметан і його аналоги; трибутилфосфат; сульфіді ($RR'S$); сульфоксиди ($RR'SO$); фосфати ($(RO)_3PO$); фосфонати ($(RO)_2RPO$); фосфінати ($(RO)R_2PO$); фосфіноксиди (R_3PO); фосфіни ($(C_6H_5)_3P$) тощо.

Нейтральні екстрагенти, як правило, мають високу донорну здатність. Їх використовують для екстракції незаряджених комплексів іонів металів з лігандами типу Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- .

Серед кислотних екстрагентів часто використовують хелатоутворюючі реагенти і фосфорорганічні кислоти.

Зазвичай всі екстрагенти (за виключенням ізоамілового спирту та диетилового етеру) використовують у вигляді їх розчинів в органічному розчиннику.

Органічний розчинник-розбавлювач покращує екстракційні і фізичні властивості органічної фази.

До розбавлювачів висуваються вимоги:

- відносна густина розчинника (щодо води) значно більше або менше одиниці, в цьому випадку фази добре розшаровуються;
- слабка розчинність в воді;
- мала токсичність;
- невисока вартість.

Широко використовують такі розчинники, як карбон тетрахлорид CCl_4 ($\rho = 1,59$), хлороформ $CHCl_3$ ($\rho = 1,49$), рідше бензен C_6H_6 (токсичний, $\rho = 0,88$), гексан ($\rho = 0,66$), толуен ($\rho = 0,87$).

5. 2. 4. Типи екстрагуємих сполук

Можна виділити два типи екстрагуємих сполук: неіонізовані (однорідно- і змішано-лігандні комплекси) та іонні асоціати. У свою чергу кожен тип об'єднує сполуки, що відрізняються будовою, природою зв'язку і характером взаємодії з екстрагентом.

Координаційно-несольватовані нейтральні сполуки. До цієї групи належать сполуки з переважно ковалентним зв'язком, тому вони

в помітному ступені не гідратуються і не сольватуються. Розподіл подібних сполук добре описується законом розподілу.

Ці сполуки екстрагуються розчинниками різної природи, а інертними розчинниками (бензен, карбон тетрахлорид) – вибірково. У практиці аналізу використовують екстракцію галогенідів арсену, германію та ртуті.

Внутрішньокомплексні сполуки (ВКС) належать до циклічних комплексних сполук, тобто до хелатів. Однак утворення ВКС завжди пов'язано з витісненням принаймні одного катіона гідрогену. Крім незаряджених ВКС, є позитивно і негативно заряджені комплекси. Катіонні ВКС можна екстрагувати при введенні великих гідрофобних аніонів, аніонні – при введенні великих гідрофобних катіонів.

Координаційно-сольватовані нейтральні сполуки. У внутрішню координаційну сферу іона металу такого комплексу зазвичай входить неорганічний ліганд (Cl^- , Br^- , NO_3^-) та екстрагент, наприклад, $\text{ScCl}_3(\text{ТБФ})_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{ТБФ})_2$, де ТБФ – трибутилфосфат. Отже, при утворенні і екстракції подібних комплексів необхідна присутність екстрагентів, що мають електродонорні атоми, наприклад, атом нітрогену, кисню або сульфуру. До таких екстрагентів відносять нейтральні екстрагенти.

Координаційно-несольватовані іонні асоціати. Це сполуки великих гідрофобних катіонів (наприклад, тетрафеніларсоній, тетрафенілфосфоній) з аніонами ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- й іншими великими аніонами, що не сольватовані або майже не сольватовані. Великі органічні катіони можуть утворюватися в результаті дисоціації основних барвників – трифенілметанових, антипірінових і ксантенових.

Катіонні барвники використовують для концентрування і екстракційно-фотометричного визначення аніонів типу AuCl_4^- , SbCl_6^- , FeCl_4^- .

Великі аніони можуть утворюватися в результаті дисоціації нафталінсульфокислоти, пікринової кислоти, тетрафенілбората.

Комплексні кислоти загальної формули H_nMX_{m+n} , де m – заряд іона металу, а n зазвичай дорівнює 1 або 2, наприклад, $HFeCl_4$, H_2CdI_4 екстрагуються лише екстрагентами, здатними до протонування в кислому середовищі, а також солями четвертинних амонієвих основ. Комплексні кислоти добре вилучаються як в макро-, так і в мікрокількостях, що дозволяє переводити в органічну фазу мікроелементи і матрицю.

5.3. СОРБЦІЙНІ МЕТОДИ

Сорбцію широко використовують для розділення й концентрування речовин. Сорбційні методи зазвичай забезпечують високу селективність розділення, великі значення коефіцієнтів концентрування.

Найбільші значення коефіцієнтів концентрування досягаються при визначенні мікрокомпонентів безпосередньо в фазі сорбенту з використанням атомно-емісійного, атомно-абсорбційного та рентгено-флуоресцентного методів.

Сорбція – процес поглинання газів, парів і розчинених речовин твердими або рідкими поглиначами на твердому носії (сорбенті). Класифікація сорбційних методів заснована на відмінності механізму взаємодії речовин з сорбентами.

Розрізняють *адсорбцію* (фізична адсорбція і хемосорбція) – розподілення речовин між двома незмішуваними фазами (розчинник і рідка фаза на сорбенті); *капілярну конденсацію* – утворення рідкої фази в порах і капілярах твердого сорбенту при поглинанні парів речовини; *іонний обмін*.

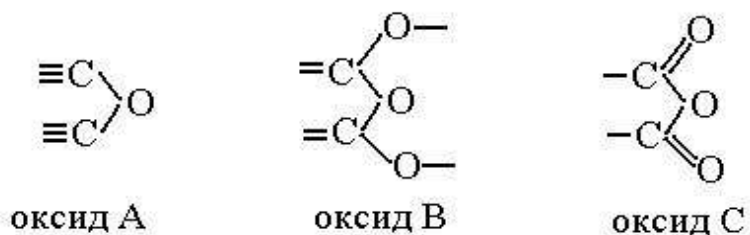
При іонообмінному концентруванні відбувається обмінна адсорбція: замість адсорбованих іонів в розчин переходить еквівалентна кількість інших іонів, що входили спочатку до складу адсорбенту, який використовують.

В якості адсорбентів застосовують активоване вугілля, цеоліти, глинисті мінерали, силікагель, оксид алюмінію, модифіковані сорбенти на основі силікагелю і целюлози, синтетичні неорганічні і органічні іонообмінники тощо.

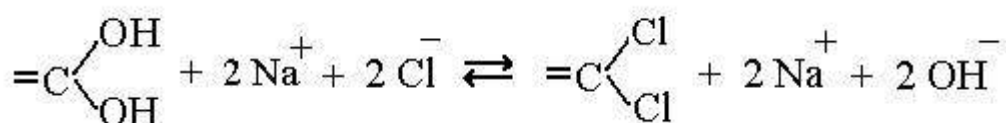
5. 3. 1. Сорбція активованим вугіллям

Активоване вугілля – щільні кристалічні агрегати, що мають дуже розвинену поверхню, систему внутрішніх каналів і мікропор. Адсорбційна здатність вугілля залежить від структури мікропор.

Для пояснення механізму адсорбції на вугіллі запропоновано кілька теорій, які передбачають дію Ван-дер-ваальсових сил, утворення хімічних комплексів, електрохімічну взаємодію. Відповідно до теорії поверхневих хімічних сполук на поверхні вугілля є три типи оксидів:



При звичайних температурах поверхня покрита оксидом В. При окисленні поверхні утворюється оксид С (окислене вугілля). Наявність оксидів кислого (С) і основного (А і В) характеру надає амфотерний характер поверхні вугілля при поглинанні кислот і лугів і визначає адсорбційні властивості вугілля в розчинах електролітів. У водних розчинах оксиди гідратуються з утворенням ОН-груп. Оксиди А і В у реакціях проявляють аніонообмінні властивості, заміщаючи гідроксидні групи на аніони кислотних залишків:



Оксид С проявляє в реакціях катіонообмінні властивості, заміщаючи катіон гідрогену на катіон металу.

Активоване вугілля, яке містить на поверхні оксиди А і В, добре поглинає сильні кислоти і не поглинає луги, окислене, яке містить оксид С – навпаки. Адсорбція сильних електролітів на вугіллі носить переважно іонообмінний характер. Для органічних речовин спостерігається молекулярна адсорбція.

Останнім часом спостерігається підвищений інтерес до окисленого активованого вугілля. Воно легко регенерується; стійке до хімічних, термічних і радіаційних впливів; забезпечує високу ступінь вилучення мікродомішок. Обмінна ємність окисленого вугілля становить 2-5 мг-екв/г, що обумовлено наявністю на поверхні різних функціональних груп, в основному, карбоксильних і фенольних, а також іонами гідрогену, які складають зовнішню обкладку його подвійного електричного шару.

5. 3. 2. Типи іонообмінників

Розрізняють неорганічні і органічні іонообмінники.

Природні мінеральні іонообмінники – це, як правило, кристалічні алюмосилікати.

Найбільш важливими представниками цієї групи є **цеоліти**. До них відносяться такі мінерали, як шабазіт $(\text{CaNa}_2)(\text{Si}_2\text{AlO}_6)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, стильбіт $(\text{Na,Ca})\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, натроліт $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Цеоліт зазвичай має тривимірну «каркасну» решітку, що складається з «ажурної» структури тетраедрів і містить до 50 % від загального об'єму кристала пустот і каналів.

Через їх обмежений розмір, на цеолітах здатні до обміну лише відносно невеликі іони, наприклад, лужні, лужноземельні метали, іони нікелю, кобальту, цинку. Обмінна ємність у найпоширенішого в природі цеоліту – кліноптілоліта становить 2,2 мг-екв/г. Часто на цеолітах спостерігається неповний обмін іонів, тому що існують центри, доступні для одних і недоступні для інших іонів. У цих випадках ступінь обміну іонами сильно залежить від температури.

Цеоліти – типові мікропористі сорбенти, які переважно сорбують полярні речовини. Тому вони застосовуються у якості осушувачів газів і рідин: молекули води сорбуються в їх порожнинах, орієнтуючись навколо обмінних катіонів.

У *глинистих мінералах* найчастіше зустрічається шарувата ґратка, що складається з шарів силіцій-оксигенових тетраедрів і алюмо-оксигенових октаедрів, які накладаються один на одного і утворюють елементарний пакет.

Кристали глинистого мінералу складаються з десятків і сотень елементарних пакетів, зібраних в стопки і утримуваних разом завдяки силам Ван дер Ваальсівських взаємодій і частково водневим зв'язкам.

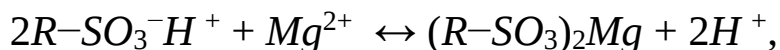
Синтетичні неорганічні іонообмінники отримують на основі алюмосилікатів. Цей тип іонообмінників називають пермутітами, їх склад відповідає загальній формулі $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot m\text{Na}_2\text{O} \cdot p\text{H}_2\text{O}$.

При визначенні слідів елементів часто використовують іонообмінну целюлозу і синтетичні неорганічні іонообмінники на основі окремих сполук (вольфрамат, молібдат цирконію, оксиди Zr(IV), Th(IV), Ti(IV) і Sn(IV)).

Синтетичні іонообмінні органічні смоли є високополімерними сполуками, що містять фіксовані йоногенні групи (функціональні групи) і еквівалентну їм за зарядом кількість іонів протилежного знаку – протиіони. Протиіони є легко рухливими, і вільно переходять з іоніту в зовнішнє середовище в обмін на еквівалентну кількість інших іонів того ж знаку. Іоніти нерозчинні в воді і органічних розчинниках, стійкі по відношенню до кислот і лугів, до дії окислювачів, механічно міцні, забарвлені в різні кольори.

У залежності від природи обмінюваних іонів іоніти можна розділити на наступні групи:

1. **Катіонообмінні смоли** (катіоніти) містять кислотні групи: сульфогрупу $-\text{SO}_3\text{H}$, карбоксильну $-\text{COOH}$ тощо. Рухомий катіон гідрогену кислотних груп здатний обмінюватися на інші катіони, що знаходяться в розчині, наприклад, за реакцією:



де R – полімерна матриця смоли.

2. **Аніонообмінні смоли** (аніоніти) містять у своїй структурі реакційно здатні основні групи. Найбільш поширені аніоніти з групою четвертинної амонієвої основи з хлоридом або гідроксидом у якості протиіону: $R-CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$, $R-CH_2N(CH_3)_3^+OH^-$ (хлоридна і гідроксильна форма аніоніту).
3. **Амфоліти** – іоніти, що містять закріплені кислотні та основні групи і в певних умовах виступають або як катіоніти, або як аніоніти. Біполярні смоли майже не поглинають неелектроліти і слабо утримують електроліти. Синтезовані біфункціональні смоли, що містять сульфо- ($-SO_3H$) и карбоксильні ($-COOH$) групи і фенольні групи ($-C_6H_4OH$). Такі іонообмінники використовують як в сильнокислотних розчинах, так і в лужних.

Широке застосування останнім часом отримали іонообмінні смоли, які містять в своєму складі хелатні функціональні групи (хелатні іоніти). Вони характеризуються високою селективністю по відношенню до іонів певних металів. Іонообмінні смоли відрізняються високими обмінною ємністю, кінетичними характеристиками, фільтраційними властивостями, хімічною стійкістю в агресивних умовах, задовільною механічною міцністю, універсальністю дії.

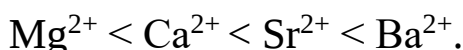
5. 3. 3. Іонообмінні рівноваги

Існує значна відмінність між адсорбцією неелектролітів (а також слабких електролітів) і сильних електролітів. Поглинання слабких електролітів і неелектролітів полягає в розподілі їх між зовнішнім розчином і рідиною в порах іонообмінника і описується ізотермами Ленгмюра або Фрейндліха. При розподілі має значення сітчастість (поперечна зв'язаність) матриці іонообмінника: великі молекули не можуть проникнути через мікропори і тому не поглинаються сильно зшитими іонообмінниками або сорбція їх дуже мала.

Рівновага іонного обміну залежить від природи йоногенних груп високомолекулярного каркаса іонообмінника і властивостей розчину, тобто від рН середовища, природи вилучаємих іонів, концентрації розчину.

Експериментально встановлено *ряди спорідненості* або *ряди селективності (ліотронні ряди)* іонів по відношенню до іонообмінників.

Для лужноземельних металів селективність зростає в ряду:



У разі іонів з різними зарядами сорбція їх посилюється зі збільшенням заряду іона:



Для аніонообмінників спорідненість до аніонів зростає в ряду:



Селективність іонообмінника до того чи іншого іона можна оцінити за допомогою ізотерм сорбції, які показують залежність рівноважної концентрації або еквівалентної частки іона в іонообміннику від концентрації або еквівалентної частки його в розчині при заданій температурі (рис. 5. 5).

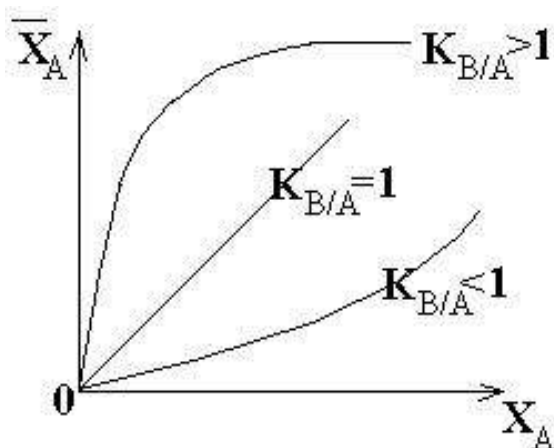


Рис. 5. 5. Ізотерми іонного обміну для систем з різними значеннями констант рівноваги

Якщо $K_{B/A} = 1$, ізотерма лінійна (ізотерма Генрі), при цьому спорідненість іоніту до іонів, які розділяють, однакова.

При $K_{B/A} > 1$ ізотерма вигнута (ізотерма типу Ленгмюра), вона лінійна при малих концентраціях іона в розчині, а при великих концентраціях кількість сорбованої речовини наближається до постійного значення.

На селективність іонного обміну впливає температура, зі зміною якої змінюється в'язкість розчину. Також іонообмінна рівновага залежить від іонної сили розчину. Зазначено збільшення сорбованості іона на іоніті зі зменшенням іонної сили розчину.

5. 4. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ І СПІВОСАДЖЕННЯ

Осадження, як правило, застосовують для розділення неорганічних речовин. Осадження мікрокомпонентів органічними реагентами, і особливо їх співосадження, забезпечують високий коефіцієнт концентрування. Ці методи використовують при комбінуванні з такими методами визначення, як атомно-емісійний, рентгено-флуоресцентний тощо.

Розділення шляхом осадження засноване на різній розчинності сполук, переважно у водних розчинах. Застосовують органічні і неорганічні осаджувачі. Якщо після осадження рівноважна концентрація іонів А в розчині дорівнює $[A]$ і, отже, в осаді $C_A - [A]$, то коефіцієнт розподілу D дорівнює:

$$D = \frac{C_A - [A]}{[A]},$$

де C_A – вихідна концентрація іонів до осадження.

За умови відсутності конкуруючих реакцій $C_A = [A]$ і молярна частка $\alpha_A = [A] / C_A = 1$, тоді в насиченому розчині рівноважна концентрація А розраховується за формулою:

$$[A] = \frac{K_s}{[L]},$$

де $[L]$ – рівноважна концентрація осаджувача; K_S – реальний добуток розчинності.

Після перетворення отримуємо:

$$D = \frac{C_A[L] - K_S}{K_S}.$$

Майже всі селективні неорганічні і органічні реагенти для осадження неорганічних іонів придатні для розділення.

Можна виділити кілька *груп осадів*:

- 1) кислоти і гідратовані оксиди металів (силікатна, станатна, вольфрамова кислоти, гідроксиди феруму(III), алюмінію тощо);
- 2) малорозчинні сполуки деяких кислот (сульфати, хлориди, карбонати, сульфіді, фосфати, оксалати);
- 3) осади з органічними реагентами (малорозчинні хелати і іонні асоціати);
- 4) речовини, що виділяються в елементному стані (ртуть, телур, селен, золото).

При концентруванні методом осадження зазвичай виділяють матрицю, а не мікрокомпонент. Важливо отримати осад, вільний від мікродомішок, для цього краще використовувати органічні осаджувачі. Концентрування мікрокомпонентів осадженням використовують рідко: вміст їх настільки малий, що тверда фаза не утворюється. З цією метою доцільніше застосовувати метод співосадження мікрокомпонентів.

Співосадження можна розглядати в двох аспектах: як небажаний ефект, який супроводжує процес осадження та призводить до забруднення осаду, і як процес спрямованого виділення мікродомішок.

Співосадження – явище забруднення осаду домішками з розчину, які в даних умовах осадження самі по собі не можуть утворювати малорозчинні сполуки.

За технікою експерименту метод співосадження має багато спільного зі звичайним осадженням. Зазвичай в розчин вводять

реагент, здатний до утворення малорозчинної сполуки з одним з макрокомпонентів суміші, або спеціально введеною в розчин речовиною, яка виступає в ролі носія або колектора мікродомішок.

Колектор – збирач домішок. За іншою схемою співосадження в розчин вносять готовий тонко подрібнений або пастоподібний осад колектора. При внесенні готового осаду, якщо спеціально не створюються умови його перекристалізації, відбувається тільки поверхнева сорбція.

В якості *колекторів* застосовуються:

- 1) неорганічні колектори (сульфіди і гідроксиди металів);
- 2) органічні колектори (β -нафтол, антранілова кислота, оксихінолін тощо.);
- 3) колектори змішаного типу (солі органічних кислот, оксалати металів тощо.).

Здатність співосаджуватися залежить від умов приготування розчинів і отримання співосаджуваної форми (рН, температури, часу перебування розчину в даних умовах).

Першою стадією співосадження, як правило, є адсорбція іонів, що призводить до утворення хімічних сполук або твердих розчинів.

Адсорбцією називається поглинання речовини поверхнею твердого тіла (адсорбенту).

У рівних умовах перевагу в адсорбції мають протиіони з великим зарядом і концентрацією.

Відповідно до **правила адсорбції Панета – Фаянсу – Гана** з двох однаково заряджених іонів з однаковою концентрацією осад адсорбує той, який сильніше притягується іонами ґратки. Число адсорбованих іонів зростає також зі збільшенням поверхні осаду, тобто дрібнокристалічні і аморфні осади адсорбують більше іонів, ніж крупнокристалічні. Зі збільшенням температури адсорбція зменшується.

Правила адсорбції не застосовуються при утворенні твердих розчинів. **Твердими розчинами** називають однорідні кристалічні або

аморфні фази змінного складу, які мають два або більше компонентів і зберігають однорідність при зміні співвідношень між ними.

При кристалічній фазі розрізняють тверді розчини заміщення, впровадження, віднімання і доповнення.

У твердих розчинах заміщення атоми або іони одного елемента стають в кристалічну структуру на місця будь-яких атомів або іонів іншого елемента.

У твердих розчинах впровадження атоми одного елемента розташовуються в проміжках між атомами іншого.

Тверді розчини віднімання представлені так званою дефектною структурою через наявність в ній пустот.

У розчинах доповнення частина молекул або протиіонів переходить в вузли з одночасним впровадженням в міжвузля для того, щоб компенсувати дефіцит заряду.

Окремим випадком твердих розчинів є ізоморфні суміші або змішані кристали.

Ізоморфізм – властивість іонів заміщати один одного в кристалі з утворенням фаз змінного складу: змішаних кристалів або твердих розчинів.

До складу ізоморфних сполук входять близькі за розмірами іони (відмінність в радіусах іонів не більше 10÷15 %) при однаковому типі кристалічних ґраток. Ізоморфними кристалами є, наприклад, AgCl й AgBr; BaSO₄ й KMnO₄.

Утворення хімічних сполук. Осадженні сполуки внаслідок утворення зі сторонніми іонами важкорозчинних хімічних сполук захоплюють домішки з розчину. Це має місце при виділенні мангану у вигляді H₂MnO₃ в присутності іонів Zn²⁺ з утворенням ZnMnO₃; в результаті іони цинку потрапляють в осад.

Оклюзія – вид співосадження, при якому відбувається механічне або інше захоплення домішок або розчинника, осадом макрокомпонента, який швидко утворюється. Однією з основних причин оклюзії є нерівноважна адсорбція, коли швидкість росту

частинок осаду перевищує швидкість встановлення адсорбційної рівноваги.

Післяосадження – найменш поширений вид співосадження, відрізняється від попередніх тим, що перехід домішок в осад відбувається не під час формування осаду, а після його виділення. Крім того, якщо співосадження здійснюється з ненасиченого розчину, то післяосадження, як правило, відбувається в пересиченому розчині.

5. 5. ЕЛЕКТРОФОРЕЗ

Термін «електрофорез» складається з двох частин – «електро» і «форез», де «електро» означає електричний струм, а «форез» перекладається з грецької, як «перенесення».

Електрофорез – це рух частинок різного заряду (іонів), форми і розміру в електричному полі, яке створюється зовнішнім джерелом.

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

Розрізняють два **варіанти електрофорезу**:

- *фронтальний (простий)*. Невеликий об'єм розчину, що містить компоненти, які розділяються, поміщають в трубку з розчином електроліту;
- *зонний (на носії)*. Пересування відбувається в стабілізуючому середовищі, який утримує частки на місцях після відключення електричного поля.

На швидкість руху часток впливає склад розчину, зокрема рН, що використовують для підвищення селективності.

Головна область застосування – біохімічний аналіз. У медичній практиці електрофорез застосовується в електротерапії для доставки лікарських препаратів (лікарський електрофорез). У лікувальній

практиці застосовується кілька видів електрофорезу, в яких використовують різні електричні струми:

1. Постійний (гальванічний) струм.
2. Діадинамічний струм.
3. Синусоїдальний модульований струм.
4. Флюктуюючий струм.
5. Випрямлений струм.

Принцип дії лікарського електрофорезу

В основі електрофорезу лежить процес електролітичної дисоціації. Хімічна речовина, що є ліками, розпадається на іони у водному розчині. При пропусканні електричного струму через розчин з медичним препаратом іони ліків починають переміщатися, проникають через шкіру, слизові оболонки, і потрапляють в організм людини. Іони лікарської речовини проникають в тканини здебільшого через потові залози, але невеликий об'єм здатний проходити і через сальні залози. Лікарська речовина після проникнення в тканини через шкіру рівномірно розподіляється в клітинах і міжклітинній рідині.

Завдяки електрофорезу лікарський препарат потрапляє в неглибокі шари шкіри – епідерміс і дерму, звідки він здатний всмоктуватися в кров і лімфу через мікросудини. Потім медичний препарат доставляється до всіх органів і тканин, але максимальна концентрація зберігається в області введення ліків. Кількість лікарської речовини, яка може всмоктатися в тканини з розчину при проведенні процедури електрофорезу, залежить від багатьох факторів.

Основні фактори, що впливають на ступінь всмоктування ліків при доставці їх електрофорезом: ступінь дисоціації речовини; розмір і заряд іона; властивості розчинника; концентрації речовини в розчині; щільність електричного струму; тривалість процедури; вік людини; стан шкірних покривів; загальний стан організму.

5. 6. ДІАЛІЗ І ЕЛЕКТРОДІАЛІЗ

Метод діалізу базується на відмінності швидкостей проникнення різних частинок через мембрану. **Електродіаліз** (діаліз з накладенням напруги) використовують для розділення іонів.

Швидкість діалізу двох речовин з різними молекулярними масами підпорядковується рівнянню:

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

Рівняння справедливо для частинок однакової форми і виконується для сферично симетричних частинок. Порівнюючи швидкості діалізу досліджуваної речовини і речовини з відомою молекулярною масою, можна розрахувати молекулярну масу невідомої речовини.

Одна з найбільш важливих областей застосування діалізу – видалення солей і низькомолекулярних домішок з розчинів білків.

5. 7. ІНШІ МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ

1. **Дистиляція.** Метод дистиляції заснований на різній леткості речовин.
2. **Відгонка.** Проста відгонка (випаровування) – одноступінчастий процес розділення і концентрування. При випаровуванні видаляються речовини, які знаходяться в формі летких сполук.
3. **Керована кристалізація.**
4. **Фільтрація** - це процес проходження розчину чи суспензії через пористу перегородку (мембрану), причому розмір профільтрованих часточок обмежується діаметром пор.
5. **Сублімація** – процес безпосереднього переходу твердої речовини в газоподібний стан, оминаючи рідку фазу.
6. **Зонна плавка.**
7. **Флотація** – метод розділення сумішей твердих частинок речовин, заснований на відмінності в їх змочуваності.

РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ ЗА ТЕМОЮ «МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ»

Приклад 1

Через колонку, що містить 5,0 г катіоніту, пропустили 250,0 мл 0,0500 М ZnSO_4 . Розчин, який витікав з колонки, збирали порціями по 50,0 мл, в кожній порції визначали вміст іонів цинку і отримали наступні значення концентрацій (моль/л): 1) 0,008; 2) 0,029; 3) 0,038; 4) 0,050; 5) 0,050. Визначити повну динамічну ємність катіоніту (ммоль/г).

Розв'язання:

Обчислюємо кількість Zn^{2+} , поглинену катіонітом з кожної порції розчину, приймаючи молярну масу еквіваленту цинку, рівною 32,5 г/моль:

- 1) $\frac{(0,050 - 0,008) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 4,20 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+});$
- 2) $\frac{(0,050 - 0,029) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 2,10 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+});$
- 3) $\frac{(0,050 - 0,038) \cdot 2 \cdot 50 \cdot 1000}{1000} = 1,20 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+});$
- 4) і 5) 0 ммоль $(\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+})$.

Всього в п'яти порціях розчину поглинуто
 $4,20 + 2,10 + 1,20 = 7,5 \text{ ммоль } (\frac{1}{2}\text{Zn}^{2+})$.

Повну динамічну обмінну ємність (ПДОЄ, моль/г) обчислюють, підсумовуючи кількість поглинутого елемента з кожної порції

пропущеного розчину: $\text{ПДОЄ} = \frac{(V_{\text{ф}} \cdot C_0 - \sum V_{\text{п}} \cdot C_{\text{п}})}{m}$, де $V_{\text{ф}}$ – загальний

об'єм розчину, пропущений через іоніт до урівнювання концентрацій іонів в фільтраті й вихідному розчинах, л; C_0 – вихідна концентрація елемента, моль/л; $V_{\text{п}}$ – об'єм порції фільтрату після появи іонів (проскоку), л; $C_{\text{п}}$ – концентрація розчину в порції фільтрату після проскоку, моль/л; m – маса повітряно-сухого сорбента, г.

Тобто динамічна ємність катіоніту для іонів цинку розраховуємо наступним чином:

$$\text{ПДОЄ} = 7,5 / 5 = 1,50 \text{ ммоль } (1/2\text{Zn}^{2+})/\text{г}.$$

Приклад 2

Полістирольний сульфокатіоніт в H^+ -формі в кількості 1 г внесли в розчин KCl з вихідною концентрацією $C_0 = 100 \text{ моль/м}^3$ і об'ємом 50 мл. Суміш витримали до рівноважного стану. Розрахуйте рівноважну концентрацію калію в іоніті, якщо константа іонообмінної рівноваги $K_{\text{K}^+} = 2,5$, а повна обмінна ємність катіоніту $\text{ПОЄ} = 5 \text{ моль/кг}$.

Розв'язання:

Для реакції іонного обміну $\overline{\text{H}}^+ + \text{K}^+ = \overline{\text{K}}^+ + \text{H}^+$ константа рівноваги дорівнює:

$$K_{\text{K}^+/\text{H}^+} = \frac{[\overline{\text{K}}^+][\text{H}^+]}{[\text{K}^+][\overline{\text{H}}^+]}.$$

Позначимо концентрацію $[\overline{\text{K}}^+]$ через $x \text{ моль/кг}$. В смолі іони H^+ обмінюються на еквівалентну кількість іонів K^+ , а сумарний вміст іонів дорівнює ПОЄ . Тому $[\overline{\text{H}}^+] = \text{ПОЄ} - [\text{K}^+] = 5 - x$.

Рівноважна концентрація іонів H^+ , які з'являються в результаті витіснення їх з іоніту, у розчині, дорівнює:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\overline{\text{K}}^+] \cdot m}{V} = \frac{x \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{0,05 \cdot 10^{-3}} = 20x.$$

Рівноважна концентрація іонів K^+ у розчині складає:

$$[\text{K}^+] = C_0 - [\text{H}^+] = 100 - 20x.$$

С урахуванням отриманих виразів для рівноважних концентрацій іонів рівняння константи іонного обміну можна записати так:

$$2,5 = \frac{x \cdot 20x}{(100 - 20x)(5 - x)}$$

Після перетворення отримаємо:

$$3x^2 - 50x + 125 = 0.$$

Розв'язання квадратного рівняння дає $x_1 = 13,6$ моль/кг і $x_2 = 3,06$ моль/кг.

Значення x_1 набагато більше ПОЕ, що неприйнятно.

Отже, $F = 3,06$ моль/кг.

Приклад 3

При екстракції мікрокількості хрому(III) диетиловим етером з водних соляно-кислих ($C_{HCl} = 8$ моль/л) розчинів, коефіцієнт розподілу хрому(III) становив $D_{Cr(III)} = 0,80$. В присутності у водному розчині феруму(III), коефіцієнт розподілу хрому(III) зростає до $D_{Cr(III)}(Fe(III)) = 4,22$ за рахунок співекстракції. Розрахуйте ступінь вилучення R хрому(III) у відсутності і у присутності феруму(III) у водному розчині. Об'єм водного розчину дорівнює об'єму екстрагенту (органічної фази).

Розв'язання:

1) Ступінь вилучення речовин (R) розраховується за формулою:

$$R = \frac{D \cdot 100\%}{D + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}},$$

де D – коефіцієнт розподілу; $V_{\text{водн}}$, $V_{\text{орг}}$ – об'єм водної та органічної фаз, відповідно, мл.

2) За умовою задачі $V_{\text{водн}} = V_{\text{орг}}$, тоді $R = \frac{D \cdot 100\%}{D + 1}$.

3) Розраховуємо ступінь вилучення хрому(III) у відсутності феруму(III):

$$R_{Cr(III)} = \frac{0,80 \cdot 100\%}{0,80 + 1} = 44,44\%$$

4) Розраховуємо ступінь вилучення хрому(III) в присутності феруму(III):

$$R_{Cr(III)}(Fe(III)) = \frac{4,22 \cdot 100\%}{4,22 + 1} = 80,84\%$$

5) Розраховуємо, у скільки разів збільшився ступінь вилучення хрому(III) в присутності феруму(III):

$$\frac{R_{Cr(III)}(Fe(III))}{R_{Cr(III)}} = \frac{80,84\%}{44,44\%} = 1,8 \approx 2 \text{ рази.}$$

Приклад 4

Яка маса Co^{2+} залишиться в розчині, якщо через колонку, заповнену 5 г катіоніту в H^+ -формі, пропустили 200,0 мл 0,1 н розчину $CoCl_2$. Повна динамічна ємність катіоніту дорівнює 1,60 мекв/г.

Розв'язання:

Розрахуємо кількість мілімоль еквівалентів Co^{2+} -іонів, пропущених через колонку з катіонітом:

$$n = (C_n \cdot V)_{Co^{2+}} = 0,1 \cdot 200 = 20 \text{ (мекв).}$$

Кількість мілімоль еквівалентів Co^{2+} -іонів, поглинених 5 г катіоніту,

обчислюємо за формулою: $ДОЕ = \frac{n}{m_{іоніта}}$ (мекв/г); $n_2 = 1,6 \cdot 5 = 8 \text{ (мекв).}$

Кількість мілімоль еквівалентів Co^{2+} -іонів, що залишилися в розчині, розраховується так: $n_3 = n_1 - n_2 = 20 - 8 = 12 \text{ (мекв).}$

Маса Co^{2+} -іонів, що залишилися в розчині, складає:

$$m_{Co^{2+}} = n_3 \cdot M_{e(Co^{2+})} = 12 \cdot 29,47 = 353,60 \text{ мг} = 0,3536 \text{ г.}$$

$$M_{e(Co^{2+})} = M_{Co^{2+}} \cdot f_{екв} = \frac{58,93 \cdot 1}{2} = 29,47 \text{ (г/моль} \cdot \text{екв).}$$

Приклад 5

При розділенні суміші бензойної (1) і параамінобензойної (2) кислот методом хроматографії в тонкому шарі в потоці суміші гексану і ацетону встановлені наступні значення R_f : 0,54 і 0,30, відповідно. Обчислити відносні значення коефіцієнтів рухливості обох кислот, якщо для стандарту – ортохлорбензойної кислоти – $R_f = 0,48$.

Розв'язання:

Відносний коефіцієнт рухливості обчислюють за формулою:

$$R_{f,відн.} = \frac{R_{f,i}}{R_{f,см.}}; \quad R_{f,1} = \frac{0,54}{0,48} = 1,13; \quad R_{f,2} = \frac{0,30}{0,48} = 0,63.$$

Розділ 6. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

6. 1. МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦІЙНИЙ СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз (МАСА) включає в собі спектрофотометричний і фотоколориметричний методи аналізу.

Спектрофотометричний аналіз заснований на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини.

Фотоколориметричний аналіз заснований на порівнянні інтенсивності забарвлень досліджуваного і стандартного розчинів певної концентрації.

Молекули речовини мають певну **внутрішню енергію E** , складовими частинами якої є:

- енергія руху електронів $E_{ел}$, що знаходяться в електростатичному полі атомних ядер;
- енергія коливання ядер атомів один щодо одного $E_{кол}$;
- енергія обертання молекули $E_{об}$
- і математично виражається як сума всіх зазначених вище енергій:
 $E = E_{ел} + E_{кол} + E_{об}$.

При цьому, якщо молекула речовини поглинає випромінювання, то її початкова енергія E_0 підвищується на величину енергії поглинутого фотона, тобто:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (\text{Рівняння Планка})$$

де E – енергія (Дж; 1 Дж = 1 кг·м·с⁻²); λ – довжина хвилі – це відстань, яку проходить хвиля за час одного повного коливання, (нм, мкм, м, Å⁰ (1 Å⁰ = 0,1 нм)); ν – частота – це число раз в секунду, коли електричне (або магнітне) поле досягає свого максимального позитивного значення (залежить від природи джерела випромінювання), (Гц, МГц,

ГГц); $\bar{\nu}$ – хвильове число – це число довжин хвиль, що укладаються в одиницю довжини, (см^{-1}):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{c}{\nu}$$

де h – постійна Планка ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); c – швидкість світла в даному середовищі ($c = 3 \cdot 10^8$ м/с для вакууму).

З рівняння Планка випливає, що чим менше довжина хвилі λ , тим більше частота коливань, і відповідно більше енергія, яка передається молекулі речовини при взаємодії з електромагнітним випромінюванням.

Електромагнітне випромінювання, або світло, описується двома способами (рис. 6. 1):

1. Заснований на хвильовій природі світла, яку використовують для пояснення явищ відбиття, розсіювання та заломлення світла.
2. Заснований на корпускулярній природі світла - поглинання та люмінесценції.

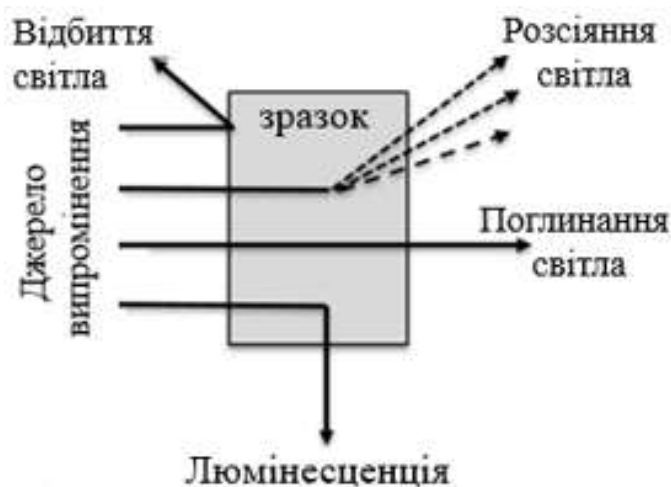


Рис. 6. 1. Взаємодія електромагнітного випромінювання з речовиною

При збудженні елементарної системи (ядерної, атомної, молекулярної) відбувається:

- *поглинання енергії* при переході системи з більш низького енергетичного рівня на більш високий (перехід R_1);

- випромінювання частини поглинутої енергії у вигляді світла при переході системи з більш високого енергетичного рівня на більш низький (переходи R_2 і R_3) (рис. 6. 2).

Електромагнітний спектр

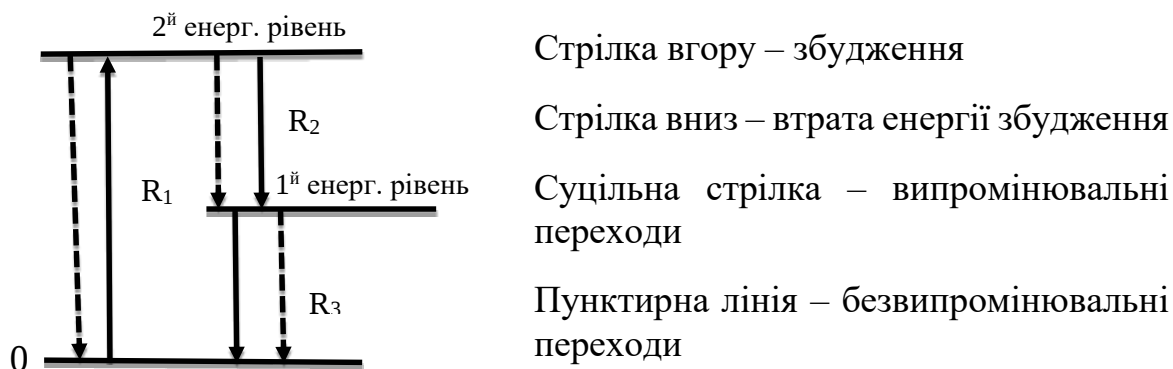


Рис. 6. 2. Схематичне зображення елементарної системи

Розглянемо, як поширюється хвиля електромагнітного випромінювання (рис. 6. 3).

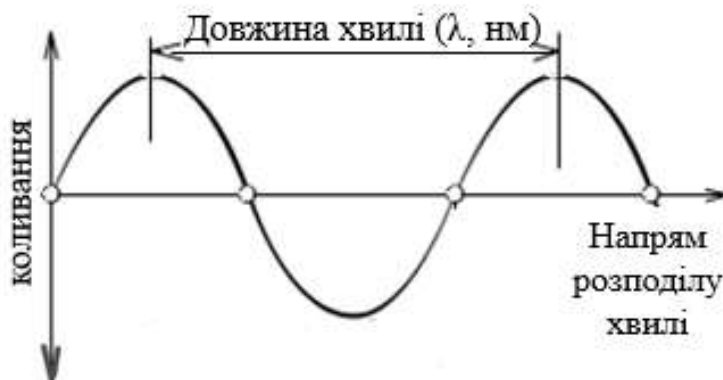


Рис. 6. 3. Поширення хвилі електромагнітного випромінювання

Коливання відбуваються в напрямках, перпендикулярних до напрямку поширення (рис. 6.3). Розглянемо таблицю 6. 1, об'єднуючу λ , ν , $\bar{\nu}$ і $E_{\text{випромінювання}}$ для різних спектральних областей.

Таблиця 6. 1

**Електромагнітний спектр випромінювання
(Область оптичних спектрів)**

Спектральна область	λ , нм	$\bar{\nu}$, Гц	Е, еВ	Процеси, які відбуваються в результаті поглинання або випромінювання
УФ: – вакуумна – ближня	<200 200-400	$>5 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4$	100-10	Електронні переходи
Видима	400-700	$2,5 \cdot 10^4 - 1,5 \cdot 10^4$	10-1	Електронні переходи
ІЧ: – ближня – фундаментальна – дальня	700- $1,5 \cdot 10^3$ $1,5 \cdot 10^3 - 7,5 \cdot 10^4$ $7,5 \cdot 10^4 - 10^6$	$1,5 \cdot 10^4 - 6,6 \cdot 10^3$ $6,6 \cdot 10^3 - 1,3 \cdot 10^2$ $1,3 \cdot 10^2 - 10$	1-0,01	Коливання молекул Коливання молекул Обертання молекул

Для *опису хвиль* використовується:

- довжина хвилі (відстань, на яку хвиля поширюється за 1 цикл);
- частота (кількість циклів в одиницю часу).

Для *аналітичних цілей* найбільше значення мають області:

- УФ – в інтервалі 200-380 нм (ближня УФ область, або область кварцового УФ);
- Видима – 380(400) – 700(780) нм;
- ІЧ – ближня область 780-1500 нм.

Методи атомної спектроскопії засновані на явищах поглинання і випромінювання світла вільними атомами в газоподібному стані, а також їх люмінесценції.

Важливо зазначити, що **випромінення** може бути:

- *спонтанним* (самодовільним), тобто відбуватися у відсутності впливів зовнішнього випромінювання, тільки через внутрішні властивості атомів і молекул.
- *вимушеним*, тобто відбуватися під дією зовнішнього випромінювання.

Поглинання завжди є вимушеним.

Оцінити розділення атомів і молекул за станами дозволяє **закон розподілення Больцмана**:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{g^*}{g_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}},$$

де N^* – число атомів або молекул, що знаходяться в збудженому стані; N_0 – число атомів або молекул, що знаходяться в основному стані; g^* і g_0 – статична вага збудженого і основного стану; ΔE – відмінність енергій збудженого і основного станів; k – константа Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Формула Больцмана визначає відносне число атомів (молекул), що знаходяться в даному стані в порівнянні з числом атомів (молекул), що знаходяться у всіх інших станах.

При проходженні через об'єкт білого світла, об'єкт поглинає випромінювання певних довжин хвиль і пропускає інше. Якщо він пройшов крізь об'єкт випромінювання, то сприймається як колір. Цей колір є додатковим до кольору поглиненого випромінювання.

Ми бачимо об'єкти забарвленими, тому що вони пропускають або відбивають лише частину видимого світла (табл. 6. 2).

Біле світло (поліхроматичне випромінювання) – містить увесь спектр довжин хвиль видимого діапазону.

Непрозорі об'єкти поглинають частину випромінювання і відбивають решту, що створює колір об'єкта.

Таблиця 6. 2

**Кольори і інтервали довжин хвиль в спектрі,
які використовуються в аналітичній практиці**

Колір розчину речовини	Довжини хвиль, що поглинаються, нм	Колір поглинутої частини світлового потоку (колір світлофільтру)
Жовто-зелений	380-450	Фіолетовий
Жовтий	450-480	Синій
Оранжевий	480-490	Зелено-синій
Червоний	490-500	Синє -зелений
Пурпурний	500-560	Зелений
Фіолетовий	560-575	Жовто-зелений
Синій	575-590	Жовтий
Зелено-синій	590-625	Оранжевий
Синє -зелений	625-700	Червоний

Молекула може поглинати випромінювання в результаті *трьох основних процесів*:

- 1) **обертальних переходів** – молекула обертається навколо своїх різних осей – що дозволяє їй перейти на більш високий рівень обертальної енергії;
- 2) **коливальних переходів** – атоми або групи атомів коливаються один навколо одного – що сприяє їх переходу на більш високий коливальний рівень;
- 3) **електронних переходів** – електрони молекул можуть переходити на більш високі рівні електронної енергії.

Відповідні переходи можуть відбуватися тільки при певному значенні довжини хвиль.

Таким чином, *в різних частинах спектра можна отримати різну інформацію про стан, властивості і будову речовин.*

Існують три *типи внутрішньої енергії квантів* – енергія може приймати тільки певні значення, утворюючи систему дискретних рівнів (рис. 6. 4).

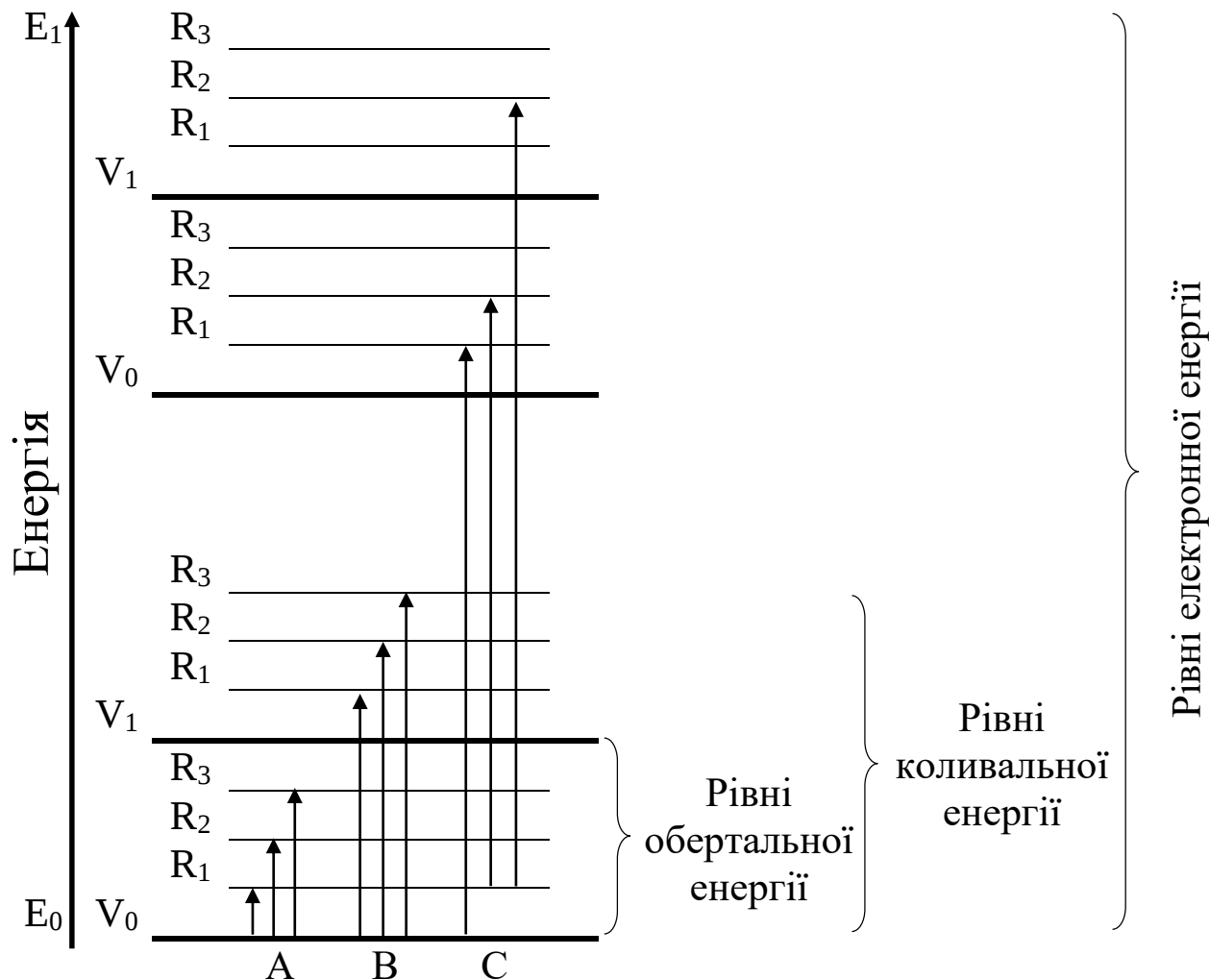
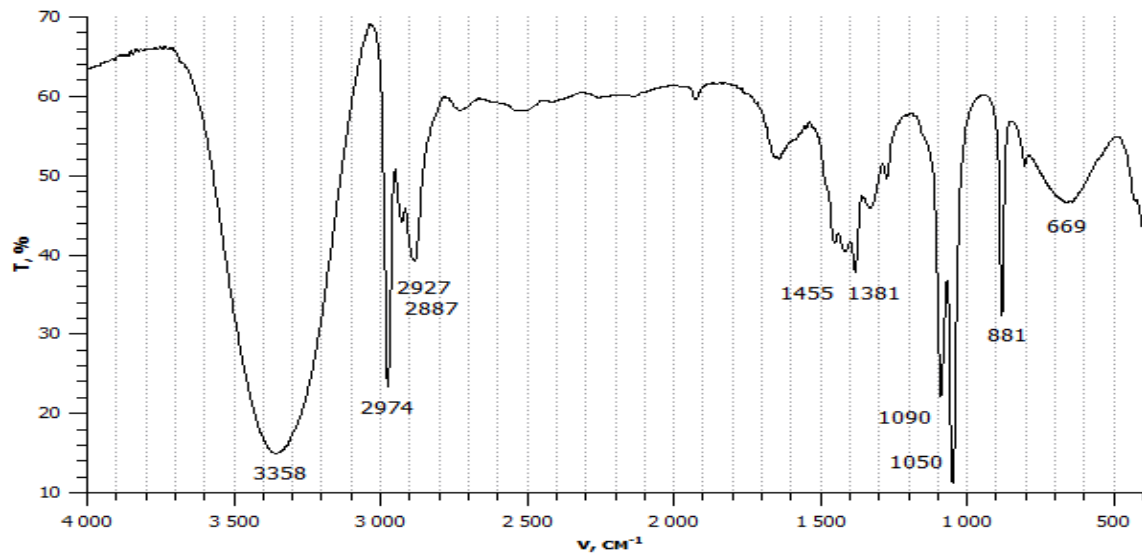


Рис. 6. 4. Діаграма енергетичних рівнів при поглинанні електромагнітного випромінювання: А – обертальні переходи (дальня ІЧ-область), В – обертально-коливальні переходи (ближня ІЧ), С – обертально-коливально-електронні переходи (видима і УФ-області), E_0 – основний електронний стан, E_1 – перший збуджений стан

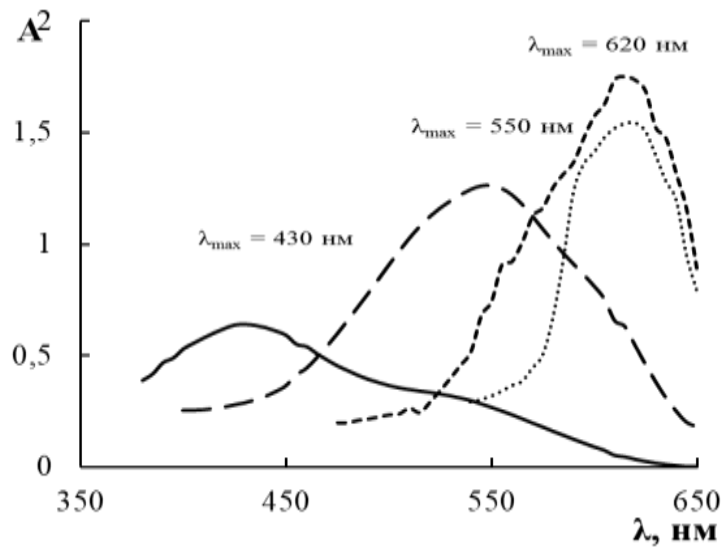
У видимій і УФ-областях спектра електронні переходи обумовлені поглинанням випромінювання особливими групами, зв'язками і функціональними групами, що входять до складу молекули.

Типові приклади спектрів в різних областях довжин хвиль:

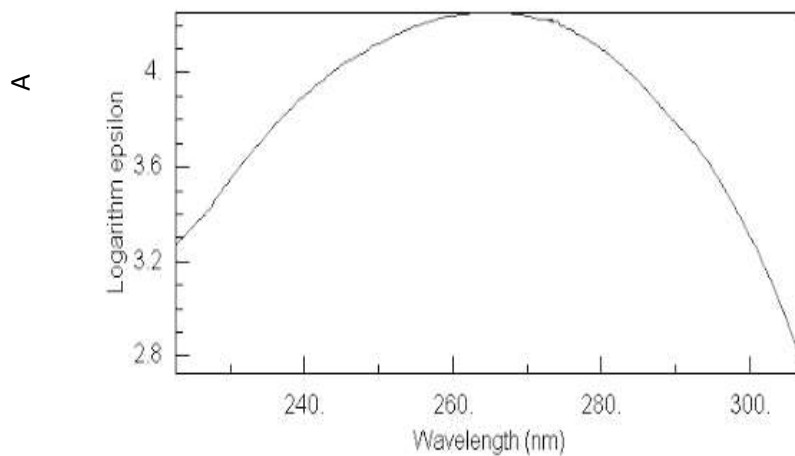
- **ІЧ спектр** (T – поглинання, ν – хвильове число)



- **Видима область** (A – оптична густина, λ – довжина хвилі)



- **УФ-спектр** (A – оптична густина, λ – довжина хвилі)



Довжина хвилі відповідає енергії, необхідної для переходу, а інтенсивність поглинання визначається його ймовірністю (табл. 6. 3). Довжина хвилі і інтенсивність поглинання залежать від природи групи.

Таблиця 6. 3

Відповідність між випромінюванням і типом переходу

Випромінювання	Тип переходу
Мікрохвильове	Обертальний
ІЧ -	Обертальний / коливальний
Ближня ІЧ-область	Коливальний
Видима	Електронів валентних орбіталей
УФ-	Електронів валентних орбіталей

Типи електронних переходів

Електрони в молекулі можна класифікувати за чотирма типами:

1. Електрони заповнених оболонок, які не беруть участі в зв'язуванні
 $E_{збудж.}$ дуже високі – не вносять вклад в поглинання у видимій і УФ-областях;
2. Електрони ковалентних одинарних зв'язків (σ -зв'язків). Приклад: одинарні зв'язки в насичених вуглеводнях.
 $E_{збудж.}$ дуже високі – не вносять вклад в поглинання у видимій і УФ-областях.
3. Електрони вільних (незв'язуючих) електронних пар валентної оболонки атомів (n-електрони). Приклад: в атомах N, O, S, галогенів.
Електрони можуть збуджуватися під дією видимого і УФ-випромінювання.
4. Електрони π -орбіталей (π -електрони). Приклад: електрони в подвійних і потрійних зв'язках.
Електрони збуджуються найлегше і обумовлюють більшість електронних спектрів поглинання у видимій і УФ-областях.

У молекулі присутні наступні **орбіталі**:

- населені електронами орбіталі (n-валентні орбіталі);
- незаселені в нормальному стані орбіталі, які називають розпушуючими орбіталями (енергетичні рівні збуджених станів). Їх позначають як σ^* - або π^* -орбіталі.

При поглинанні випромінювання відбувається перехід електронів на розпушуючі орбіталі (рис. 6. 5).

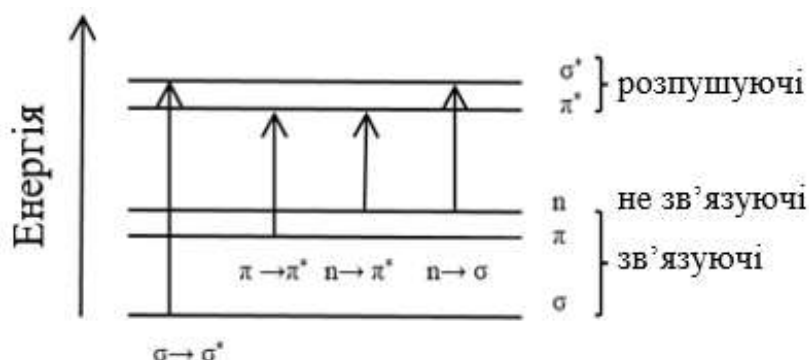
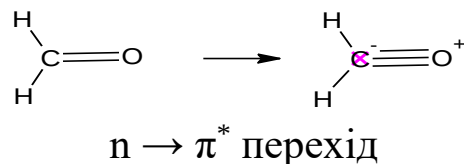
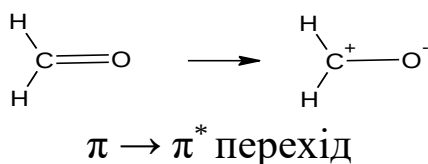


Рис. 6. 5. Електронні переходи в молекулі за участю n, σ, π-електронів

Схеми валентних зв'язків, в яких відбуваються електронні переходи:



Поглинання ізольованими хромофорами:

- **Хромофори** – поглинаючі групи в молекулі.
- **Хромогени** – молекули, що містять хромофори.
- **Ауксохроми** – групи, які самі не поглинають випромінювання, але можуть посилювати поглинання хромофора або призводити до зсуву смуги поглинання хромофора (при близькому розташуванні в молекулі). Це можуть бути гідроксильні групи, аміногрупи, атоми галогенів (n-π сполучення).

Класифікація змін в спектрах (рис. 6. 6):

1. **Батохромний зсув** – максимум поглинання зсувається в бік більш довгих хвиль.
2. **Гіпсохромний зсув** – максимум поглинання зсувається в бік більш коротких хвиль.
3. **Гіперхромний ефект** – коефіцієнт молярного світлопоглинання збільшується.
4. **Гіпохромний ефект** – коефіцієнт молярного світлопоглинання зменшується.

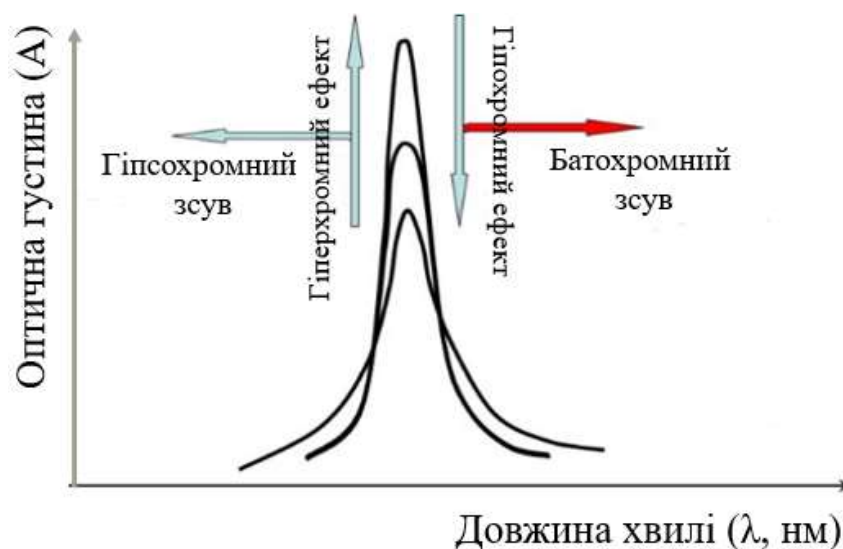


Рис. 6. 6. Зміни в спектрах

6. 1. 1. Спектрофотометрія

Спектрофотометрія – це метод фотометричного аналізу, в якому визначення вмісту речовини здійснюють за поглинанням монохроматичного світла у видимій, УФ-, ІЧ-областях спектра.

Спектрофотометричні методи дозволяють:

- проводити кількісне визначення речовин в широкому інтервалі довжин хвиль (185-1100 нм);
- проводити кількісний аналіз багатокомпонентних систем (одночасно);
- визначати склад і константи стійкості світлопоглинаючих комплексних сполук.

Апаратура метода

Для якісного і кількісного аналізу речовин в спектроскопії використовують відповідні прилади.

Спектральний прилад вибирається залежно від характеру експериментальних задач, які треба вирішити.

Спектральні прилади класифікують за такими ознаками:

- за типом оптичної системи (потужності двох променів, що падають і проходять через об'єкт, можуть вимірюватися як одночасно (двопроменеві прилади), так і окремо (однопроменеві прилади));
- за робочою областю спектра;
- за принципом дії диспергуючих пристроїв або способу монохроматизації світлового потоку (призматичні, дифракційні і інтерференційні);
- за способом спостереження і реєстрації спектра (візуальні, фотографічні і фотоелектричні).

Прилади, що використовують різні методи отримання і способи реєстрації спектра

Спектрометр або спектрофотометр – це прилад, який дозволяє розкласти поліхроматичне випромінювання в спектр за довжинами хвиль – відповідні вимірювання називають спектрофотометричними.

Основні блоки спектрофотометра (рис. 6. 7):

1. Джерело випромінювання;
2. Монохроматор;
3. Кювета зі зразком;
4. Детектор (приймач);
5. Пристрій для реєстрації.

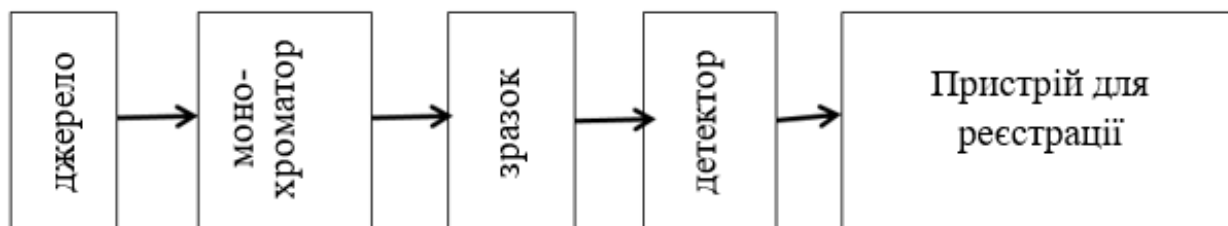


Рис. 6. 7. Блок-схема спектрофотометра (зразок може встановлюватися до або після монохроматора)

Джерело безперервного випромінювання в необхідному діапазоні довжин хвиль (табл. 6. 3).

Таблиця 6. 3

Джерела випромінювання для оптичної спектроскопії

Область спектра	Джерело випромінювання
1) Безперервний спектр	
Вакуумна УФ	Аргонові, ксенонові лампи
УФ	Ксенонові, водневі, дейтерієва лампи
Видима	Вольфрамові, галогенові лампи
Ближня ІЧ	Вольфрамові лампи, штифти Нернста, ніхромові випромінювачі, глобар
ІЧ	Штифти Нернста ($ZrO_2+Y_2O_3$), ніхромові випромінювачі ($Ni+Cr$), глоба (SiC)
2) Смугастий спектр:	
УФ-видима	Світлодіоди
3) Лінійчатий спектр	
УФ-видима	Лампи з порожнистим катодом, безелектродні розрядні лампи

Вимоги до джерел випромінювання: висока інтенсивність і стабільність випромінювання. Наприклад, лампи накаливання, які використовуються в побуті.

З винаходом *лазерів* (1960 р.) спектроскопічні методи аналізу отримали ще одне джерело випромінювання, яке характеризується:

- високою інтенсивністю;

- незначною шириною світлового потоку (соті частки мікрометра);
- високою монохроматичністю (0,01 нм і менш);
- когерентністю випромінювання (тобто збігом у напрямку і фазі всіх хвиль, що випускаються).

Види лазерів:

- випромінюють при одній певній довжині хвилі;
- зі змінною частотою (лазери на барвниках для видимої частини спектру).

Основна частина лазера – активне середовище (робоче тіло). Ним може бути: кристал (рубін), розчин барвника або газ (He, Ne, Kr), напівпровідниковий матеріал. Робоче тіло іноді активують електричним розрядом або підводять енергію від зовнішнього джерела випромінювання.

В аналітичній хімії *лазери використовують:*

- в якості джерела випромінювання для спектроскопії високої здатності;
- для дослідження швидкоплинних процесів.

Монохроматор використовується для виділення вузького інтервалу довжин хвиль з спектра джерела.

Монохроматор складається з:

- лінз або дзеркал для фокусування випромінювання;
- вхідної і вихідної щілин для обмеження небажаного випромінювання і контролю за спектральною частотою випромінювання випускаемого монохроматором;
- диспергуючого елемента для розкладання в спектр поліхроматичного випромінювання джерела.

Види диспергируючих елементів:

- призма;
- дифракційна решітка;
- оптичні фільтри (для виділення випромінювання певною довжиною хвилі).

Призми

При проходженні через призму поліхроматичного (білого) випромінювання, воно «розкладається» в спектр за довжинами хвиль (рис. 6. 8).

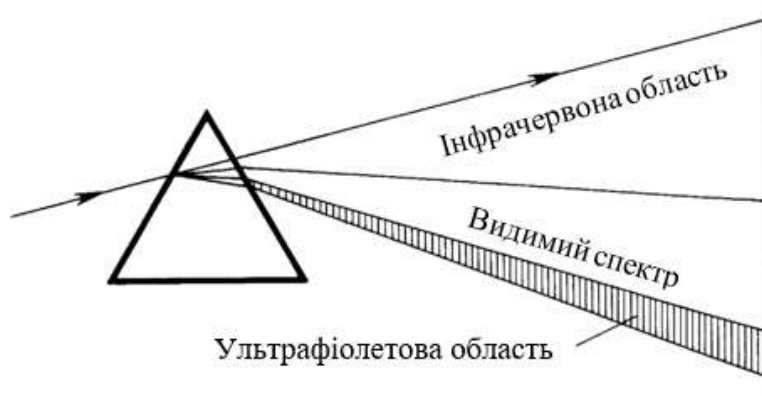


Рис. 6. 8. Дисперсія (розкладання в спектр) поліхроматичного світла призмою

Чим менше довжина хвилі, тим значніше заломлення.

Дисперсія – це залежність показника заломлення світла від довжини хвилі (або частоти коливань).

Вперше досліджував дисперсію Ісаак Ньютон. Він зазначив, що біле світло, що входить в призму у вигляді круглого пучка, виходить довгастою різнобарвною смугою. Спрямувавши цю смугу на другу призму, він отримав біле світло. Ньютон виділив в білому світлі 7 його кольорів: червоний, оранжевий, жовтий, зелений, блакитний, синій і фіолетовий.

Поворотом призми можна направляти випромінювання з певною довжиною хвилі на вихідну щілину, щоб воно проходило через зразок.

Матеріал для виготовлення призми:

- скло (і лінзи з нього виготовлені) – використовують у видимій області;
- кварц або кварцове скло – використовують в УФ- і видимій областях;
- великі кристали галогенідів лужних або лужноземельних металів (прозорих для інфрачервоного випромінювання) – використовують в ІЧ-області.

Дифракційна решітка

Дифракційна решітка складається з великого числа паралельних штрихів (поглиблень), нанесених на ретельно відполіровану поверхню (з алюмінію). Штрихи служать центрами розсіювання для променів, що падають на решітку. В спектрі одного порядку виходить рівномірний зсув по довжинах хвиль, тобто спостерігається лінійна дисперсія. Дифракційні решітки можна використовувати в усіх спектральних діапазонах (табл. 6. 4).

Таблиця 6. 4

Порівняння характеристик дифракційних решіток і призм

Дифракційні решітки	Призми
– дешевше;	– дорожче;
– краща спектральна роздільна здатність;	– гірша спектральна роздільна здатність;
– дисперсія однакова у всьому діапазоні довжин хвиль.	– дисперсія різна в різних спектральних областях;
	– більша світлосила.

Оптичні фільтри

Оптичні фільтри використовують для виділення випромінювання з певними довжинами хвиль.

Типи оптичних фільтрів:

- вузькосмугові фільтри (виготовляють зі скла з барвником);
- фільтри з крутим зрізом (виготовляють зі скла з барвником);
- інтерференційні фільтри (2 шари: скло + металева плівка).

Види детекторів

Детектори (приймачі) для перетворення енергії випромінювання в електричну енергію.

Вибір детектора обумовлений довжиною хвилі:

- **фотоелементи** використовують в УФ- і видимій областях. Фотоелемент складається з катода і анода. Між ними подається висока напруга – виникає електричний струм, який вимірюють.
- **Фотоелектронні помножувачі (ФЕП)** більш чутливі до випромінювання в УФ і видимій областях, ніж фотоелементи. ФЕП складається з фотовипромінюючого катода і ряду електродів. Існують ФЕП, чутливі тільки в УФ-діапазоні 160-320 нм, які використовують в якості УФ-детекторів в недиспергованих системах.

У приладах, які реєструють одночасно весь спектр, у якості детекторів використовують матриці (лінійки) фотодіодів – сотні фотодіодів, розташованих поруч один з одним на одному монокристалі кремнію (чіпі).

- **ІЧ-детектори.** Оскільки ІЧ випромінювання – це теплове випромінювання, то можна використовувати детектори, які перетворюють теплоту в електричний сигнал за допомогою термопар, болометрів і терморезисторів.

Термопара – складається з 2 різних металевих дротів (Sb і Bi), з'єднаних в 2 точках. Коли між цими точками існує різниця температур, то виникає різниця потенціалів, яку вимірюють (термоелектрична батарея складається з 6 термопар в ряд, змонтованих у вакуумі).

Болометри і терморезистори (термістори) – сконструйовані з матеріалів, опір яких залежить від температури. Терморезистори виготовляють із спечених оксидів кобальту, марганцю і нікелю.

Найпоширеніші детектори і діапазони довжин хвиль реєструємого з їх допомогою випромінювання:

- фотопомножувачі 160-1100 нм;
- лінійка фотодіодів на кремнієвій основі 180-1100 нм;
- приймачі із зарядним зв'язком (ПЗЗ) 180-1100 нм;
- кремнієві фотодіоди 350-1100 нм;

- детектор на основі InGaAs 800-1700 нм;
- детектор на основі PbS 1000-3000 нм.

Широке застосування фотоелектроколориметрії обумовлено:

- можливістю використання недорогої апаратури для проведення аналізу з достатньою точністю (відносна помилка 1-3 %);
- наявністю фотометричних методик аналізу практично для всіх елементів періодичної системи;
- широким вибором фотометричних методик визначення речовини в інтервалі їх вмісту $10^{-6} \div 10^2$ %.

Методи визначення концентрації речовин
в фотоелектроколориметрії та спектрофотометрії

- **Метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного забарвлених розчинів:**

$$C_x = \frac{A_x C_0}{A_0},$$

де A_x , A_0 – оптична густина досліджуваного і стандартного розчинів; C_x , C_0 – концентрації досліджуваного і стандартного розчинів.

Метод використовується при одноразових аналізах (обов'язкове дотримання закону світлопоглинання).

- **Метод визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання** (обов'язкове дотримання закону світлопоглинання). Вимірюють $A_{ст}$ (стандартних розчинів) з відомою концентрацією речовини ($C_{ст}$, моль/л) розраховують середнє значення молярного коефіцієнта світлопоглинання ($\bar{\epsilon}$):

$$\bar{\epsilon} = \frac{A_{ст}}{C_{ст} \cdot l_{ст}}; \quad C_x = \frac{A_x}{\bar{\epsilon} \cdot l_x}$$

- **Метод градувального графіка (ГГ).** Вимірюють $A_{ст}$ серії розчинів з відомою концентрацією ($C_{ст}$) при оптимальній довжині хвилі.

Будують графік $A = f(C)$ (градувальний графік). Цей метод використовують в диференціальній фотоколориметрії.

При виборі інтервалу концентрацій $C_{ст}$ розчинів враховують такі фактори:

- інтервал концентрацій повинен охоплювати область можливих концентрацій речовини в досліджуваному розчині;
 - оптична густина (A) досліджуваного розчину повинна відповідати приблизно середині ГГ;
 - обов'язкове дотримання основного закону світлопоглинання в обраному інтервалі концентрацій;
 - величина оптичної густини (A) повинна знаходитися в межах $0,1 \div 0,8$, при цьому величина відносної похибки вимірювань мінімальна.
- **Метод добавок** заснований на порівнянні оптичної густини досліджуваного розчину і того ж розчину з добавкою відомої кількості речовини, яку визначають.

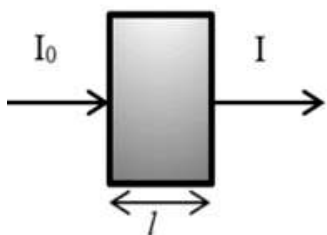
$$C_x = C_{ст} \cdot A_x / (A_{x+ст} - A_x)$$

- **Метод фотометричного титрування** заснований на отриманні та подальшій обробці графічної залежності в координатах $A = f(V_{p-ну})$.

Закони поглинання випромінювання

В основі спектрофотометричних методів аналізу лежать два основних закони.

1. **Закон Бугера-Ламберта.** Відносна кількість світла, поглинутого пропускаячим середовищем, не залежить від інтенсивності початкового випромінювання. Кожен шар рівної товщини поглинає рівну частку монохроматичного потоку випромінювання, яке проходить через цей шар:



$$I = I_0 \cdot 10^{-kl} \text{ або } \frac{I}{I_0} = 10^{-kl},$$

де I_0 і I – інтенсивності потоку випромінювання, падаючого на об'єкт і того, що пройшло через нього відповідно; l – товщина оптичного шару (довжина кювети), см; k – коефіцієнт поглинання (відповідає величині, зворотній товщині шару, який послаблює інтенсивність світлового потоку в 10 разів).

2. **Закон Бера.** Поглинання потоку випромінювання пропорційно числу частинок поглинаючої речовини, через яке проходить даний потік випромінювань

$$k = \varepsilon \cdot C,$$

де k – коефіцієнт світлопоглинання; C – концентрація поглинаючих частинок (моль/л); ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання.

Основний (об'єднаний) закон Бугера-Ламберта-Бера: кількість електромагнітного випромінювання, поглинутого розчином, пропорційна концентрації поглинаючих частинок і товщині шару розчину:

$$\lg \frac{I}{I_0} = -k \cdot C \cdot l.$$

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$ називається **абсорбцією** або **оптичною густиною** (A або D).

Основний закон світлопоглинання приймає форму:

$$A = k \cdot l \cdot C.$$

Якщо концентрація розчину виражена в моль/л, а товщина поглинаючого шару в см, тоді $k = \varepsilon$, і основний закон світлопоглинання має вигляд:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

де ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання, л / (моль·см).

Молярний коефіцієнт світлопоглинання – міра чутливості фотометричних методів. Чим більше ε , тим вище чутливість методу, тим меншу концентрацію речовини можна визначити.

Фізичний сенс ε : за умови, що $C = 1$ моль/л, товщина оптичного шару $l = 1$ см, то $\varepsilon = A$.

Графічний сенс ε : $\varepsilon = \operatorname{tg}\alpha$, де α – кут нахилу градуовального графіка.

Величина молярного коефіцієнта поглинання ε залежить від:

- природи розчиненої речовини;
- довжини хвилі монохроматичного світла;
- температури;
- природи розчинника.

Молярний коефіцієнт світлопоглинання ε не залежить від концентрації речовини в розчині.

Якщо концентрація розчину виражена через масооб'ємну частку речовини у відсотках або кількістю грамів речовини в певному об'ємі, то k має назву питомий коефіцієнт поглинання і позначається $A_{1\text{см}}^{1\%}$:

$$A_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{A}{C \cdot l}$$

Молярний і питомий коефіцієнти поглинання пов'язані між собою виразом:

$$\varepsilon = A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10},$$

де M – молярна маса речовини, яку визначають.

Прозорість або пропускання (T) – відношення інтенсивності потоку монохроматичного випромінювання, що пройшов через досліджуваний об'єкт, до інтенсивності початкового потоку випромінювання:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{або} \quad T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \% \\ A = -\lg T = \lg \frac{1}{T}$$

Якщо T виразити у %, то:

$$A = \lg \frac{1}{T} \cdot 100 = \lg T^{-1} + \lg 100 = -\lg T + \lg 10^2 = 2 - \lg T$$

Отже, при $T = 1$, $A = 2$.

Для монохроматичних потоків випромінювання дотримуються наступні графічні залежності (рис. 6. 9):

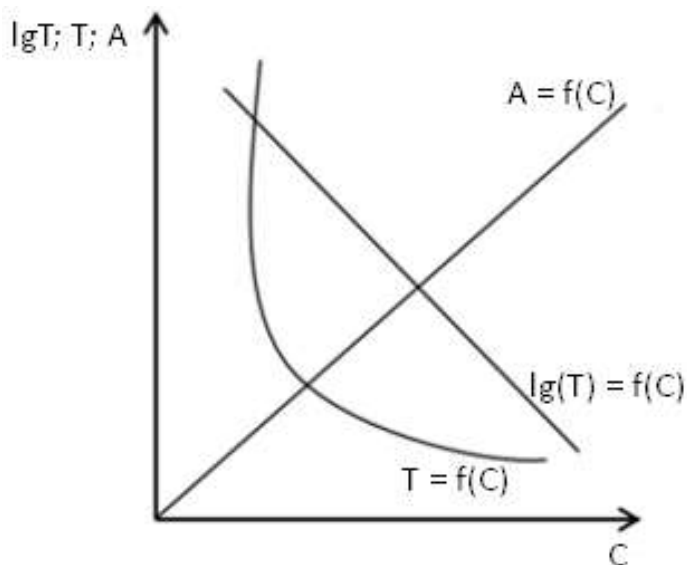


Рис. 6. 9. Залежність A (T , $\lg T$) від концентрації розчину (C):
 $A = f(C)$ прямолінійна залежність; $T = f(C)$ експоненціальна залежність;
 $\lg(T) = f(C)$ прямолінійна залежність.

Закон адитивності

Якщо в розчині присутні кілька забарвлених речовин, які не взаємодіють між собою, то кожна речовина поглинає світло незалежно від інших.

Сумарне поглинання при даній довжині хвилі λ дорівнює сумі поглинань окремих компонентів при тій же довжині хвилі.

Цей принцип покладено в основу аналізу сумішей забарвлених речовин. При $\lambda = \text{const}$ та $l = \text{const}$:

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i c_i$$

Причини недотримання закону Бугера-Ламберта-Бера (хімічні та інструментальні чинники):

1. Недостатня монохроматичність світла (особливо виражено цей ефект на краях смуги поглинання) – використовують λ_{max} .
2. Перебіг в розчині побічних реакцій частинок між собою або з розчинником (асоціація, гідратація, іонізація, гідроліз, полімеризація, комплексоутворення та ін.).

3. Світлопоглинання розчинів залежить від рН розчину і при його зміні може змінюватися:

- ступінь іонізації слабкого електроліту.
- форма існування іонів, що призводить до зміни світлопоглинання.
- склад забарвлених комплексів.

Висновок: Закон застосовується для розбавлених розчинів ($C < 0,01 \text{ M}$), і область його застосування обмежена.

Інтенсивність забарвлення розчинів вимірюють наступними методами:

1. Суб'єктивними (візуальними) методами колориметрії;
2. Об'єктивними (фотоколориметричними) методами.

Візуальна колориметрія

Візуальними називають такі методи, при яких оцінку інтенсивності забарвлення досліджуваних розчинів виконують неозброєним оком.

До візуальних методів відносять:

- ❖ **Метод стандартних серій** – інтенсивність забарвлення аналізованого забарвленого розчину порівнюють із забарвленням серії спеціально приготованих стандартних розчинів ($l = \text{const}$).
- ❖ **Метод колориметричного титрування (або дублювання)** – порівнюють забарвлення аналізованого розчину з забарвленням іншого розчину – контрольного.

Контрольний розчин містить всі компоненти досліджуваного розчину, крім визначуваної речовини, та усі реактиви, які використовували при підготовці проби.

До контрольних розчинів додають з бюретки стандартний розчин визначуваної речовини до тих пір, поки інтенсивність його забарвлення і аналізованого розчину не будуть однакові.

❖ **Метод зрівнювання** – подібність забарвлень досягається зміною товщини шарів забарвлених розчинів (використовують колориметри зливання і занурення).

Переваги візуальних методів:

- простота техніки визначення – немає необхідності в складному дорогому обладнанні;
- очі спостерігача можуть оцінити, як інтенсивність, так і відтінки забарвлення розчинів.

Недоліки візуальних методів:

- необхідність готувати стандартний розчин або серію стандартних розчинів;
- неможливо порівнювати інтенсивність забарвлення розчину в присутності інших забарвлених речовин;
- при тривалому порівнюванні інтенсивності забарвлення очі людини втомлюються – помилка визначення збільшується;
- око людини не достатньо чутливе до незначних змін оптичної густини в порівнянні з фотоелектричними приладами → не можливо визначити відмінність в концентраціях до 5 відносних відсотків.

6. 1. 2. Фотоелектроколориметрія

Фотоелектроколориметрія використовують для вимірювання поглинання світла або його пропускання забарвленими розчинами.

При цьому використовують або власне забарвлення розчину (KMnO_4 , солі купруму, кобальту, нікелю, натрій дихромату, органічних реагентів та ін.), або відповідні фотометричні реакції.

Реакції, що використовуються в фотометрії

Вимоги до реакцій:

- висока чутливість;
- вибірковість;
- швидкість протікання;
- утворення достатньої кількості продукту реакції;
- стабільність в часі продукту реакції.

З усіх типів реакцій А. К. Бабко запропонував виділити наступні:

1. Реакції утворення комплексних сполук з неорганічними лігандами:

- тіоціанати (Fe, Co, Mo, W, VO_2^{2+} , Re, Nb);
- галогеніди (Bi, Tl, Cu, Fe);
- амоніакати і комплекси з органічними амінами (Cu, Fe, Co, Ni);
- пероксидні комплекси металів (Ti, V, Mo, Nb);
- гетерополікислоти (P, S, As, V, W).

2. Реакції утворення комплексних сполук з органічними лігандами:

- хелатні сполуки з фенолами і оксикислотами;
- барвники, які містять ОН-групу (алізарин, алюмініон, еріохромціанін);
- комплексні сполуки з забарвленими реагентами з фенольною і нітрогеновмісними групами (о-оксихінолін, ксиленоловий оранжевий);
- азо-і азометинові барвники (ПАН, ПАР);
- оксимну або нітрозно-групу (нітрозно-R-сіль);
- сульфуровмісні групи;
- реакції утворення різнолігандних комплексних сполук MeZY .

3. Реакції утворення комплексних сполук, що містять різні метали $\text{Me-Me}'\text{-L}$.

4. Реакції, що супроводжуються утворенням малорозчинних сполук і сполук адсорбційного типу (Al^{3+} або Zn^{IV} с алізарином, магній с магнезоном).

5. Реакції окиснення-відновлення (Mn, Cr, Ni, As, I, Br^- тощо).

6. Реакції синтезу і руйнування органічних сполук (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-).
7. Реакції з утворенням аквакомплексів металів (Cu, Ni, Co, Cr).

Оптимізація умов фотометричного визначення

Найбільш важливі умови, які необхідно оптимізувати, такі:

- оптимальне значення pH розчину;
- оптимальна концентрація реагенту (рис. 6. 10);

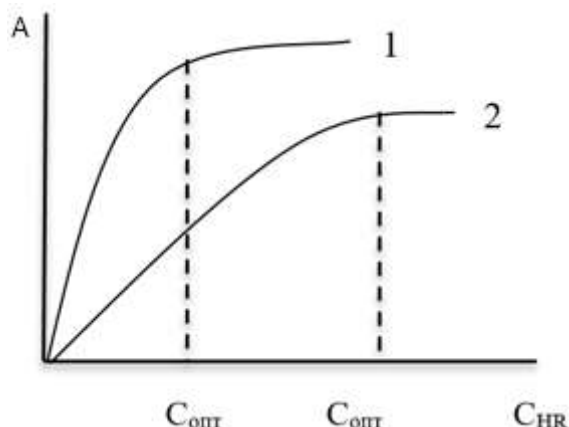


Рис. 6. 10. Залежність оптичної густини розчину від концентрації реагенту: 1 – утворення стійкого комплексу; 2 – утворення малостійкого комплексу

- вибір довжини хвилі, при якій максимально поглинає аналізована сполука (рис. 6. 11).

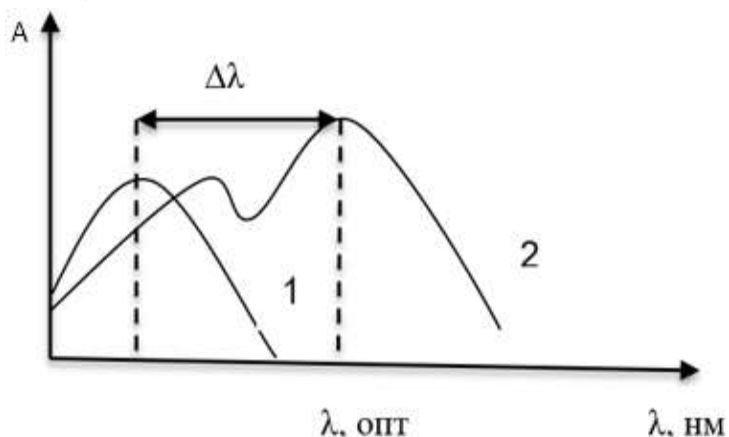


Рис. 6. 11. Спектри поглинання аналізованих сполук 1 – поглинання вихідного реагенту; 2 – поглинання аналітичної форми

$\varepsilon_{\lambda_{\max}}$ – характеризує чутливість визначення, $\Delta\lambda$ – поглинання між максимумами смуг поглинання аналітичної форми і вихідного реагенту, яку називають *контрастністю кольорової реакції*. $\Delta\lambda$ характеризує селективність визначення.

- *кювети для зразків*. Кювети для зразка (зазвичай розчину) повинні бути прозорі в досліджуваному діапазоні довжин хвиль. Для виготовлення кювет використовують ті ж матеріали, що і для оптичних деталей (табл. 6. 5).

Таблиця 6. 5

Матеріали, які використовують для виготовлення кювет

Область випромінювання	Матеріал кювети	Рекомендована довжина кювети
УФ-область	Кварц	0,1 – 1 см
Видима область	Скло, кварц	0,1 – 1 см
ІЧ –область:	Кристали солей	
800-1100 нм		5 – 10 см
1100-3000 нм		0,1 - 2 см

Кювету обирають таким чином, щоб для самого концентрованого розчину (з найбільшим забарвленням) значення $A = 0,2 \div 0,7$ (в цьому діапазоні значень оптичної густини – мінімальна помилка при визначенні).

Всі вимірювання A досліджуваного розчину здійснюють відносно *розчину порівняння* або "*нульового розчину*", при приготуванні якого використовуються реактиви та кювети аналогічні тим, що використовують для досліджуваного розчину.

Застосування деяких методів спектрофотометрії
в аналітичній практиці

У сучасній аналітичній практиці найбільше застосування знаходять такі методи спектрофотометричного аналізу:

- екстракційно-фотометричний метод;

- диференційний спектрофотометричний метод;
 - метод спектрофотометрії в ІЧ-області;
 - метод спектроскопії дифузного відбиття;
 - метод колориметрії.
- **Екстракційно-фотометричний метод** заснований на поєднанні екстракції визначуваної речовини з подальшим фотометричним визначенням.
Метод застосовують при аналізі складних сумішей при: визначенні малих кількостей одних речовин в присутності великої кількості інших; визначення домішок у присутності основних компонентів; у випадках, якщо важко безпосередньо визначити речовину в суміші.
 - **Диференціальний спектрофотометричний метод** застосовують для підвищення відтворюваності результатів аналізу у випадках: визначення великих кількостей речовин; для усунення впливу компонентів, що заважають; для виключення поглинання надлишку реагенту при визначенні; якщо не дотримується основний закон світлопоглинання при великих концентраціях визначуваних речовин; якщо значення оптичної щільності виходить за межі регламентованого значення або шкали приладу, а подальше розведення проби небажано.

Диференціальний спектрофотометричний метод дозволяє збільшити інтервал визначуваних концентрацій речовин в 2 рази.

Оптичну густину аналізованих розчинів вимірюють по відношенню до забарвленого розчину визначуваного компонента відомої концентрації (розчин порівняння).

Вимірюють відносну оптичну густину ($A_{\text{відн.}}$):

$A_{\text{відн.}} = A_x - A_0$ (якщо $A_x > A_0$); $A_{\text{відн.}} = A_0 - A_x$ (якщо $A_0 > A_x$).

Використання методу спектрофотометрії в ІЧ-області спектра

Методи, засновані на взаємодії речовини з випромінюванням ІЧ-області спектра, є абсорбційними і засновані на поглинанні випромінювання.

Для характеристики енергії фотона в ІЧ-області використовують хвильове число $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ (см⁻¹); $\bar{\nu}$ – число довжин хвиль, що укладаються на відрізьку 1 см.

Поглинання інфрачервоного випромінювання обумовлено збільшенням коливальної і обертальної енергії ковалентного зв'язку (якщо воно призводить до зміни дипольного моменту молекули). Майже всі молекули з ковалентними зв'язками здатні до поглинання в ІЧ-області.

ІЧ-спектри використовують для:

- встановлення природи речовини.
- дослідження структури речовини.

Для ідентифікації речовин по їх ІЧ-спектрами використовують спеціальні атласи, в яких наведено спектри поглинання багатьох речовин, в основному органічних.

Середню ІЧ-область не використовують, так як інтенсивність джерел випромінювання і чутливість детекторів тут невелика через недостатню монохроматизацію випромінювання, а, отже, не дотримується закон Бугера-Ламберта-Бера. У ближній ІЧ-області вимірювання зазвичай проводяться у відбитому світлі (метод ТФС).

6. 1. 3. Метод спектроскопії дифузного відбиття.

Метод кольорометрії

Метод твердофазної спектрофотометрії (ТФС) застосовують у варіантах пропускання світла та дифузного відбиття світла. У методі спектроскопії дифузного відбиття вимірюють кількість світла, відбитого від аналізуємого зразка. При дослідженні непрозорих зразків

замість кювети використовується пристрій для вимірювання відбитого світла (рис. 6. 12):

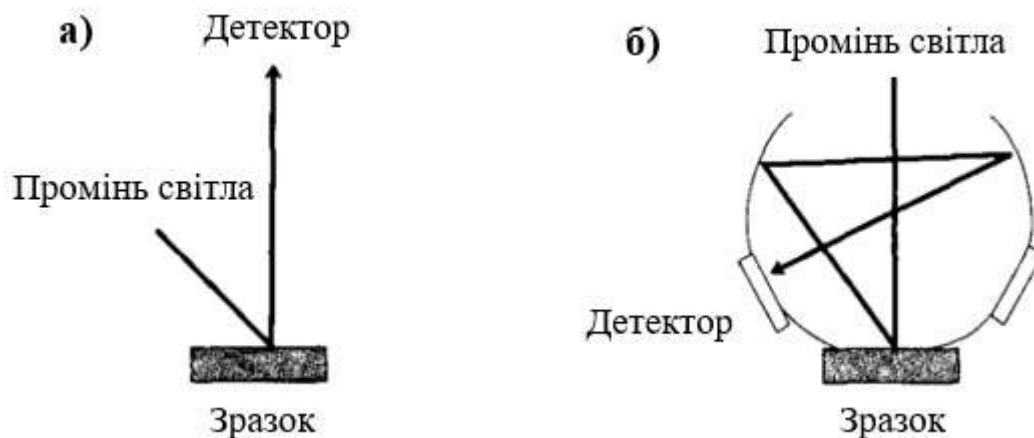


Рис. 6. 12. Пристрій для спектроскопічних вимірювань в відбитому світлі: а) опромінені проби під кутом 45° , вимірювання під кутом 0° до вертикалі; б) вимірювання за допомогою фотометричної сфери

Як зразок порівняння використовується сильно розсіюючий непоглинаючий матеріал (порошок BaSO_4 або $\text{Mg}(\text{OH})_2$).

Кількість світла, відбитого твердим зразком в методі ТФС, виражають наступним співвідношенням:

$$R = \frac{I}{I_0},$$

де R – дифузне відбиття; I і I_0 – інтенсивність відбитого від зразка і падаючого на зразок світла.

Найбільш загальна теорія спектроскопії дифузного відбиття розвинена Кубелко і Мунком.

Для шару нескінченної товщини, що складається з частинок діаметром кілька мкм для забарвлених порошкоподібних матеріалів, отримано рівняння, що пов'язує R з оптичними характеристиками зразка:

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\beta}{S},$$

де F – функція Кубелко-Мунка; R – дифузне відбиття; S – коефіцієнт розсіювання світла; β – коефіцієнт поглинання.

Для слабкопоглинаючих зразків, що містять сорбовані сполуки:

$$\beta = 2,3 \cdot \varepsilon \cdot C,$$

де β – коефіцієнт поглинання; ε – молярний коефіцієнт поглинання сорбата; C – концентрація сорбата.

Підставивши останній вираз до попереднього рівняння, отримуємо:

$$F = \frac{2.3 \cdot \varepsilon \cdot C}{S}.$$

Функція Кубелко-Мунка лінійно пов'язана з концентрацією сорбата, а залежність $F = f(\lambda)$ збігається зі спектром його поглинання в розчині.

Метод ТФС дозволяє отримувати спектри дифузного відбиття, які використовують для ідентифікації твердих непрозорих забарвлених зразків (пігментів, порошків, шарів фарби, поверхонь металів).

Важлива сфера застосування спектроскопії дифузного відбиття – об'єктивна оцінка кольору різних предметів. За її допомогою контролюють забарвлення будь-яких промислових виробів. На практиці для цієї мети використовують різні кольорометричні шкали, а також метод кольорометрії.

Метод кольорометрії

Кольорометрія – наука про засоби вимірювання кольору і його кількісного представлення.

Кольорометричні дослідження систем проводять з використанням кольорометричних рівнянь:

$$M = xX + yY + zZ;$$

$$M = rR + gG + bB,$$

де M – колір; x, y, z, r, g, b – координати кольоровості; X, Y, Z, R, G, B – координати кольору в системі XYZ и RGB.

Систему RGB використовують для побудови кольориметричних шкал, а систему XYZ – для кольорних розрахунків.

При реєстрації світла M визначають наступні аналітичні параметри:

• кольорна відмінність за яскравістю	$\Delta L = L_0 - L$
• кольорна відмінність за насиченістю	$\Delta S = S - S_0$
• кольорні координати	$\Delta a = a - a_0; \Delta b = b - b_0$
• різновідтінковість – характеризує показник кольорної відмінності	$\Delta E = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$
• кольорна відмінність за кольорним тоном	$\Delta T = (\Delta E^2 - \Delta L^2 - \Delta S^2)^{1/2}$
• показник білизни	$W = 100 - \Delta E$

де L, a, b, S – координати кольору досліджуваного зразка;

L_0, a_0, b_0, S_0 – координати кольору досліджуваного зразка порівняння.

Метод кольориметрії в аналітичній практиці застосовують для:

- вивчення кислотно-основних властивостей реагентів (барвників) і визначення їх констант іонізації в розчинах (на поверхні сорбенту).
- побудови рівноконтрастних тест-шкал при визначенні іонів металів.
- прогнозування впливу органічних розчинників на хіміко-аналітичні характеристики забарвлених комплексів.
- визначення іонів металів при спільній присутності (без маскуванню і розділення).

6. 1. 4. Люмінесцентний аналіз

Люмінесцентний аналіз (ЛА) заснований на візуальному спостереженні або вимірюванні інтенсивності випромінювання світла (люмінесценції або світіння) атомами, молекулами або іонами при їх активації різними видами енергії.

Люмінесценцію спостерігають у видимій, УФ- та ІЧ-областях спектра.

Класифікація видів люмінесценції

1. За джерелом збудження розрізняють:

- *фотолюмінесценцію* – світіння, яке виникає під дією світлових променів оптичного діапазону частот (УФ і видимих);
- *катодолюмінесценцію* – світіння під дією катодних променів. Катодні промені також називають електронними пучками – це потік електронів, випромінюваних катодом у вакуумній трубці;
- *радіолюмінесценцію* під дією різних видів радіоактивного випромінювання;
- *рентгенолюмінесценцію* – світіння за рахунок рентгенівських променів;
- *хемілюмінесценцію* – світіння за рахунок енергії хімічних реакцій;
- *кандолюмінесценцію* – світіння при рекомбінації вільних радикалів на поверхні ;
- *іонолюмінесценцію* – світіння під дією потоку іонів лужних металів в вакуумі;
- *сонолюмінесценцію* – світіння, ініційоване ультразвуком.

Джерелами збудження можуть бути:

- світло (фотолюмінісценція);
- механічні деформації при терті (триболюмінесценція);
- пучок електронів;
- хімічні реакції;
- рентгенівські промені.

2. За механізмом світіння. С. І. Вавілов і В. Л. Льовшин запропонували розрізняти два типи люмінесценції:

- *світіння дискретних центрів* (молекулярна люмінесценція) поглинаючими і пропускаючими центрами є одні й ті ж частинки (атоми, молекули, іони);
- *рекомбінаційне світіння* – поглинання енергії збудження відбувається одними частинками, а випромінювання – іншими.

Люмінесценцію характеризують:

- виходом люмінесценції;
- спектрами поглинання і люмінесценції.

Вихід люмінесценції

Величина **виходу люмінесценції (В)** характеризує ефективність трансформації енергії збудження у світло люмінесценції.

Енергетичним виходом люмінесценції називають відношення енергії, випроміненою речовиною до поглиненої енергії збудження, за рахунок якої виникає люмінесценція.

$$B_{\varepsilon} = \frac{E_{\text{в}}}{E_{\text{п}}}$$

Квантовий вихід люмінесценції – це відношення числа квантів люмінесценції, що випромінених речовиною, до числа поглинутих квантів збуджуючого світла:

$$B_{\text{к}} = \frac{N_{\text{в}}}{N_{\text{п}}}$$

Вихід люмінесценції залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, концентрації люмінесцентної речовини, сторонніх домішок, температури. Зменшення величини виходу люмінесценції під впливом цих факторів називається тушінням (гасінням) люмінесценції. Найбільший вплив зумовлює концентрація речовини (використовують поняття «порогової» концентрації).

$$B_{\text{к}} = B_0 \cdot e^{-k(C-C_0)},$$

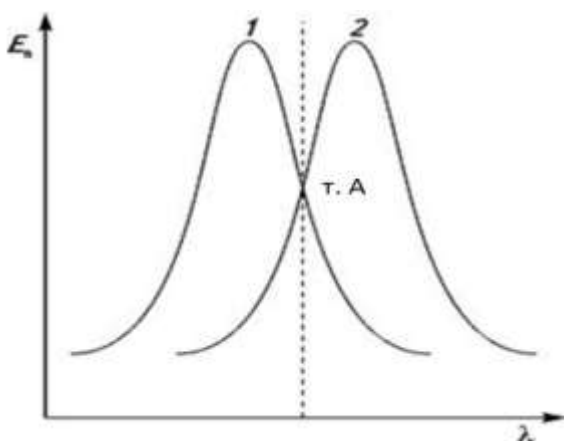
де B_0 – вихід люмінесценції при нескінченному розведенні;
 $B_{\text{к}}$ – константа при $C \leq C_0$; k – константа для різних речовин.

Чим більше величина виходу люмінесценції, тим чутливіше аналітична реакція, заснована на випромінюванні цієї речовини.

Спектри поглинання і люмінесценції у багатьох речовин тісно пов'язані між собою і підпорядковуються ряду важливих закономірностей або правил.

Правило Левшина

Дзеркальна подібність спектрів поглинання і випромінювання речовин. Спектри поглинання і випромінювання, які зображені функціями, виявляються дзеркально-симетричними відносно прямої, що проходить перпендикулярно до осі частот через точку перетину обох спектрів (рис. 6. 13).



Точка А – відповідає збудженню електрона і випромінювання кванта (без втрат на безвипромінювальні переходи).

Рис. 6. 13. Дзеркальна симетрія спектрів люмінесцентних речовин:
1 – спектр поглинання; 2 – спектр випромінювання

В аналітичній хімії люмінесценцію застосовують:

- для якісного аналізу (ідентифікації сполук за спектрами);
- для кількісного аналізу.

Для кількісного визначення речовин в діапазоні концентрацій $C_{\text{речовин}} = 10^{-7} \div 10^{-4}$ моль/л за допомогою люмінесценції застосовують рівняння:

$$F = I_0 \cdot 2.3\varepsilon \cdot bC\varphi,$$

де F – інтенсивність люмінесценції (квант/с); I_0 – інтенсивність збуджуючого світла (квант/с); ε – молярний коефіцієнт поглинання (л/моль·с); b – товщина люмінесцентного шару (см); C – концентрація розчину (моль/л); φ – квантовий вихід люмінесценції, що залежить від природи речовини.

$$F = kC \quad \text{при} \quad I_0, \varepsilon, b, \varphi = \text{const.}$$

При $C_{\text{речовини}} \geq 10^{-4}$ моль/л – лінійна залежність порушується, тому що відбувається концентраційне гасіння люмінесценції.

На інтенсивність люмінесценції впливає:

- природа речовини;
- температура (при підвищенні температури вихід і інтенсивність люмінесценції знижується – температурне гасіння люмінесценції);
- рН середовища;
- присутність в розчині побічних речовин.

Кількісний люмінесцентний аналіз необхідно проводити при невисоких температурах і певному рН.

Одним з видів люмінесценції є **флуоресценція**. Флуоресценцією називають радіаційний перехід збудженого стану з самого нижнього синглетного коливального рівня S_1 в основний стан S_0 .

Апаратура методу флуоресценції

Для вимірювання інтенсивності флуоресценції використовують флуориметри (рис. 6. 14).

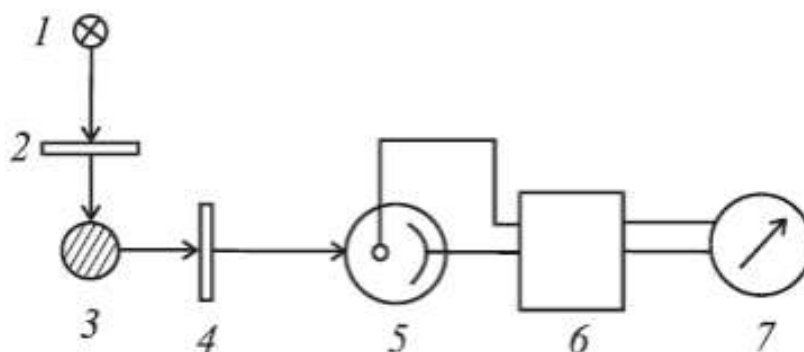


Рис. 6. 14. Принципова схема флуориметра:

1. Джерело УФ випромінювання (ртутно- кварцова лампа);
2. Світлофільтр;
3. Кювета з розчином;
4. Світлофільтр;

5. Фотопомножувач (перетворює світлову енергію в електричний сигнал);
6. Електронний підсилювач;
7. Міліамперметр.

Метод флуоресценції застосовують в наступних варіантах:

1. Для визначення малих концентрацій неорганічних і органічних речовин (антибіотиків, вітамінів, гормонів та ін.);
2. Метод об'ємного титрування з використанням люмінесцентних індикаторів;
3. Метод люмінесцентної хроматографії;
4. Екстракційно-люмінесцентний метод аналізу.

**6. 1. 5. Нефелометрія. Турбідиметрія.
Поляриметрія. Рефрактометрія**

До методів, заснованих на вимірі інтенсивності світла при взаємодії з суспензіями, відносяться нефелометрія і турбідиметрія.

Нефелометрія

Метод визначення концентрації, заснований на вимірюванні інтенсивності світла I_p , розсіяного зваженими частинками, які пропорційні концентрації зважених частиць (C).

$$I_p = k \cdot C$$

Для двох каламутних середовищ з частинками однакової форми і розмірів відношення інтенсивності розсіяного світла пропорційно відношенню концентрацій розчину.

$$\frac{I_p^1}{I_p^2} = \frac{C_1}{C_2}; \quad C_1 = \frac{I_p^1 \cdot C_2}{I_p^2}.$$

Турбідиметрія

Метод визначення концентрації заснований на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через середовище, що містить частинки зависей (суспензії, емульсії).

$$S = A = \lg \frac{I_0}{I} = -k \cdot l \cdot C,$$

де S – каламутність розчину (відповідає оптичній густини (A) й визначається за законом Бугера-Ламберта-Бера); k – коефіцієнт каламутності розчину; l – товщина шару; C – концентрація частинок зависей. Рівняння справедливо тільки для дуже розбавлених суспензій.

До методів, заснованих на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, відносяться методи поляриметрії і рефрактометрії.

Поляриметрія

Метод заснований на вимірюванні **кута обертання площини поляризації (α)** поляризованого променя світла, що пройшло через оптично активне середовище.

Кут обертання площини поляризації залежить від:

- природи (складу) оптично активного середовища і його густини;
- концентрації оптично активної речовини (C);
- товщини шару оптично активної речовини (l);
- довжини хвилі λ поляризованого випромінювання;
- температури.

Умови, при яких вимірюють кут обертання площини поляризації $[\alpha]_D^{20}$ наступні: $t^\circ = 20 \pm 0,5$ °C; $\lambda = 589,3$ нм (жовта лінія D спектру випромінювання натрію).

$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}$, де $[\alpha]_D^{20}$ – величина питомого оптичного обертання речовини у розчині (const); α – виміряний кут обертання в градусах; l – товщина шару, в дм; C – концентрація розчину, в г/100 мл.

Світловий промінь, коливання хвиль якого проходять тільки в одній площині, називається **поляризованим**.

Площина, в якій коливається поляризований промінь, називається **площиною коливання поляризованого променя світла**, а площина, перпендикулярна до неї, – **площиною його поляризації**.

Поляризоване світло отримують, пропускаючи світло через кристали ісландського шпату, турмаліну чи поляроїдні плівки (поляроїди) – так звані **поляризатори** (рис. 6. 15).

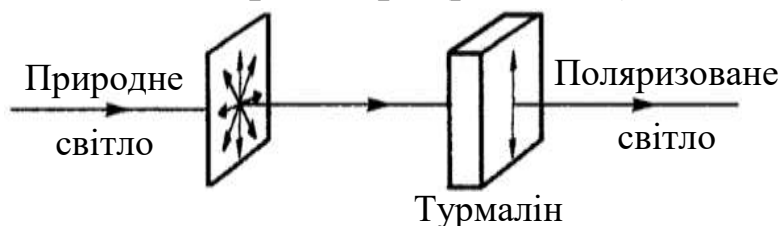


Рис. 6. 15. Дія поляризатору

Всі речовини, залежно від їх поведінки у поляризованому світлі, можна поділити на: оптично активні речовини та оптично неактивні.

Оптично активні речовини здатні обертати площину поляризації поляризованого пучка світла. До оптично активних речовин відносять: цукри, білки, нуклеїнові кислоти, морфін, нікотин, винну, яблучну, мигдальну кислоти та ін. (табл. 6. 6).

Таблиця 6. 6

Питоме оптичне обертання $[\alpha]_D^{20}$ деяких оптично активних речовин у розчинах (розчинник - вода)

Оптично активна речовина	$[\alpha]_D^{20}$	Оптично активна речовина	$[\alpha]_D^{20}$
D-аскорбінова кислота	+23,0	D-глюкоза	+53,1
D-тарtratна кислота	+11,98	D-сахароза	+66,5
L-тарtratна кислота	-11,98	Лактоза	+53,5
		Фруктоза	-92

Для вимірювання кута обертання поверхні поляризації використовують прилад, який має назву *поляриметр* (рис. 6. 16). Точність вимірювань складає $\pm 0,02^\circ$.

У *фармацевтичному аналізі* поляриметрію застосовують для визначення ступеня чистоти глюкози, аскорбінової кислоти,



Рис. 6. 16. Поляриметр

ідентифікації ліво- та правообертальної камфори, кількісного визначення глюкози в розчинах тощо.

Рефрактометрія

Метод заснований на вимірюванні відносного **показника заломлення світла (n)** досліджуваною речовиною.

$$n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta'}$$

де n – відношення швидкості поширення світла в повітрі (V_1), або синуса кута падіння ($\sin \alpha$) до швидкості світла в аналізованому розчині (V_2) або синусу кута заломлення ($\sin \beta$) в аналізованому розчині.

Прийнято представляти значення n при певних умовах: $t^\circ = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$; $\lambda = 589,3\text{ нм}$ (жовта лінія D спектру випромінювання натрію).

При цьому показник заломлення позначають таким чином: n_D^{20} .

Показник заломлення залежить від:

- природи середовища, що заломлює світло (тобто досліджуваної речовини);
- довжини хвилі заломлюваного світла;
- температури;
- концентрації розчину (при вимірюванні показника заломлення розчину);
- від напрямку падаючого на кристал світла (при вимірюванні показника заломлення анізотропних кристалів).

Рефрактометричні дослідження проводять для визначення: чистоти, ідентифікації (табл. 6. 7), структури та кількісного вмісту речовини.

Таблиця 6. 7

**Відносні показники заломлення n_D^{20}
деяких чистих рідин та рідких лікарських субстанцій**

Рідина	n_D^{20}	Рідка лікарська субстанція	n_D^{20}
Оцтова кислота	1,3718	Вінілін	1,450 – 1,547
Вода	1,3330	Олія евкаліптова	1,458 – 1,470
Гліцерин	1,4744	Олія касторова	1,475 – 1,480
Етанол	1,3611	Олія м'яти перцевої	1,459 – 1,470
Етиленгліколь	1,4318	Олія персикова	1,470 – 1,473
Метанол	1,3288	Цукровий сироп	1,451 – 1,454
Мурашина кислота	1,3714		
Хлороформ	1,4456		

Використання методу рефрактометрії у кількісному аналізі базується на використанні залежності між показником заломлення n досліджуваного розчину і вмістом c досліджуваної речовини у цьому розчині при умові, що ця залежність є лінійною.

Якщо у деякому інтервалі змін c і n ця залежність є лінійною, то виконується співвідношення: $c = \frac{n - n_0}{F}$, де n – показник заломлення розчину; n_0 – показник заломлення чистого розчинника (для води $n_D^{20} = 1,3330$); F – рефрактометричний фактор.

Рефрактометричний фактор (F) – величина, що дорівнює величині приросту показника заломлення розчину n при збільшенні концентрації на 1 %.

Рефрактометричний фактор (F) знаходять експериментально. Для цього вимірюють значення показників заломлення n_1 і n_2 двох розчинів з концентрацією досліджуваної речовини c_1 і c_2 у % і значення F розраховують за формулою: $F = \frac{n_2 - n_1}{c_2 - c_1} = \frac{\Delta n}{\Delta c}$, де n_2 – показник заломлення розчину з вищою (відомою) концентрацією c_2 ; n_1 – показник заломлення розчину з нижчою (відомою) концентрацією c_1 .

Концентрацію досліджуваної речовини у розчині c_x з використанням фактора F розраховують за формулами:

$$n_x = n_0 + Fc_x; \quad c_x = (n_x - n_0) / F,$$

де n_x – показник заломлення досліджуваного розчину з концентрацією c_x ; n_0 – показник заломлення розчинника.



Для вимірювання показника заломлення світла використовують прилад, який має назву *рефрактометр* типу Аббе (рідше – на рефрактометрах Пульфріха) (рис. 6. 17).

Точність вимірювань складає $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Рис. 6. 17. Рефрактометр типу Аббе

6. 2. МЕТОДИ АТОМНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Методи атомної спектроскопії засновані на використанні спектрів атомів і електронних переходів в них – зовнішніх (оптичних) і внутрішніх.

Розглянемо докладніше методи атомної оптичної спектроскопії: **атомно-емісійної (АЕС) і атомно-абсорбційної (ААС).**

6. 2. 1. Атомно-емісійний метод

Метод АЕС заснований на термічному збудженні вільних атомів або одноатомних іонів і реєстрації оптичного спектру випромінювання збуджених атомів.

Інтенсивність випромінювання I прямо пропорційна числу збуджених часток N^* , отже термодинамічна рівновага системи описується законом розподілу.

Відповідно до закону розподілу Больцмана між інтенсивністю випромінювання і концентрацією визначуваного елементу існує прямо пропорційна залежність:

$$I = a \cdot C,$$

де I – інтенсивність випромінювання; C – концентрація; a – коефіцієнт, що залежить від умов процесу.

Наведене рівняння виконується, якщо правильно обрані умови атомізації і вимірювання аналітичного сигналу.

В реальних умовах АЕС аналізу ця залежність часто порушується через різноманітні побічні ефекти оптичної або фізико-хімічної природи.

Спектральні перешкоди

Порушення залежності між інтенсивністю і концентрацією пов'язано з наступними побічними ефектами:

1. СПЕКТРАЛЬНІ ПЕРЕШКОДИ – викликані взаємодією речовини з випромінюванням:

- **Самопоглинання** – це явище, яке обумовлено поглинанням незбудженими атомами елемента частини випромінювання збуджених атомів, що зумовлює зменшення реєстрованої інтенсивності.

Для врахування впливу самопоглинання використовується рівняння Ломакіна-Шайбе:

$$I = a \cdot C^b,$$

де b – параметр, що характеризує ступінь самопоглинання, є функцією концентрації (при підвищенні концентрації змінюється від 1 до 0). У вузькому діапазоні концентрацій b – константа, тоді:

$$\lg I = \lg a + b \lg C$$

Залежність інтенсивності I емісійної спектральної лінії від концентрації елемента можна описати за допомогою графічних залежностей на рис. 6. 18.

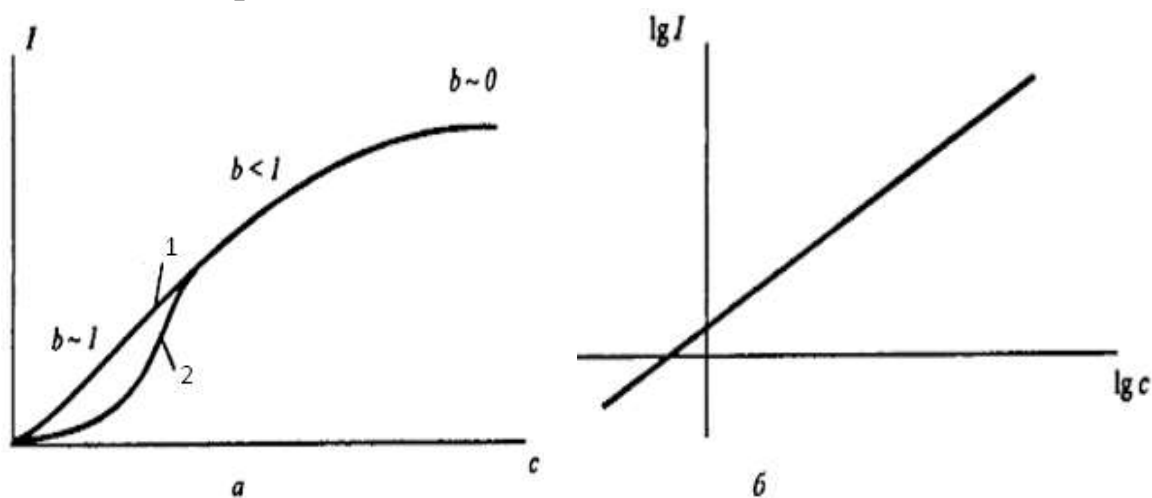


Рис. 6. 18. Залежність інтенсивності і емісійної спектральної лінії від концентрації елемента (а): 1 – без урахування іонізації; 2 – з урахуванням іонізації; (б) – в білогарифмічних координатах

- **Випромінювання і поглинання фону (фонове випромінювання)** – при високій температурі разом з вільними атомами в атомізаторі можуть переходити у збуджений стан і багатоатомні частинки (молекули, вільні радикали), внаслідок чого в оптичному діапазоні з'являється фонове випромінювання.

Фонове випромінювання можна врахувати шляхом вимірювання його інтенсивності при довжині хвилі в безпосередній близькості від випромінюваної спектральної лінії і відніманням її з інтенсивності спектральної лінії.

- ***Накладення атомних спектральних ліній*** обумовлено наявністю в спектрах випромінювання елементів дуже великого числа ліній, що відповідають різним переходам із збуджених станів в стани з меншою енергією (існує висока ймовірність накладення спектральних ліній різних елементів один на одного). Для аналізу використовують лінії спектра, які вільні від накладень.

2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПЕРЕШКОДИ – пов'язані із взаємодією речовин між собою; низькою ефективністю розпилення; неповнотою випаровування проби і іншими фізичними та хімічними причинами.

- ***Фізико-хімічні перешкоди.*** Основні фізичні та хімічні фактори, що впливають на концентрацію збуджених частинок в атомізаторі:
 - *температура атомізатора* (впливає на повноту атомізації проби, ступінь іонізації певного елемента);
 - *повнота випаровування і атомізації проби* (для підвищення атомізації можна вводити добавки, наприклад, поверхнево-активні речовини, що зменшують в'язкість і поверхневий натяг розчину, сприяють диспергуванню розчину);
 - *іонізація* (процес іонізації конкурує з процесом збудження, отже, знижує величину аналітичного сигналу).

Таким чином, *фізико-хімічні перешкоди в АЕС викликають:*

- зниження чутливості визначення;
- погіршення правильності результатів;
- погіршення відтворюваності результатів;
- відхилення від лінійності градувального графіка.

Основні прийоми зменшення фізико-хімічних перешкод

1. **Зміна температури атомізатора.** Збільшення температури призводить до збільшення атомізації і збудження атомів, але підвищується ступінь іонізації атомів. Для кожного елемента існує своя оптимальна температура атомізації в АЕС.
2. **Використання спектроскопічних буферів** – це речовини, що додаються до проби з метою зміщення фізико-хімічних рівноваг в газовій фазі в потрібному напрямку і збільшення аналітичного сигналу.
3. **Випалювання, обіскрування** – прийоми зменшення матричних ефектів, що використовуються при аналізі твердих зразків з використанням електророзрядних атомізаторів. У разі дугового розряду цей прийом називається випалюванням; в разі іскрового розряду – обіскруванням.
Сутність випалювання і обіскрування полягає в короткочасному пропусценні розряду через аналізуємий зразок – так видаляються заважаючі компоненти (більш леткі, ніж визначувані) і, як наслідок, зменшуються матричні ефекти і покращується правильність результатів.

Атомізатори методу АЕС

Основні типи джерел атомізації і збудження в методі АЕС приведені в таблиці 6. 8.

У методі АЕС використовують атомізатори, що значно відрізняються за температурою, при якій відбувається атомізація, що впливає на:

- фізико-хімічний стан аналізуємої речовини;
- величину аналітичного сигналу;
- метрологічні характеристики методики.

Таблиця 6. 8

Основні типи атомізаторів в АЕС

Тип джерела атомізації	T, °C	Стан проби	C _{min} , %	S _r
Полум'я	1500-3000	Розчин	10 ⁻⁷ – 10 ⁻²	0,01-0,05
Електрична дуга	3000-7000	Твердий	10 ⁻⁴ – 10 ⁻²	0,10-0,20
Електрична іскра	~10000-12000	Твердий	10 ⁻³ – 10 ⁻¹	0,05-0,10
Індуктивно пов'язана плазма (ІПП)	6000-10000	Розчин	10 ⁻⁸ – 10 ⁻²	0,01-0,05

Полум'я

Варіант АЕС з атомізацією в полум'ї називають методом *емісійної фотометрії полум'я*. Аналізовану пробу (розчин) подають в полум'я, розпиляючи за допомогою форсунки (рис. 6. 19).

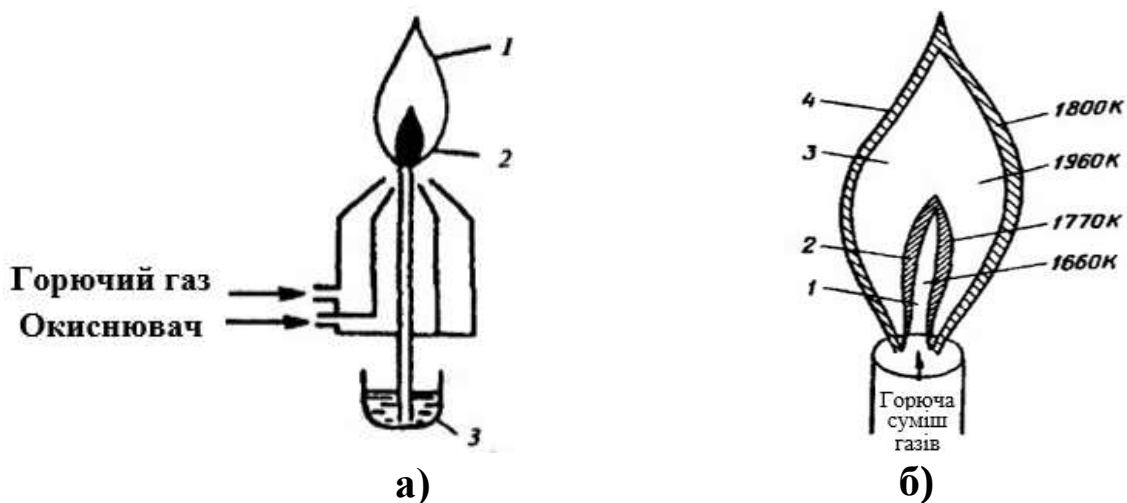


Рис. 6. 19. а) схема полум'яного атомізатора для атомно-емісійної спектроскопії: 1 — полум'я; 2 — розпилена проба; 3 — проба; б) розподілення температури по зонах полум'я суміші світільного газу з повітрям: 1 — відновлювальна зона; 2 — внутрішній конус; 3 — окислювальна зона; 4 — зовнішній конус

Полум'я складається з двох основних зон:

- 1. Відновної** – протікають первинні процеси реакції термічної дисоціації і згоряння (неповного) компонентів горючої суміші. У цій зоні міститься багато збуджених молекул і вільних радикалів (C_2 , CN , CO та ін.), інтенсивно випромінюючих світло практично у всьому діапазоні УФ і видимого світла. Відновну зону полум'я НЕ використовують для аналітичних цілей.
- 2. Окисної** – відбуваються реакції повного згоряння компонентів суміші з утворенням H_2O і CO_2 . Ця зона інтенсивно випромінює в ІЧ-області і мало в УФ і видимій областях. Цю зону використовують для аналітичних цілей.

При виборі оптимальних умов атомізації і усунення фізико-хімічних перешкод підбирають: температуру, склад полум'я, окисно-відновні властивості полум'я.

Переваги полум'я як джерела атомізації: висока стабільність, хороша відтворюваність результатів вимірювань ($S_r = 0,01 \div 0,05$).

Електрична дуга

У АЕС використовують дугові розряди постійного і змінного струму (рис. 6. 20).

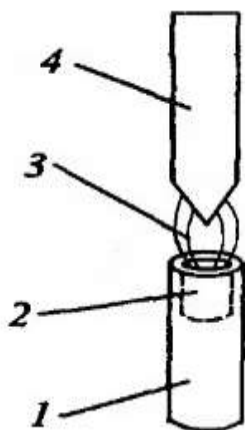


Рис. 6. 20. Схема дугового (іскрового) атомізатора для атомно-емісійної спектроскопії:

- 1 – нижній електрод;
- 2 – заглиблення для проби;
- 3 – зона електричного розряду;
- 4 – верхній електрод.

Дуговий атомізатор – це пара електродів (найчастіше вугільних), між якими пропускають електричний розряд. Нижній електрод має поглиблення, в яке поміщають пробу (частіше тверда речовина). Якщо аналізована проба розчин, то її випарюють разом з інертним порошкоподібним матеріалом (колектором); якщо аналізована проба метал (сплав), то вона безпосередньо служить нижнім електродом.

Температура дугового розряду дуже висока ($3000 \div 7000$ °C), отже, відбувається атомізація і збудження більшості елементів (крім найбільш важко збуджуваних неметалів – галогенів).

Межа виявлення елементів в дуговому розряді на 1-2 порядки нижче, ніж в полум'ї і складає $10^{-4} \div 10^{-2}$ % мас.

Дугові атомізатори характеризуються:

- низькою стабільністю режиму роботи;
- низькою відтворюваністю результатів аналізу ($S_r = 0,1 \div 0,2$).

Електрична іскра (іскровий атомізатор)

Конструкція іскрового атомізатора така ж, як і у дуговий.

Особливість іскрового атомізатора – відсутність термодинамічної рівноваги серед перебуваючих в ньому частинок. Ефективна температура атомізації іскрового атомізатора 10000 °C, що достатньо для збудження навіть найбільш важко збудливих елементів.

Іскрові атомізатори характеризуються: високою стабільністю (вище, ніж у інших) режиму роботи; високою відтворюваністю результатів аналізу ($S_r = 0,05 \div 0,01$).

Основне застосування іскрових атомізаторів – аналіз твердих зразків (іноді вводять рідкі проби у вигляді аерозолі безпосередньо в розрядний проміжок між електродами).

Індуктивно зв'язана плазма (ІЗП)

Атомізатор ІЗП – це плазмовий пальник, що складається з трьох концентричних кварцових трубок, в які з високою швидкістю подаються потоки особливо чистого аргону.

Перший (внутрішній) потік необхідний для вприскування розчину проби; другий (середній) потік є плазмоутворюючим; третій (зовнішній) - для охолодження плазми.

Температура аргонної плазми $6000 \div 10000$ °С.

Метод АЕС-ІЗП характеризується:

- універсальністю (при таких високих температурах збуджуються більшість елементів);
- високою чутливістю ($c_{\min} = 10^{-8} \div 10^{-2}$ % мас.);
- доброю відтворюваністю;
- широким діапазоном визначуваних концентрацій.

Недоліки методу: висока вартість обладнання; висока вартість витратних матеріалів (аргону високої чистоти).

Застосування методу АЕС аналізу

- 1. Якісний аналіз.** Метод АЕС дозволяє одночасно ідентифікувати елементи, що містяться в пробі шляхом реєстрації відповідних ліній випускання. Метод АЕС є багатоелементним методом аналізу.
- 2. Кількісний аналіз.** У методі АЕС використовують всі основні способи визначення концентрації: метод градувального графіка (метод зовнішніх стандартів), метод добавок, метод внутрішнього стандарту. Вибір методу визначення залежить від характеру можливих перешкод і природи аналізованого об'єкта.

6. 2. 2. Атомно-абсорбційний метод

У 1955 році Уолш запропонував атомно-абсорбційний метод (ААС), заснований на поглинанні випромінювання оптичного діапазону незбудженими вільними атомами, що знаходяться в газовій фазі, після їх опромінення електромагнітним випромінюванням (рис. 6. 21).

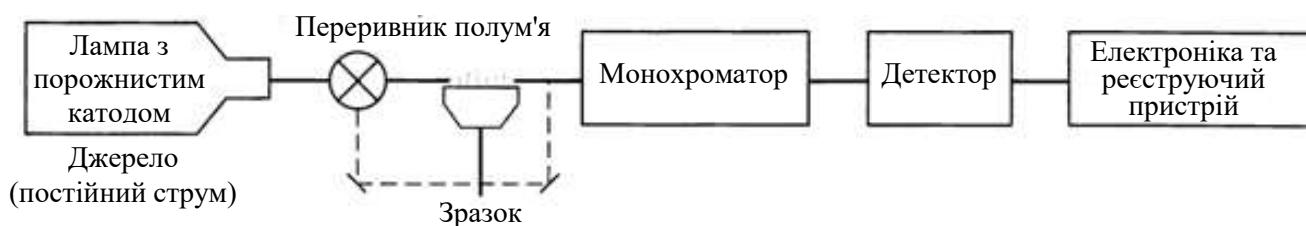


Рис. 6. 21. Блок-схема атомно-абсорбційного спектрометра

У полум'яному варіанті ААС аналізовану пробу розпорошують в полум'ї, де елемент перетворюється в атомний пар. Аналітичний сигнал формують незбуджені атоми (в методі АЕС аналітичний сигнал формують збуджені атоми).

Величина оптичної густини атомного пара ($A_{\text{ат}}$) відповідно до основного закону світлопоглинання прямопропорційна концентрації поглинаючих частинок ($C_{\text{ат}}$) – атомів визначуваного елементу в атомізаторі.

$$A_{\text{ат}} = k_{\text{ат}} \cdot l \cdot C_{\text{ат}},$$

де $k_{\text{ат}}$ – коефіцієнт поглинання світла вільними атомами ($k = 10^7 \div 10^9$ майже для всіх елементів в ААС); l – довжина оптичного шляху.

Для вимірювання величини атомного поглинання необхідне дотримання **2 умов, сформульованих Уолшем** (рис. 6. 22):

1. Довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів (А) повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання (Е) джерела ($\lambda_{\text{Аmax}} = \lambda_{\text{Еmax}}$).

2. Напівширина лінії поглинання атомарних парів (A) повинна бути мінімум в два рази більше напівширини лінії випромінювання (E) джерела ($\delta_A = 2 \delta_E$).

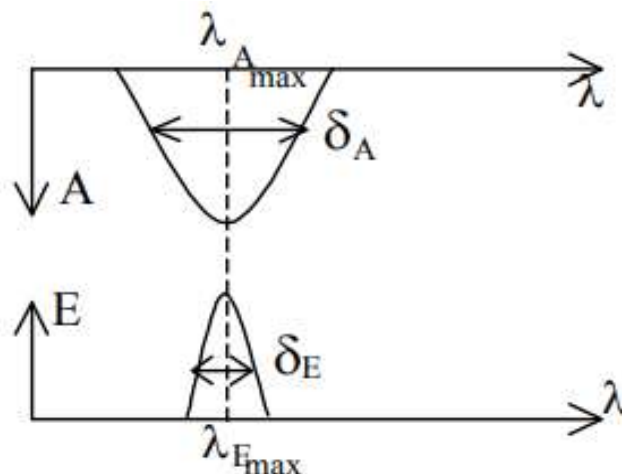


Рис. 6. 22. Співвідношення контурів лінії поглинання і випускання

Якщо не виконується перша умова Уолша, то атомна абсорбція взагалі не відбувається.

Якщо не виконується друга умова Уолша, то атомами поглинається тільки мала частина випромінювання джерела (тому що контур емісійної лінії ширше контуру лінії поглинання, отже, погіршується чутливість ААС визначення).

Напівширина атомної лінії поглинання становить менше 0,01 нм; напівширина відповідної смуги випромінювання повинна бути менше 0,5 нм.

Конструкційні вузли атомно-абсорбційного спектрометра

- *Атомізатори.* Роль атомізаторів в ААС методі полягає в переведенні проби в атомарний стан, але не в збудженні атомів. Робочий діапазон температур в ААС нижче, ніж в АЕС.

Основні типи джерел атомізації в ААС методі:

1. Полум'яний атомізатор. Полум'яний атомізатор для АЕС являє собою щілинний пальник, в якому полум'я має форму витягнутої вузької щілини, що забезпечує велику довжину оптичного шляху, а, отже, збільшення аналітичного сигналу.

У ААС найбільш поширені такі горючі суміші:

- *світільний газ – повітря* ($1500 \div 1800$ °С) (світільний газ складається з: 50 % водню, 34 % метану, 8 % чадного газу та інших горючих газів, одержуваних при піролізі кам'яного вугілля або нафти);
- *ацетилен – повітря* (2200-2300 °С);
- *ацетилен – нітроген (I) оксид* (2700-2950 °С).

До переваг полум'яних атомізаторів відноситься висока стабільність режиму роботи.

Недолік полум'яних атомізаторів – низька ефективність атомізації, тому що проба подається в атомізатор у вигляді розчину з великою швидкістю і, відповідно, знаходиться в умовах високої температури мало часу.

2. Електротермічний атомізатор (ЕТА). Спосіб винайдений Б. В. Львовим в 1950-1960 рр. У цьому способі атомізації використовують графітові трубки (графітові кювети), що нагріваються електричним струмом (рис. 6. 23).

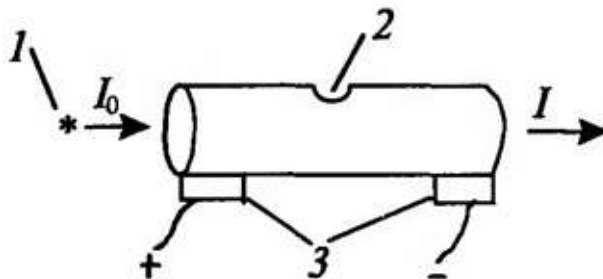


Рис. 6. 23. Схема графітової кювети для електротермічної атомізації: 1 – джерело випромінювання; 2 – отвір для введення проб; 3 – електроди

Характеристики графітової кювети:

- довжина графітової кювети приблизно 30-50 мм;
- внутрішній діаметр 10 мм;
- рідку пробу вводять за допомогою мікрошприца (можливий аналіз і твердих проб);
- нагрів трубки проводять поступово, підводячи напругу через металеві електроди ($t = 3000^{\circ} \text{K}$);

Для запобігання швидкого згоряння графіту, атомізатор поміщають в атмосферу інертного газу – зазвичай аргону високої чистоти.

Переваги електротермічного атомізатора:

- підвищення чутливості визначення внаслідок збільшення ефективності атомізації;
- скорочується об'єм проби для аналізу (одна крапля $5 \div 50$ мкл);
- можливість проведення вимірювань у вакуумній УФ-області (менше 180 нм), в якій знаходяться інтенсивні лінії поглинання ряду неметалів (фосфор, арсен);
- можливість зміни температури атомізатора ($20 \div 2700^{\circ} \text{C}$), змінюючи силу струму нагріву.

3. Гідридна техніка. *Гідридна техніка* – це спосіб атомізації, заснований на перетворенні визначуваного компонента в летку сполуку при введенні якої в полум'яний (зазвичай використовують воднево-повітряне полум'я) або графітовий атомізатор у вигляді пари або газу.

Визначення ртуті методом «холодного пару» засноване на властивості ртуті існувати при нормальних умовах в газовій фазі у вигляді вільних атомів. Цим методом визначають ртуть в розчинах в межах концентрацій $0,01 \div 100$ мкг/л.

Розглянемо порівняльну характеристику полум'яного і електротермічного способів атомізації (табл. 6. 9).

Таблиця 6. 9

Порівняльна характеристика полум'яного і електротермічного способів атомізації

Параметр	Полум'яний спосіб атомізації	Електротермічний спосіб атомізації
Чутливість	• Менш чутливий ($10^{-6} \div 10^{-4} \%$ мас.) • У атомізатор потрапляє 10 % проби • Малий час перебування проби в атомізаторі	• Більш чутливий ($10^{-9} \div 10^{-7} \%$ мас.) • У атомізатор потрапляє вся проба • Більший час перебування проби в атомізаторі
Селективність (заважає вплив сторонніх компонентів)	Висока	Низька, тому що спосіб дозволяє безпосередньо в ході аналізу видаляти з проби частини компонентів матриці
Аналіз твердих зразків	Необхідно переводити у розчин аналізуєму пробу	Можливість безпосереднього аналізу твердих зразків (біологічних тканин, мінералів)
Вартість	Більш дешевий	Має більшу вартість • необхідна наявність пристроїв для дуже швидкого нагріву печі; • застосування захисного інертного газу; • використання кювет з надчистого графіту

Джерела випромінювання

Основна вимога до джерел випромінювання в ААС методі – висока ступінь монохроматичності випромінювання, обумовлена вузькосмуговою структурою атомних спектрів поглинання (ширина лінії $10^{-3} \div 10^{-2}$ нм).

У ААС в якості джерела випромінювання використовують лампи з порожнистим катодом (рис. 6. 24) і високочастотні безелектродні лампи.

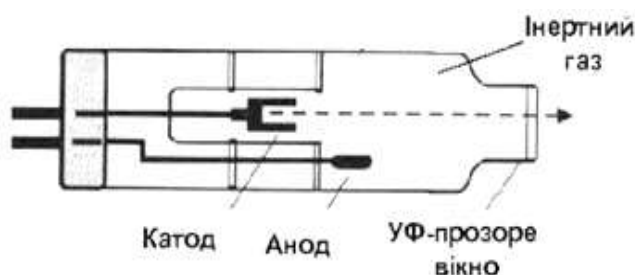


Рис. 6. 24. Лампа з порожнистим катодом

Лампа з порожнистим катодом – це скляний або кварцовий балон, заповнений інертним газом під низьким тиском, всередині якого знаходяться два електроди – катод і анод.

Катод має форму чаші і виготовляється з чистого металу. При подачі напруги на електроди виникає тліючий розряд з утворенням позитивних іонів газу наповнювача, які бомбардують катод, вибиваючи атоми металу в газову фазу. Там ці *атоми збуджуються і випускають випромінювання*, характерне для вільних атомів відповідного елемента.

Таким чином, **спектр випромінювання лампи з порожнистим катодом** – це атомний спектр матеріалу катода (та лінії, що випускаються збудженими іонами газу наповнювача).

За допомогою дифракційного монохроматора можна виділити одну (найбільш інтенсивну) *резонансну лінію* і використовувати її для ААС визначення відповідного елемента.

ААС – високоефективний спосіб, тому що ймовірність перекривання ліній поглинання різних елементів дуже мала.

При виготовленні порожнистого катода зі сплаву кількох елементів можна отримати лампу, що випромінює лінії всіх цих елементів. Ці лампи називають **багатоелементними лампами з порожнистим катодом**. Їх використовують для визначення двох або трьох елементів. Термін їх служби коротший, ніж у одноелементних ламп через селективне випаровування одного з елементів з катода з конденсацією на стінках лампи.

Високочастотна безелектродна лампа містить кілька міліграмів леткої сполуки визначуваного елемента. Вона поміщується в сильне електромагнітне поле, в якому виникає світіння лампи. За допомогою цих ламп можна визначати також і легколетючі елементи.

Практичне застосування методу ААС

Метод ААС – один з найбільш чутливих і зручних методів масових одноелементних визначень більшості металів (60-70 елементів).

У методі ААС кількісне визначення проводять з використанням градуювального графіка, методу добавок, зовнішніх і внутрішніх стандартів.

Недоліки ААС

Метод ААС є одноелементним методом аналізу, тому для визначення кожного елемента необхідно використовувати окрему лампу.

РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ ЗА ТЕМОЮ **«ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ»**

Приклад 1

Оптична густина розчину, що аналізується, в кюветі товщиною 5 см дорівнює 0,9, а оптична густина стандартного розчину, який містить 6 мкг/мл елемента, в кюветі 3 см дорівнює 0,6; визначте концентрацію розчину, що аналізується.

Розв'язання:

Оптична густина розчину, що аналізується, та стандартного розчину визначається за рівнянням:

$$A = \varepsilon l C$$

Необхідно переписати рівняння для C_x та $C_{ст}$ і розв'язати систему рівнянь відносно C_x в результаті отримаємо:

$$C_x = \frac{A_x C_{ст} l_{ст}}{A_{ст} l_x} = \frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 5,4 \text{ мкг/мл}$$

Приклад 2

Наважку сталі масою 0,9848 г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. У дві колби на 50 мл відібрали по 10 мл отриманого розчину. В одну з колб додали розчин, який містить 0,006 г Хрому. Після відповідної однакової обробки обидва розчини фотометрували і отримали наступні величини оптичної густини $A_x = 0,3$ і $A_{x+ст.} = 0,42$. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі.

Розв'язання:

Кількість Хрому в аліквоті розчину, що аналізується, визначимо за методом стандартних добавок:

$$C_x = \frac{C_{ст} A_x}{A_{x+ст} - A_x} = \frac{0,3 \cdot 0,006}{0,42 - 0,3} = 0,015 \text{ г}$$

Масову частку Хрому обчислимо за рівнянням:

$$w\% = \frac{0,015 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 0,9848} = 15,23 \%$$

Приклад 3

Молярний коефіцієнт поглинання ε комплексу алюмінію з органічним реагентом алюміноном у водному розчині при рН 4,5 у перерахунку на катіони алюмінію Al^{3+} дорівнює $11000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при довжині хвилі $\lambda = 525 \text{ нм}$. Розрахуйте питомий коефіцієнт поглинання E в перерахунку на катіони алюмінію.

Розв'язання:

Молярний та питомий коефіцієнти поглинання пов'язані співвідношенням:

$$E = \frac{10\varepsilon}{M},$$

де M – молярна маса світлопоглинаючої частинки, у даному випадку – катіонів алюмінію Al^{3+} , тому що за умовами необхідно розрахувати питомий коефіцієнт поглинання світлопоглинаючого комплексу у перерахунку на катіон алюмінію (не на комплекс у цілому).

Враховуючи, що $M = 26,9815$, то

$$E = \frac{10 \cdot 11000}{26,9815} \approx 4077.$$

Приклад 4

Розрахувати мінімальну концентрацію (в моль/л та г/мл) визначення лікарського препарату ретинолу ацетату $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$ у спиртовому розчині ($\varepsilon = 50900 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), якщо мінімальне значення оптичної густини складає $A_{\min} = 0,01$, яке визначили спектрофотометричним методом при довжині хвилі 326 нм , використовуючи кювету з товщиною оптичного шару 1 см .

Розв'язання:

Для розрахунку мінімальної концентрації визначення ретинолу ацетату використовують формулу:

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon l} = \frac{0.01}{50900 \cdot 1} = 1.96 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Мінімальна концентрація у г/мл дорівнює:

$$c_{min} = \left(c_{min}, \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right) \cdot \text{М} \cdot 10^{-3} = 1,96 \cdot 10^{-7} \cdot 328,5 \cdot 10^{-3} = 6,44 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г}}{\text{мл}}.$$

Приклад 5

Оптична густина розчину при певній довжині хвилі дорівнює $A = 0,562$. Розрахуйте пропускання T того ж самого розчину у відсотках.

Розв'язання:

Оптична густина пов'язана з пропусканням формулою:

$$A = -\lg T$$

Отже проведемо відповідні розрахунки:

$$0,562 = -\lg T \quad | \times (-\lg)$$

$$-\lg 0,562 = T$$

$$-(-0,2502) = T$$

$$0,2502 = T \quad | \times 100\%$$

$$25,03\% = T$$

Приклад 6

З наважки масою 0,25 г порошку розтертих таблеток препарату метандростенолона (декларуємий вміст метандростенолона складає 0,9-1,1 мг) приготували сірчаноокислий розчин об'ємом $V_x = 25$ мл та виміряли його оптичну густину A_x .

Паралельно виміряли у тій же самій кюветі оптичну густину $A_{ст}$ сірчаноокислого розчину стандартного розчину чистого метандростенолону з концентрацією 0,0001 г/мл.

Розрахуйте вміст метандростенолону у мг в одній таблетці, якщо маса таблетки складає 0,1 г, а знайдене відношення оптичної густини $A_x/A_{ст} = 0,9980$. Чи відповідає розрахований вміст метандростенолона декларуємому?

Розв'язання:

У відповідності до основного закону світлопоглинання можна записати для вимірюваного та стандартного розчинів:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x; \quad A_{ст} = \varepsilon \cdot l \cdot c_{ст},$$

де c_x та $c_{ст}$ – молярна концентрація вимірюваного та стандартного розчинів відповідно.

Розділимо ліві та праві частини цих двох рівнянь одне на друге, отримаємо:

$$\frac{A_x}{A_{ст}} = \frac{c_x}{c_{ст}} \quad \text{та} \quad c_x = \frac{A_x \cdot c_{ст}}{A_{ст}}.$$

Молярна концентрація стандартного розчину дорівнює:

$$c_{ст} = \frac{0,001 \cdot 10^3}{M_x} = \frac{0,1}{M_x} \text{ (моль/л)}, \text{ де } M_x - \text{молярна маса метандростенолона.}$$

Розрахуємо масу метандростенолона у вихідному аналізованому розчині об'ємом $V_x = 25 \text{ мл} = 0,025 \text{ л}$:

$$m_x = c_x \cdot M_x \cdot V_x$$

$$m_x = \frac{A_x}{A_{ст}} \cdot \frac{0,1}{M_x} \cdot M_x \cdot 0,025 = 0,0025 \cdot \frac{A_x}{A_{ст}}.$$

Розрахуємо масу метандростенолона, яка приходить на одну таблетку. Кількість розтертих таблеток дорівнює:

$$n = 0,25 : 0,1 = 2,5.$$

Отже:

$$m = \frac{m_x}{n} = \frac{0,0025}{2,5} \cdot \frac{A_x}{A_{ст}} = \frac{0,0025}{2,5} \cdot 0,9980 = 0,000998 \text{ г} \approx 1 \text{ мг.}$$

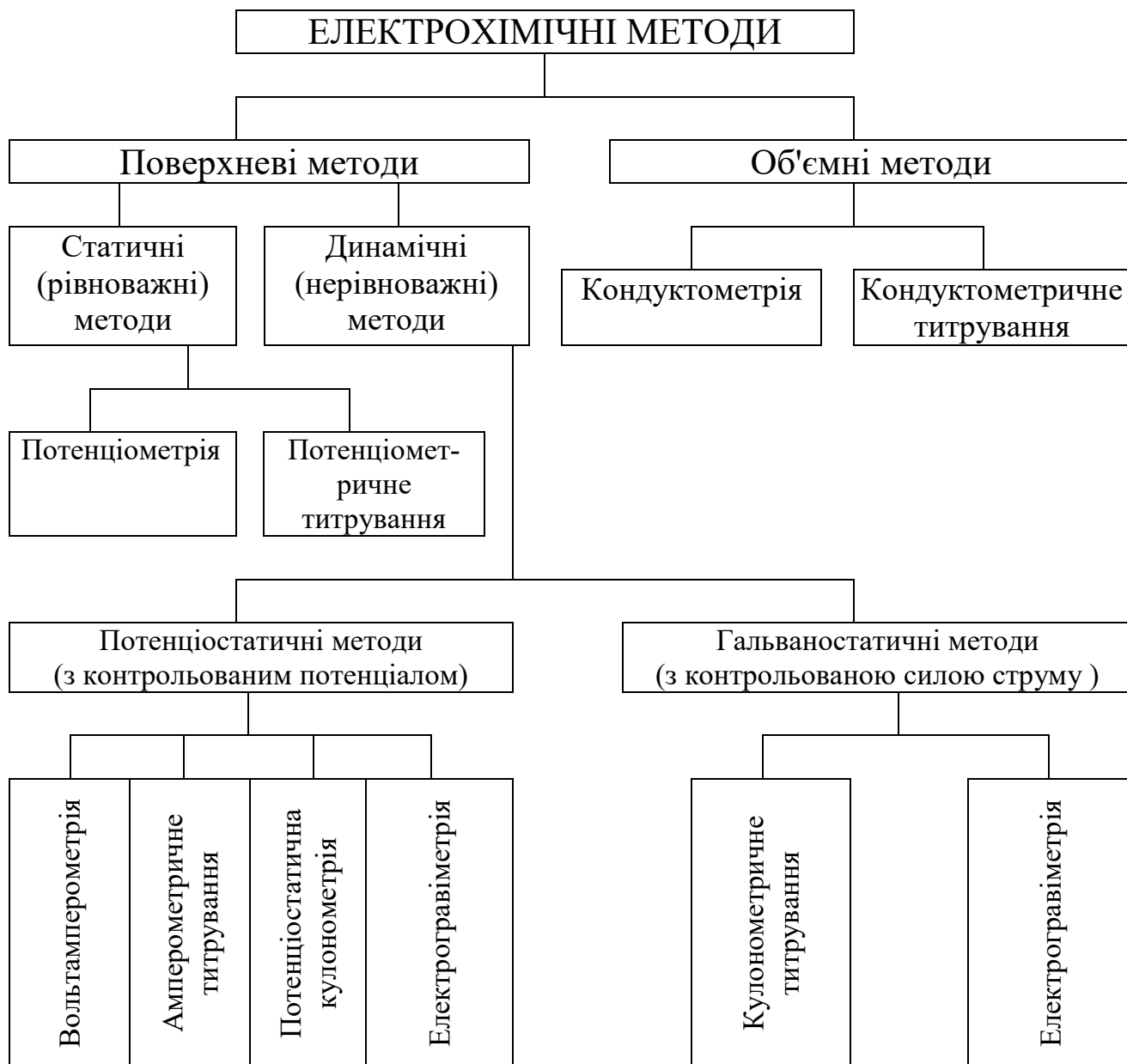
Розрахований вміст метандростенолона на одну таблетку відповідає декларуємому вмісту.

Розділ 7. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

7. 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу (ЕХМА) засновані на вивченні залежності електричних параметрів хімічної системи від концентрації, природи і структури її компонентів. В електрохімічному аналізі **аналітичний сигнал** – електричний параметр (різниця потенціалів, сила струму, кількість електрики тощо), величина якого залежить від концентрації і природи визначаємого компонента. Відомо більше 80 ЕХМА та їх різновидів. Найбільшого поширення в практиці аналізу отримали методи потенціометрії, кулонометрії, кондуктометрії і вольтамперометрії. Всі методи мають високу ефективність при виконанні кількісного аналізу. Одночасно визначити кількісний і якісний склад системи дозволяють методи вольтамперометрії. ЕХМА характеризуються високою чутливістю, селективністю, експресністю та дозволяють проводити вимірювання з досить високою точністю (від 0,05 до 10 %) і відтворюваністю в широкому інтервалі концентрацій (від 10^{-9} до 1 моль/дм³). На відміну від хімічних методів, електрохімічний аналіз високоефективний при дослідженні розбавлених розчинів, в тому числі технологічних розчинів і стічних вод. Незаперечною перевагою електрохімічних методів є можливість аналізу каламутних, забарвлених і агресивних розчинів. Ці методи можуть бути визнані найбільш перспективними для автоматизації аналітичного контролю технологічних потоків і стічних вод, які містять значні кількості домішок у вигляді зависей і забарвлених речовин.

Класифікація електрохімічних методів аналізу



Згідно з рекомендаціями ІЮПАК, ЕХМА діляться на **дві основні групи**:

- *методи, засновані на електрохімічних реакціях.* До першої групи входять методи потенціометрії, в яких електродна реакція відбувається за відсутності струму, і методи, засновані на частковому (вольтамперометрія) або повному (кулонометрія, електрогравіметрія) електрохімічному перетворенні речовини, що визначається, під дією зовнішнього струму.

- *методи, в яких будова подвійного електричного шару не враховується.* Друга група методів заснована на вимірі електропровідності аналізованої системи (кондуктометрія і високочастотне титрування).

ЕХМА можна розділити також на три групи:

- методи, зумовлені електродним процесом;
- методи, зумовлені процесами, які відбуваються в міжелектродному просторі;
- методи, зумовлені зміною структури подвійного електродного шару.

Залежно від типу явищ, що вимірюються в процесі аналізу, розрізняють:

- *методи без накладення стороннього потенціалу (потенціометрія),* в яких вимірюють рівноважну різницю потенціалів електродів, яка виникає в електрохімічній комірці в процесі електрохімічної реакції іонів на електродах. Основним елементом приладів є гальванічний елемент, в якому, внаслідок протікання хімічної реакції, виникає електричний струм.
- *методи з накладенням стороннього потенціалу,* в яких вимірюють:
 - а) електропровідність розчину – кондуктометрія;
 - б) кількість електрики, що пройшла через розчин – кулонометрія;
 - в) залежність величини сили струму від прикладеного потенціалу – вольтамперометрія;
 - г) час, необхідний для проходження електрохімічної реакції – хронометричні методи.

У методах з накладенням потенціалу застосовують електрохімічну комірку, на електродах якої під дією прикладеного ззовні потенціалу відбувається електроліз.

Розрізняють прямі і непрямі електрохімічні методи аналізу. У прямих вимірах використовується залежність «електричний сигнал – хімічний склад проби». Для визначення концентрації при цьому

застосовують методи градуовального графіка, порівняння або стандартних добавок. В табл. 7. 1 приведена класифікація основних ЕХМА за вимірюваним параметром.

Таблиця 7. 1

**Класифікація основних електрохімічних методів аналізу
за вимірюваним параметром**

Метод	Вимірюваний параметр	Умови вимірювання
1. Кондуктометричні методи засновані на використанні залежності електропровідності розчинів електролітів від їх концентрації.	Питома електропровідність – χ , См · см ⁻¹	Змінний струм (~ 1000 Гц)
2. Потенціометричні методи засновані на використанні залежності електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента від концентрації визначуваної речовини в розчині.	Потенціал електрода (ЕРС комірки) – Е, В	I = 0
3. Кулонометричні методи засновані на використанні залежності кількості електрики, яку витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною від її концентрації в розчині.	Кількість електрики – Q, Кл	I = const або E = const
4. Електрогравіметрія заснована на визначенні збільшення маси робочого електрода внаслідок виділення на ньому визначуваного компонента в результаті електролізу.	Зміна маси електрода – m, г	I = const або E = const
5. Вольтамперометричні методи / полярографія – засновані на використанні явища поляризації мікроелектрода і отриманні поляризаційних кривих, які описують залежність сили струму від напруги. Отримана при цьому величина граничного дифузійного струму пропорційна концентрації досліджуваної речовини	Сила струму – I, мкА	$I = f(E_{\text{прикладеного}})$

Непрямі електрохімічні методи використовуються для індикації кінцевої точки титрування при виконанні титриметричного аналізу. До них відносяться методи потенціометричного, кулонометричного, амперометричного, кондуктометричного і високочастотного титрування.

7. 2. ЕЛЕКТРОДИ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОМІРКА

Електрохімічні методи засновані на реакціях на електродах або процесах між електродами, що протікають в електрохімічній комірці.

Електрод – це електричний провідник, який має електронну провідність і знаходиться в контакті з іонним провідником — електролітом. На його поверхні виникає електродний потенціал внаслідок електрохімічної реакції або зміни концентрації потенціалутворюючих іонів в навколоелектродному просторі.

Електродний процес – гетерогенна реакція, яка полягає в перенесенні заряджених частинок (іонів або електронів) через межу розділу електропровідних фаз, що контактують. Якщо одна з фаз має носіїв зарядів більше ніж інша, то на межі розподілу фаз виникає електрохімічний (електродний) потенціал E .

В залежності від природи процесів, що протікають на межі розподілу фаз розрізняють наступні види потенціалів (табл. 7. 2).

Електрохімічна реакція – хімічна напівреакція окиснення або відновлення, що протікає на межі розподілу фаз металевий електрод – розчин, в результаті якої відбувається перехід іонів металу з кристалічних ґраток металу в розчин або назад, внаслідок чого утворюється електродний стрибок потенціалу.

Наприклад, якщо мідну пластину занурити в розчин CuSO_4 , то в результаті реакції відновлення Cu^{2+} за участі електронів з металевої пластини іони купруму міді з розчину будуть переходити в кристалічні ґратки, тому що енергія сольватації (гідратації) іона в

розчині (U_{Γ}) менша за енергію виходу іона металу з вузла кристалічної ґратки (U_M): $U_{\Gamma} < U_M$.

В системі встановлюється динамічна рівновага



У зв'язку з нестачею електронів в приграничному шарі металу пластина зарядиться позитивно, а в розчині утворюється шар, збіднений катіонами міді. На кордоні виникне подвійний електричний шар, який характеризується стрибком потенціалу або електродним потенціалом.

На відміну від купруму, у іонів цинку $U_M < U_{\Gamma}$. Тому, якщо в розчин ZnSO_4 занурити цинкову пластинку, то іони Zn^{2+} виходитимуть з кристалічної ґратки в розчин в результаті півреакції окиснення металу $\text{Zn}^0 \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$, і пластина, внаслідок надлишку на її поверхні електронів, зарядиться негативно, а в приграничному шарі розчину виникне надлишок Zn^{2+} . На поверхні також виникне подвійний електричний шар, який характеризується своїм значенням потенціалу.

Таблиця 7. 2

**Класифікація потенціалів за природою процесів,
які протікають на межі розподілу фаз**

Потенціал	Носії електрики	Фази	Виникнення різниці потенціалів	Потенціал залежить			
Контактний	Електрони	T – T (Метал – Метал)	Різниця потенціалів виникає через використання металів з різними значеннями величини роботи виходу електрона (робота, яку треба затратити для перенесення одиниці позитивного заряду з даної точки в вакуум (eV). Контактна різниця потенціалів відповідає різниці між роботами виходу металів, що контактують <table><tr><td>Pt робота виходу $\bar{e}$ 4,52eV</td><td></td><td>Cd робота виходу $\bar{e}$ 4eV</td></tr></table> Контактна різниця потенціалів – 0,52eV	Pt робота виходу $\bar{e}$ 4,52eV		Cd робота виходу $\bar{e}$ 4eV	Від природи металу і температури
Pt робота виходу $\bar{e}$ 4,52eV		Cd робота виходу $\bar{e}$ 4eV					

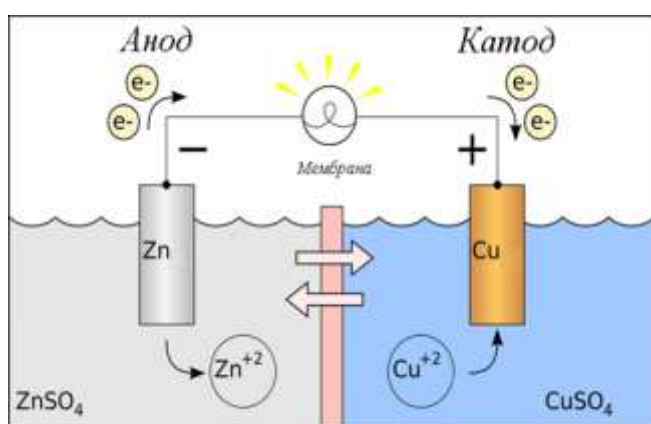
Потенціал	Носії електрики	Фази	Виникнення різниці потенціалів	Потенціал залежить																		
Граничний дифузійний	Іони	Р – Р (Розчини двох електролітів, різних за складом або концентрацією)	Різниця потенціалів виникає через різну швидкість дифузії іонів електролітів.	Від концентрації електроліту, від заряду і розміру дифундуючого іона																		
Мембранний			<table><tr><td>Розчин KCl насичений K⁺ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ K⁺</td><td>Розчин KCl 1M K⁺ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ K⁺ Cl⁻ K⁺</td></tr></table> Якщо розчини поділяються напівпроникною мембраною: E₁ – різниця потенціалів на границі розчину 1 і мембрани; E₂ – різниця потенціалів на границі розчину 2 і мембрани; E₀ - різниця потенціалів в середині мембрани, (дифузійний потенціал); ЕРС: E = E₁ - E₂ + E₀ (МЕМБРАННИЙ ПОТЕНЦІАЛ)		Розчин KCl насичений K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺	Розчин KCl 1M K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺																
Розчин KCl насичений K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺	Розчин KCl 1M K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺ Cl ⁻ K ⁺																					
Граничний електродний	Електрони	Т - Р (Металевий провідник – розчин солі, утвореної цим металом)	Різниця потенціалів виникає при зануренні металевої пластинки в розчині, де на межі розподілу фаз виникає подвійний електричний шар	Від природи металу та концентрації іона металу в розчині																		
<table><tr><td>а)</td><td>Cu</td><td>(+)</td><td>б)</td><td>Zn</td><td>(-)</td></tr><tr><td>Cu²⁺</td><td>2e⁻↔Cu</td><td></td><td></td><td>Zn-2e⁻↔Zn²⁺</td><td></td></tr></table> <table><tr><td>в)</td><td>Pt</td><td>(+) або (-)</td></tr><tr><td></td><td>e⁻+Fe³⁺→ Fe²⁺</td><td></td></tr></table>					а)	Cu	(+)	б)	Zn	(-)	Cu ²⁺	2e ⁻ ↔Cu			Zn-2e ⁻ ↔Zn ²⁺		в)	Pt	(+) або (-)		e ⁻ +Fe ³⁺ → Fe ²⁺	
а)	Cu	(+)	б)	Zn	(-)																	
Cu ²⁺	2e ⁻ ↔Cu			Zn-2e ⁻ ↔Zn ²⁺																		
в)	Pt	(+) або (-)																				
	e ⁻ +Fe ³⁺ → Fe ²⁺																					

Електрохімічна комірка – система, що складається як мінімум з двох електродів, занурених в розчин електроліту (досліджуваній розчин).

Існує три типи електрохімічних комірок:

- гальванічний елемент;
- електролітична комірка;
- кондуктометрична комірка.

На рис. 7. 1 представлена схема електрохімічної комірки, яка працює в режимі гальванічного елемента. Вона складається з двох півелементів – посудин, заповнених розчинами CuSO_4 і ZnSO_4 , в які, відповідно, занурені мідний і цинковий електроди.



Найпростіший гальванічний елемент
Якобі-Даніеля

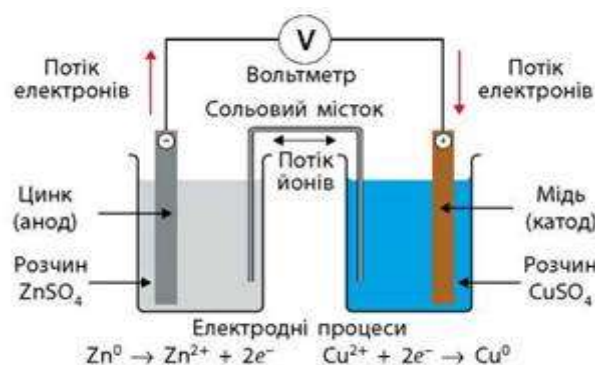


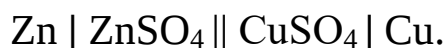
Рис. 7. 1. Схема електрохімічної комірки, яка працює в режимі гальванічного елемента

Згідно з описаними раніше мікропроцесами, на поверхні кожного з електродів виникає рівноважний електродний потенціал, величина якого залежить від природи електрода і концентрації відповідного йому електроліту. Величина і знак цих потенціалів будуть неоднакові (цинковий електрод заряджений негативно, мідний – позитивно).

Якщо півелементи електрохімічної комірки з'єднати сольовим містком (насичений розчин електроліту KCl , що не бере участі в електродній реакції, але є провідником іонів), а електроди –металевим провідником (рис. 7. 1), то за рахунок різниці електродних потенціалів

електрони почнуть пересуватися від цинкового електрода (анода) до мідного (катода), де іони Cu^{2+} будуть відновлюватися на поверхні електрода, тобто виникне електричний струм. Реакція триває до настання стану рівноваги: $\text{Zn}^0 + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^0$. Такі електрохімічні комірки широко використовуються в потенціометричному аналізі для вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) електричного ланцюга і знаходження потенціалу індикаторного електрода.

Електрохімічну комірку прийнято зображати схематично, позначаючи межу між електродом і електролітом вертикальної рискою, а сольовий місток – двома рисками. Анод зазвичай зображується ліворуч від сольового містка, катод – праворуч. Використовуючи умовні позначення, схема розглянутого гальванічного елемента може бути представлена наступним чином:



Важливою властивістю електрохімічної комірки є її *оборотність*, коли при проходженні електричного струму в різних напрямках на поверхні електрода протікає одна і та ж півреакція, але в протилежних напрямках: або відновлення, або окиснення. Оборотна електрохімічна комірка в залежності від умов аналізу може працювати як в режимі джерела струму (гальванічний елемент), так і в режимі електролізера (електролітична комірка). Наприклад, якщо в зовнішній ланцюг даної мідно-цинкової комірки підключити джерело струму, то вона буде працювати в зворотному напрямку – мідний електрод почне розчинятися, а на поверхні цинкового електрода будуть розряджатися іони Zn^{2+} з розчину і виділятися металевий цинк. При цьому електрична енергія джерела струму буде перетворюватися в енергію хімічної реакції. Такого роду комірки використовуються в кулонометрії й інших електрохімічних методах аналізу, заснованих на процесі електролізу (електрогравіметрія, вольтамперометрія). Вони називаються *електролітичними*.

Електричною характеристикою електрохімічної комірки є *електрорушійна сила (ЕРС)*. ЕРС комірки визначається по різниці

електродних потенціалів двох півреакцій, що протікають на катоді і аноді: $E_{PC} = E_{кат} - E_{ан}$.

- Якщо $E_{PC} > 0$ – реакція протікає самовільно і електрохімічна комірка є гальванічним ланцюгом.
- Якщо $E_{PC} < 0$ – реакція протікає тільки з подачею енергії від зовнішнього джерела струму і така комірка є електролітичною.

7. 3. РОЗРАХУНОК І ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦІАЛУ

Потенціал будь-якого електрода залежить від активності (концентрації) іонів, які беруть участь в електродній реакції, відповідно до **рівняння Нернста**:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

де n – кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції;

R – універсальна газова постійна ($R = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$);

T – абсолютна температура, град. Кельвіна;

F – число Фарадея ($F = 96500 \text{ Кл / моль} \cdot \text{екв}$);

E^0 – стандартний електродний потенціал редокс системи, В;

$\ln$ – натуральний логарифм, що дорівнює $2,303 \lg_{10}$;

a_{Ox} , a_{Red} – активність окисленої і відновленої форм редокс системи.

При нормальній температурі ($T = 298,15 \text{ К}$), з урахуванням чисельних значень постійних величин, рівняння Нернста може бути перетворено наступним чином:

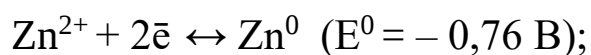
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} .$$

Експериментально визначити абсолютне значення потенціалу окремого електрода неможливо. Тому на практиці, зазвичай, знаходять відносне значення електродного потенціалу, комбінуючи досліджуваний електрод зі стандартним (еталонним) електродом.

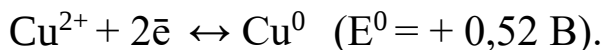
Загальним міжнародним стандартом прийнято вважати стандартний водневий електрод, потенціал якого прийнято рівним нулю. Тому потенціал вимірюваного електрода – це, по суті, ЕРС гальванічного елемента, що складається з вимірюваного і стандартного водневого електрода.

Стандартний водневий електрод – це газовий електрод. Він має просту конструкцію, оборотний і має відтворюваний потенціал. Конструктивно він являє платинову пластинку, покриту тонким шаром пористої платини, занурену в розчин сульфатної кислоти з постійною концентрацією (активністю) іонів водню, що дорівнює 1 моль/дм³, яку обробляють струмом водню при постійному тиску в 1 атм. При роботі водневого електрода протікає наступна реакція: $\text{H}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\bar{e}$.

Стандартний водневий електрод може бути або анодом, коли водень окиснюється до іонів, або катодом, коли катіони гідрогену відновлюються до водню залежно від того, який електрод застосовується разом з ним. Для визначення стандартного потенціалу будь-якого електрода ($E_{\text{Ox/Red}}^0$) складають комірку з досліджуваного електрода і стандартного водневого електрода при умові, що активності всіх компонентів досліджуваної електродної реакції дорівнюють 1 моль/дм³. Таким же чином були визначені стандартні електродні потенціали для великого числа півреакцій, які наводяться в довідкових виданнях. Знак електродного потенціалу залежить від ролі вимірюваного електрода по відношенню до стандартного водневого електрода. Так, Zn- і Cd-електроди є анодами, від яких потік електронів рухається до стандартного водневого електрода, тобто вони є негативними полюсами гальванічного елемента і їх потенціалом приписують негативні знаки:



Мідному електроду приписується позитивний знак, тому що він є катодом, до якого рухаються електрони:



У будь-якому випадку напівреакції записують як реакцію відновлення, проте в перших двох випадках самовільно протікає реакція окиснення.

7. 4. КЛАСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОДІВ

Електроди класифікуються за призначенням і за принципом дії.

- **За призначенням** розрізняють індикаторні електроди, електроди порівняння і допоміжні.

Індикаторний (робочий) електрод – електрод, потенціал якого залежить від активності (концентрації) визначаємого іона в розчині.

Електрод порівняння – електрод, щодо якого вимірюється потенціал індикаторного електрода. Він має відомий, постійний потенціал, який не залежить від складу досліджуваного розчину.

Допоміжний електрод – електрод, який використовується разом з робочим електродом для отримання замкнутого ланцюга при електролізі в електролітичній комірці.

- **За принципом дії** електроди діляться на металеві (електронообмінні) і мембранні (іоноселективні).

Потенціал металевих електродів виникає за рахунок електрохімічної реакції.

Потенціал мембранних електродів виникає за рахунок реакції іонного обміну на межі розділу фаз і зміни внаслідок цього концентрації потенціалутворюючих іонів.

Перша група електродів має електронну провідність, друга – іонну.

Металеві електроди, у свою чергу, діляться на *активні* і *пасивні*.

Іони *активних* електродів безпосередньо беруть участь в електрохімічній реакції (наприклад, мідний і цинковий електроди).

Активні електроди підрозділяються на електроди *першого* і *другого* роду.

Потенціал електродів першого роду залежить від активності або тільки катіона металу (наприклад, срібний Ag/Ag^+ , мідний Cu/Cu^{2+} та ін.), або тільки аніона. Вони бувають металеві і газові.

Потенціал електродів другого роду обернений як по відношенню до катіона, так і аніона (наприклад, хлорсрібний електрод).

Інертні електроди (електроди третього роду) не беруть участь в електрохімічній реакції, а виконують функцію переносників електронів між окисленою і відновленою формами супряжених редокс пар, які перебувають в розчині. Тому їх іноді розглядають як окисно-відновні електроди.

Мембранні електроди діляться на групи:

- скляні;
- тверді з гомогенної або гетерогенної мембраною;
- рідинні;
- газові;
- електроди для вимірювання активності біологічних речовин.

7. 5. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

7. 5. 1. Принцип потенціометричних методів аналізу

Потенціометричні методи аналізу засновані на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічної комірки у відсутності струму, яка залежить від активності визначаємого іона в розчині і описується рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{S}{n} \lg a,$$

де $E_{\text{Ox/Red}}$ – окислювально-відновний потенціал системи;

$E_{\text{Ox/Red}}^0$ – стандартний окислювально-відновний потенціал системи;

n – заряд досліджуваного іона з відповідним знаком;

a – активна концентрація досліджуваного іона;

$S = \frac{2,303RT}{F}$ – крутизна електродної функції індикаторного електрода, де R – універсальна газова постійна; T – абсолютна температура; F – постійна Фарадея. При 25 °C $S = 0,059$.

Роль електрохімічної комірки в потенціометрії виконує гальванічний елемент.

При цьому один з електродів комірки повинен бути неполярізуємим *індикаторним електродом*, потенціал якого залежить від активності визначаємого іона. Другий електрод виконує функцію *електрода порівняння*. Його потенціал повинен бути постійний, відомий і не залежати від складу досліджуваного розчину. Вимірювання ЕРС замкнутої електрохімічної комірки проводиться майже без струму. При цьому величина ЕРС ланцюга дорівнює різниці потенціалів між електродами електрохімічної комірки (індикаторним і стандартним).

7. 5. 2. Індикаторні електроди в потенціометрії

Головна властивість індикаторного електрода, яка визначає його функцію в потенціометричному аналізі – *пряма залежність електродного потенціалу від активності (концентрації) визначаємого іона*.

Крім цього, *індикаторні електроди* повинні відповідати таким *вимогам*:

- а) потенціал електрода повинен бути відтворюваним;
- б) відгук електрода на зміну концентрації (активності) іонів має бути швидким;
- в) електрод повинен мати певну хімічну стійкість.

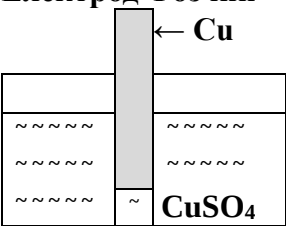
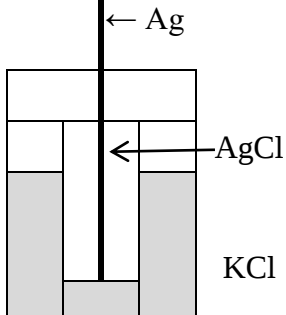
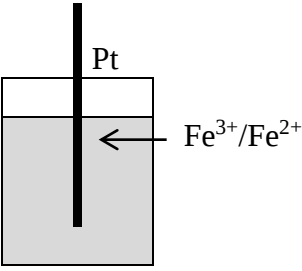
Індикаторні електроди бувають електронообмінними (металевими) та іоноселективними (мембранними).

Металеві індикаторні електроди

Виникнення потенціалу металевого електрода обумовлено електронообмінними процесами на міжфазній межі. Розрізняють *активні і пасивні металеві електроди* (табл. 7. 3).

Таблиця 7. 3

Класифікація електродів за типом електрохімічної реакції

МЕТАЛ – РОЗЧИН		
ЕЛЕКТРОДИ І РОДУ Метал (Ag, Zn, Cu, Cd) – розчин солі цього металу	Виготовляють з металів, які безпосередньо беруть участь в електрохімічній реакції, виконуючи роль відновленої форми оборотної окисно-відновної системи (Ag, Pb, Cu, Cd). Ці <i>електроди</i> оборотні по катіону. Вони являють собою металеву пластину або дріт, занурену в розчин добре розчинної солі цього металу (срібло в розчині нітрату срібла, мідь в розчині сульфату міді). Реальний потенціал цього електрода залежить тільки від концентрації катіонів металу і описується рівнянням: $E_{M^{n+}/M^0} = E_{M^{n+}/M^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[M^{n+}].$ Отже, за результатами вимірювання потенціалу активного металевого електрода можна судити про активність (концентрацію) іонів однойменного металу в розчині	На поверхні таких електродів протікає оборотна реакція: $M^{n+} + n\bar{e} \rightleftharpoons M^0$ $M^0 \parallel M^{n+}$ Електрод Розчин 
ЕЛЕКТРОДИ ІІ РОДУ Метал – сіль цього металу ↓ – розчин, що містить аніон цієї солі	$E_{\frac{Ag^+}{Ag^0}} = E_{\frac{Ag^+}{Ag^0}}^0 + 0,059 \lg \frac{DP_{AgCl}}{[Cl^-]}$ а) стандартний, якщо $[Cl^-] = const$; б) індикаторний, якщо $[Cl^-] \neq const$;	Хлоридсрібний електрод $Ag AgCl KCl_{нас.} Cl^-$ Електрод Розчин 
ЕЛЕКТРОДИ ІІІ РОДУ Благородний (інертний) метал (Pt, Au, Pd) – Ох/Red	<i>Інертні металеві електроди</i> виготовляють з благородних металів (Pt, Au, Іг тощо). Матеріал таких електродів НЕ приймає участі в електродній реакції, а є лише посередником в передачі електронів між відновленою і окисленою формами редокс пари півреакції, що протікає в розчині. Наприклад, на межі платинової пластинки, зануреної в розчин солей FeCl₂ та FeCl₃, при поєднанні її з іншими електродами відбувається окиснення Fe²⁺ в Fe³⁺ або відновлення в Fe²⁺. При цьому сама платина	$Fe^{3+} + n\bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ 

	не бере участі в напівреакції, і продукти реакції не виділяються на електроді. Потенціал такого електрода є функцією співвідношення активностей окисленої і відновленої форм півреакції: $E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$ Наприклад, потенціал платинового електрода в розчині, що містить Fe^{2+} і Fe^{3+}, може бути розрахований за формулою: $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$ Тому такі електроди називаються окисно-відновними, зазвичай їх застосовують в потенціометричному окисно-відновному титруванні	
--	--	--

Мембранні індикаторні електроди

Іонселективні електроди (ІСЕ) – це сенсори (чутливі елементи, датчики), потенціал яких лінійно залежить від логарифма активності визначаємого іона в розчині, вони дозволяють вибірково визначати активність одних іонів в присутності інших.

Виникнення потенціалу мембранного електрода обумовлено іонообмінними процесами на межі розподілу електрод – розчин. Найважливішою складовою частиною іонселективного електрода є напівпроникна мембрана. Це тонка плівка, яка відокремлює внутрішню частину електрода (внутрішній розчин) від аналізуємого розчину і має здатність у пропускати іони тільки одного знаку заряду (катіони або аніони). У багатьох випадках ці мембрани проникні переважно для іонів тільки одного сорту в присутності інших іонів того ж знаку заряду. Наприклад, можна виготовити електрод для визначення іонів Na^+ в присутності іонів інших лужних металів.

Напівпроникна мембрана відокремлює внутрішню частину електрода (внутрішній розчин) від аналізованого (зовнішнього) розчину. Активність іонів, для яких мембрана проникна, у внутрішньому розчині постійна.

При потенціометричних вимірюваннях з використанням ІСЕ вимірюють ЕРС наступної комірки:

Електрод порівняння 1	Зовнішній (аналізуємий) розчин $[A^+] = a_1$ E_1	Мембрана E_2	Внутрішній розчин $[A^+] = a_2$	Електрод порівняння 2
--------------------------	--	-------------------	---------------------------------------	--------------------------

Після занурення електрода в розчин, що аналізується, починається рух іона A^+ , що проникає через мембрану в напрямку його більш низької активності. У зв'язку з тим, що іони несуть заряд, то через відмінності активностей іонів A^+ в розчині і мембрані на обох сторонах мембрани виникають *граничні потенціали* E_1 і E_2 , що перешкоджають подальшому переміщенню іонів. За допомогою двох електродів порівняння, поміщених у зовнішній і у внутрішній розчини, можна виміряти різницю граничних потенціалів або, так званий, *мембранний потенціал* E_M :

$$E_M = E_1 - E_2 = \text{const} + \frac{2,303 RT}{n F} \cdot \lg \frac{a_1}{a_2},$$

де **const** – константа, що залежить від значення стандартних потенціалів E^0 внутрішнього і зовнішнього електродів порівняння і від природи мембрани електрода; n – заряд іона, який бере участь в обміні, з урахуванням його знаку. У зв'язку з тим, що активність іонів A^+ у внутрішньому розчині (a_2) постійна, то потенціал мембранного електрода E_M лінійно залежить від логарифма активності іона A^+ в аналізованому розчині:

$$E_M = \text{const} + \frac{2,303 RT}{n F} \cdot \lg a_1.$$

При стандартних умовах для однозарядного іона рівняння набуває спрощений вид: $E_M = \text{const} + 0,059 \cdot \lg a_1$.

Відповідно до природи активного матеріалу мембрани розрізняють:

- *первинні ІСЕ:*

- а) електроди з жорсткою матрицею – скляні;
- б) електроди з твердою мембраною;
- **ІСЕ з рухомими носіями:** електроди з рідкими мембранами на основі іонообмінників і нейтральних переносників; сенсibiliзовані (активовані): газочутливі, ферментні електроди.
При цьому класичні електроди з внутрішнім розчином і електродом порівняння є електродами першого покоління, а електроди з твердим струмовідводом (твердотільні) – електродами другого покоління.
- **Тверді електроди** – в якості мембрани в твердих електродах використовуються монокристали (LaF_3 , Ag_2S) і мембрани, отримані пресуванням або плавленням порошкоподібних сполук або їх сумішей (Ag_2S , $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{CuS}$) з іонною провідністю по катіону або аніону.

Для кристалічних мембран характерна висока специфічність, зумовлена тим, що розмір, форма і розподіл заряду вакансії ґратки дозволяють зайняти це місце тільки певному рухомому іону. Найбільш досконалим електродом з кристалічною мембраною є фторидселективний електрод, широке поширення отримав сульфідсрібний електрод для визначення іонів аргентуму і сульфід-іонів.

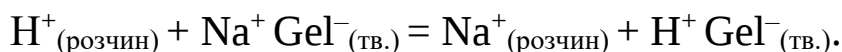
Найбільшого поширення в практиці потенціометричного аналізу отримали **скляні електроди**. Найвідомішим з них є електрод для вимірювання рН, що володіє обмінною функцією по катіону гідрогену. Він витіснив всі інші індикаторні електроди, придатні для проведення кислотно-основного титрування. Електрод складається зі скляної кульки, яка є тонкою рН чутливої мембраною, виготовленою зі скла особливого складу. Наприклад, скло марки «Корнінг» має наступний склад: 22 % Na_2O , 6 % CaO , 72 % SiO_2 .

Внутрішнім розчином в скляному електроді служить розчин хлороводневої кислоти з певним значенням рН (зазвичай 0,1 М HCl), насичений аргентум хлоридом. В середину електрода поміщається срібний дріт, утворюючи хлоридсрібний електрод порівняння (рис. 7. 2).

Внутрішній розчин	Г	С	Г	Зовнішній розчин
$\xleftarrow{Na^+}$	Е	К	Е	$\xleftarrow{H^+}$
$\xrightarrow{H^+}$	Л	Л	Л	$\xrightarrow{Na^+}$
$[H^+] = \text{const}$ $E_1 = \text{const}$	Ь	О	Ь	$[H^+] = x$ $E_2 = -0,059 \text{ рН}$

Рис. 7. 2. Схема скляного електрода для вимірювання рН

Перед використанням електрод поміщають в 0,1 М розчин НСІ. При цьому поверхня мембрани гідратується з утворенням шару гелю силікатної кислоти (Na^+Gel^-) товщиною $10^{-4} \div 10^{-5}$ мм. Гідратація супроводжується обмінною реакцією між однозарядними катіонами лужних металів скла (Na^+ , Li^+) і протонами розчину:



Багатозарядні катіони скла більш міцно зафіксовані в структурі силікату, тому в обмінних процесах участі не беруть. Оскільки активність катіонів гідрогену у внутрішньому розчині постійна, потенціал скляного електрода стає мірою активності катіонів гідрогену в зовнішньому (аналізуємому) розчині, тобто *електрод має водневу функцію*. Його потенціал може бути розрахований за формулою:

$$E = \text{const} + 0,059 \lg a_{H^+} = \text{const} + 0,059 \lg [H^+]$$

$$E = \text{const} - 0,059 \text{ рН}.$$

У величину **const** входять потенціали зовнішнього і внутрішнього електродів порівняння і потенціал асиметрії, що виникає в результаті різних механічних і хімічних впливів на зовнішню і внутрішню поверхню мембрани, величина його змінюється в процесі експлуатації електрода. Правильні результати можна отримати при регулярному градуюванні скляного електрода за стандартними буферними розчинами. Для точних вимірювань необхідно градуювати електрод за двома стандартними розчинами. Використання даного електрода обмежено межами вимірювання рН.

У сильнокислому і лужному середовищі похибка вимірювань (ΔpH) різко зростає.

У сильнолужному середовищі занижені результати пояснюються участю в іонному обміні на межі мембрани іонів лугу.

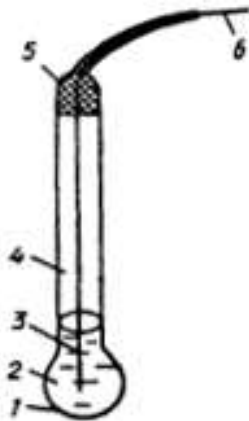
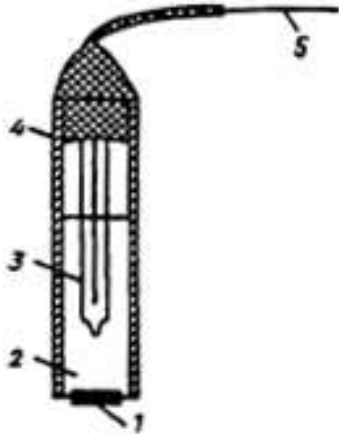
Недоліками скляного електрода також є високий опір і крихкість. Однак при акуратній роботі скляний електрод служить довго і надійно. Потенціал електрода, який тривалий час знаходився в розчині кислоти, встановлюється швидко і добре відтворюється. За допомогою скляного електрода вимірювання можна проводити в присутності газів, окиснювачів і відновників як в водному, так і в змішаних і неводних середовищах. Змінюючи склад скла, можна отримати мембрани, що будуть характеризуватися зниженою селективністю до іонів H^+ і високою селективністю до інших іонів. В даний час існують електроди для визначення іонів натрію, калію та інших іонів.

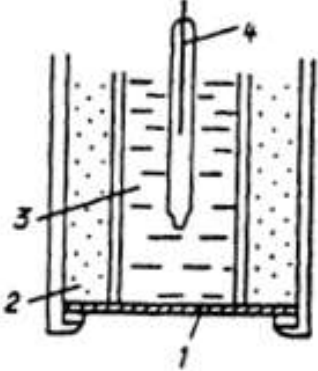
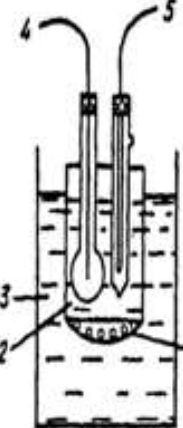
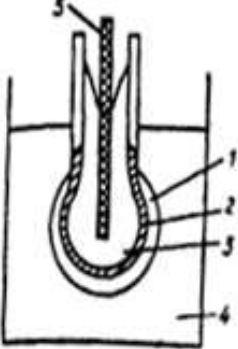
Рідинні електроди мають в якості мембрани розчин іонообмінника або «нейтрального переносника» в органічному розчиннику, що не змішується з водою. Рідина мембрани утримується на пористому полімері і селективно реагує з визначеним іоном. Електроди з рідкими мембранами дозволяють проводити пряме потенціометричне визначення деяких катіонів: K^+ , Ca^{2+} , суміші Ca^{2+} і Mg^{2+} тощо, а також ряду аніонів: Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- .

Газочутливі електроди мають газопроникну мембрану з пористого гідрофобного пластика для відділення аналізуемого розчину від тонкої плівки проміжного розчину електроліту. Він взаємодіє з визначуваним газом, при цьому змінюється певний параметр проміжного розчину, що і фіксує іонселективний електрод. Відгук іонселективного електрода пропорційний парціальному тиску визначаемого компонента, наприклад SO_2 , H_2S , CO_2 , NH_3 .

Ферментні електроди – це датчики, в яких іонселективний електрод покритий плівкою, що містить фермент, здатний викликати реакцію органічної або неорганічної речовини (субстрату) з утворенням речовин (іонів, молекул), на які реагує електрод. Існують

електроди для визначення глюкози, сечовини тощо. Мембранні індикаторні електроди представлено на рис. 7. 3 - 7. 7).

Мембранні індикаторні електроди (розчин - мембрана - розчин)	
1. Електроди з твердою мембраною Тверді електроди - як мембрани в твердих електродах використовуються а) гомогенна мембрана - скляний електрод (мембрана: скло). - фторид-селективний електрод (мембрана: пластинка з LaF_3), монокристали (LaF_3, Ag_2S) і мембрани, отримані пресуванням або плавленням порошкоподібних сполук або їх сумішей (Ag_2S, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{AgCl}$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{CuS}$), з іонною провідністю по катіона або аніони. Для кристалічних мембран характерна висока специфічність, зумовлена тим, що розмір, форма і розподіл заряду вакансії решітки дозволяють зайняти це місце тільки певному рухомому іону. Найбільш досконалим електродом з кристалічною мембраною є фторидселективний електрод, широке поширення отримав сульфідсрібний електрод для визначення іонів срібла і сульфід-іонів. б) гетерогенна мембрана – суміш полімеру з твердою речовиною, яка має іонообмінні властивості. - хлорид-селективний електрод (мембрана: $\text{AgCl} + \text{парафін}$).	 Рис. 7. 3. Скляний електрод для вимірювання рН: 1 – скляна рН-чутлива мембрана (спеціальне скло, яке в розчині покривається шаром гелю); 2 – 0,1 М розчин HCl, насичений AgCl; 3 – стандартний електрод (срібний дріт); 4 – скляний корпус; 5 – ізоляція; 6 – струмовідвід  Рис. 7. 4. Фторид-селективний електрод: 1 – пластинка з LaF_3; 2 – внутрішній стандартний розчин $\text{NaF} + \text{NaCl}$; 3 – внутрішній електрод порівняння; 4 – ізоляція; 5 – струмовідвід

2. Електроди з рідкої мембраною Мембрана: полімер, насичений розчином рідкого іоніту, який не змішується з водою. Іон, що визначається, повинен розчинятися у воді і мати малу молекулярну масу. Протиіон повинен погано розчинятися у воді і мати велику молекулярну масу	 Рис. 7. 5. Іонселективний електрод з рідкою мембраною (з рухомих носієм): 1 – мембрана; 2 – іоніт; 3 – внутрішній стандартний розчин; 4 – внутрішній електрод порівняння
3. Газоселективні електроди – амоніачний електрод (мембрана: гідрофобна газопроникна)	 Рис. 7. 6. Газоселективний електрод для визначення NH₃: 1 – гідрофобна газопроникна мембрана; 2 – внутрішній розчин електроліту; 3 – аналізований розчин; 4 – NH₄⁺ – селективний електрод
4. Ферментативні (плівкові) електроди Мембрана: гель, який містить фермент. Електрод для визначення сечовини: гель містить фермент уреазу. Сечовина дифундує в гель, де відбувається каталітична реакція з утворенням NH₄⁺. $2H_2O + H^+ + CO(NH_2)_2 \xrightarrow[\text{уреаза pH=7}]{} 2NH_4^+ + HCO_3^-$ Електрод реагує на присутність NH₄⁺-іону.	 Рис. 7. 7. Ферментний електрод для визначення сечовини за ферментативною реакцією 1 – гель, що містить фермент уреазу; 2 – скляна мембрана, селективна до NH₄⁺-іонів; 3 – внутрішній стандартний розчин NH₄⁺

7. 5. 3. Електроди порівняння в потенціометрії

Вимірювання потенціалу індикаторного електрода проводиться щодо електрода порівняння. Класичним електродом порівняння є **стандартний водневий електрод**. Але складність конструкції і висока чутливість до умов роботи не дозволяють його використовувати для серійних вимірювань. Електрод порівняння в потенціометричному аналізі повинен бути простий у виготовленні і зберігати практично постійний і відтворюваний потенціал при проведенні вимірювань як в стаціонарних, так і мобільних умовах.

Крім того, **електрод порівняння повинен відповідати наступним вимогам:**

- а) потенціал електрода не повинен залежати від активності іона, що визначається;
- б) потенціал визначена електродна реакція повинна бути оборотною; Оборотність означає, що напрям електродної реакції можна змінити, змінивши полярність електродів.
- в) мало змінювати свій рівноважний потенціал при проходженні невеликого струму.

Цим умовам задовольняють *електроди другого роду*. Вони складаються з металу, покритого шаром малорозчинної солі цього ж металу, зануреного в розчин солі з однойменним аніоном. Сталість потенціалу такого електрода досягається підтриманням у внутрішньому розчині постійної концентрації речовин, на які реагує електрод. Найбільшого поширення набули *хлоридсрібний* ($Ag|AgCl, KCl||$) і *каломельний електроди* ($Hg|Hg_2Cl_2, KCl||$).

Хлоридсрібний електрод – це срібний дріт, покритий шаром хлориду срібла і поміщений в насичений розчин хлориду калію. На поверхні електрода протікає оборотна реакція: $AgCl + \bar{e} \rightleftharpoons Ag + Cl^-$. Потенціал такого електрода, виходячи з рівняння Нернста, розраховується за формулою:

$$E_{Ag^+/AgCl} = E_{Ag^+/AgCl}^0 + 0,059 \lg a_{Ag^+}.$$

Оскільки відома величина добутку розчинності AgCl :

$$\text{ДР}_{\text{AgCl}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = 1,75 \cdot 10^{-10}$$

звідки $a_{\text{Ag}^+} = \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$, отже потенціал срібного електрода буде залежати від активності Cl^- - іонів:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{\text{ДР}_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \text{ДР}_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

Як видно з рівняння, потенціал електрода залежить від концентрації хлорид-іонів (у насиченому розчині KCl концентрація постійна), що забезпечує постійне значення електродного потенціалу, який відносно до водневого електрода при 25°C дорівнює $0,197\text{ В}$.

7. 5. 4. Апаратурне оформлення потенціометрії

Зважаючи на те, що потенціометричний аналіз проводиться за відсутності зовнішнього струму, в практиці вимірювань використовуються *компенсаційний і некомпенсаційний методи* вимірювання ЕРС електродної пари. В *компенсаційному методі* ЕРС досліджуваного елемента точно компенсується зовнішнім джерелом напруги, і через елемент струм практично не проходить. У такій системі відсутні процеси поляризації електрода, пов'язані з накопиченням іонів одного знаку біля одного електрода і зниженням – біля іншого, що могло б викликати виникнення концентраційної ЕРС зі зворотним знаком і призвести до хімічних або концентраційних змін в результаті електролізу. Також для зменшення поляризації електродів використовується перемішування розчину і застосування *деполяризаторів* – речовин, які вступають в реакцію з хімічними сполуками, що викликають поляризацію електрода. У екоаналітичній лабораторії для вимірювання ЕРС гальванічних елементів використовують вимірювальні прилади, засновані на

некомпенсаційному методі. ЕРС гальванічного елемента визначається безпосередньо чутливими вимірювальними приладами, послідовно з якими включається великий і точно виміряний опір (5000-20000 Ом) підсилювача.

Більшість лабораторій комплектуються рН-метрами (рис. 7. 8) і мікропроцесорними іонометрами з функцією потенціометричного титрування. Вони можуть бути використані при автоматичному титруванні як для вимірювання рН, так і вимірювання ЕРС окисно-відновної реакції.



Рис. 7. 8. Прилади для проведення потенціометричних вимірювань

На рис. 7. 9 зображена потенціометрична комірка, що представляє собою хімічний стакан з аналізованим розчином, в який занурено два електроди (індикаторний і електрод порівняння), які підключені до лабораторного іонометра І-160, що дозволяє в залежності від функції індикаторного електрода вимірювати рН, активність сульфід-, хлорид-, нітрат-, фторид- та інших іонів. При вимірюванні рН і кислотно-основному потенціометричному титруванні *електрохімічна комірка зазвичай складається із скляного індикаторного електрода і хлоридсрібного електрода порівняння.*

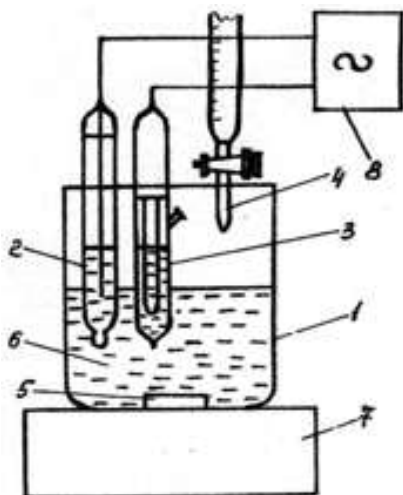


Рис. 7. 9. Схема установки для потенціометричного титрування

- 1 - стакан для титрування;
- 2 - індикаторний електрод;
- 3 - електрод порівняння;
- 4 - бюретка;
- 5 - мішалка;
- 6 - досліджуваний розчин;
- 7 - магнітна мішалка;
- 8 - рН-метр-мільвольтметр

7. 5. 5. Методи потенціометричного аналізу

Потенціометричні методи поділяються на **прямую потенціометрію**, коли безпосередньо вимірюють активність того чи іншого іона в розчині, і **непрямую, або потенціометричне титрування**, в якому потенціометрія служить для визначення точки еквівалентності в процесі титрування.

Пряма потенціометрія (іонометрія) заснована на безпосередньому застосуванні рівняння Нернста для визначення активності або концентрації іонів по експериментально вимірюваному потенціалу електродів. При проведенні вимірювань методом прямої потенціометрії попередньо, користуючись розчинами з відомою концентрацією, градуують електрод, тобто дослідним шляхом визначають залежність його потенціалу від концентрації потенціаловизначаємого іона. Потім вимірюють потенціал розчину з невідомою концентрацією визначаємого іона і за градуювальним графіком знаходять його вміст. Цей метод називають **іонометрією**. Він широко застосовується для визначення концентрації водневих іонів або рН розчинів, хлоридів, нітритів, нітратів, фторидів, іонів жорсткості води, а також при контролі вмісту токсичних іонів: S^{2-} , Cu^{2+} , CN^{-} . Це зручний, простий і експресний сучасний метод.

Тривалість аналізу визначається тільки часом підготовки проби, оскільки безпосередньо на вимір витрачається не більше 1-2 хв.

Метод іонометрії має високу чутливість за рахунок здатності іонселективних електродів вимірювати концентрації до 10^{-6} моль/дм³. При цьому необхідний для визначення об'єм розчину становить всього 0,05-0,10 см³. До *недоліків методу* слід віднести можливість визначення тільки вільних іонів розчину і необхідність постійного контролю величини стандартного потенціалу.

У табл. 7. 4 представлені умови застосування іонселективних електродів для визначення різних іонів.

Таблиця 7. 4

Іонселективні електроди

Іон, що визначають	Виконання*	Діапазон вимірювань, моль/дм ³	Нижня межа визначення, мг/дм ³	Допустимий діапазон рН	Температура використання, оС	Іони, що заважають
Амоній NH ₄ ⁺	П	$10^{-5} \div 1$	0, 20	1 ÷ 9	<50	Катіонні ПАР
Літій Li ⁺	П	$10^{-6} \div 1$		2 ÷ 12	<50	
Натрій Na ⁺	П	$10^{-7} \div 1$		8 ÷ 11	<80	K ⁺ , Li ⁺ , H ⁺ , NH ₄ ⁺
Калій K ⁺	П	$10^{-6} \div 1$	0,40	2 ÷ 12	<50	Катіонні ПАР
Срібло Ag ⁺	К, Х	$10^{-7} \div 0,1$	0,01	0 ÷ 9		
Талій Tl ⁺	Х	$10^{-6} \div 0,1$	0,20	1 ÷ 11		
Магній Mg ²⁺	П	$10^{-6} \div 1$		4 ÷ 12	<50	
Кальцій Ca ²⁺	П	$10^{-6} \div 1$	2,30	2 ÷ 12	<50	Катіонні ПАР
Барій Ba ²⁺	П	$10^{-5} \div 1$	1,40	2 ÷ 12	<50	
Мідь Cu ²⁺	К, Х	$10^{-5} \div 1$	0,006	2 ÷ 8	<80	Ag ⁺
Кадмій Cd ²⁺	К, Х	$10^{-7} \div 0,1$	0,01	2 ÷ 8	<50	Ag ⁺
Плюмбум Pb ²⁺	К, Х	$10^{-7} \div 0,1$	0,02	2 ÷ 8	<50	Ag ⁺
Залізо Fe ³⁺	Х	$10^{-5} \div 0,01$	0,06	0 ÷ 2		
Хром Cr(VI)	Х	$10^{-7} \div 10^{-4}$	0,006	0 ÷ 2		
Аніонні ПАР	П	$10^{-5} \div \text{насичення}$	3,00	1 ÷ 10		
Фторид F ⁻	К	$10^{-6} \div 0,1$	0,06	2 ÷ 13	<80	ОН ⁻

Іон, що визначають	Виконання*	Діапазон вимірювань, моль/дм ³	Нижня межа визначення, мг/дм ³	Допустимий діапазон рН	Температура використання, °С	Іони, що заважають
Хлорид Cl ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷ 0,1	0,35	1 ÷ 13	<80	I ⁻ , BF ₄ ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻
Бромід Br ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷ 0,1	0,40	1 ÷ 13	<80	I ⁻ , S ²⁻
Йодид I ⁻	До	10 ⁻⁶ ÷ 0,1	0,06	0 ÷ 13	<80	S ²⁻
Ціанід CN ⁻	К	10 ⁻⁶ ÷ 0,01	0,03	4 ÷ 13	<80	I ⁻ , S ²⁻
Ізоціанат CNS ⁻	К	10 ⁻⁵ ÷ 0,1	0,6	2 ÷ 10	<80	I ⁻ , CN ⁻
Фторборат BF ₄ ⁻	П	10 ⁻⁶ ÷ 1		2 ÷ 12	<50	
Сульфід S ²⁻	К, Х	10 ⁻⁶ ÷ 0,1	0,003	4 ÷ 13	<50	
Нітрат NO ₃ ⁻	П	10 ⁻⁵ ÷ 0,1	1,30	1 ÷ 10		
Хлорат ClO ₄ ⁻	П	10 ⁻⁶ ÷ 0,1	1,00	1 ÷ 10		
Карбонат CO ₃ ²⁻	П	10 ⁻⁵ ÷ 0,01	0,6	1 ÷ 10		

* П - плівкові електроди; К - кристалічні електроди; Х - халькогенід

Потенціометричне титрування засноване на визначенні точки еквівалентності хімічної реакції між титрантом і визначаємою речовиною за зміною потенціалу індикаторного електрода, величина якого залежить від концентрації визначаємого іона. Для цього в ході титрування вимірюють і записують ЕРС комірки після додавання кожної порції титранту і будують криву титрування. На рис. 7. 9 зображені чотири способи представлення кривих титрування.

Графік залежності потенціалу індикаторного електрода (Е) від об'єму доданого титранту (V) (рис. 7. 9а) – так звана *інтегральна крива потенціометричного титрування* відповідає класичній кривій, наприклад, при титруванні кислоти лугом. Поблизу точки еквівалентності спостерігається різка зміна (стрибок) потенціалу індикаторного електрода, якщо хоча б один з учасників реакції титрування є учасником електродного процесу. Точка перегину на кривій відповідає точці еквівалентності. Її знаходять графічним шляхом: знаходженням середини відрізка між дотичними двох гілок кривої.

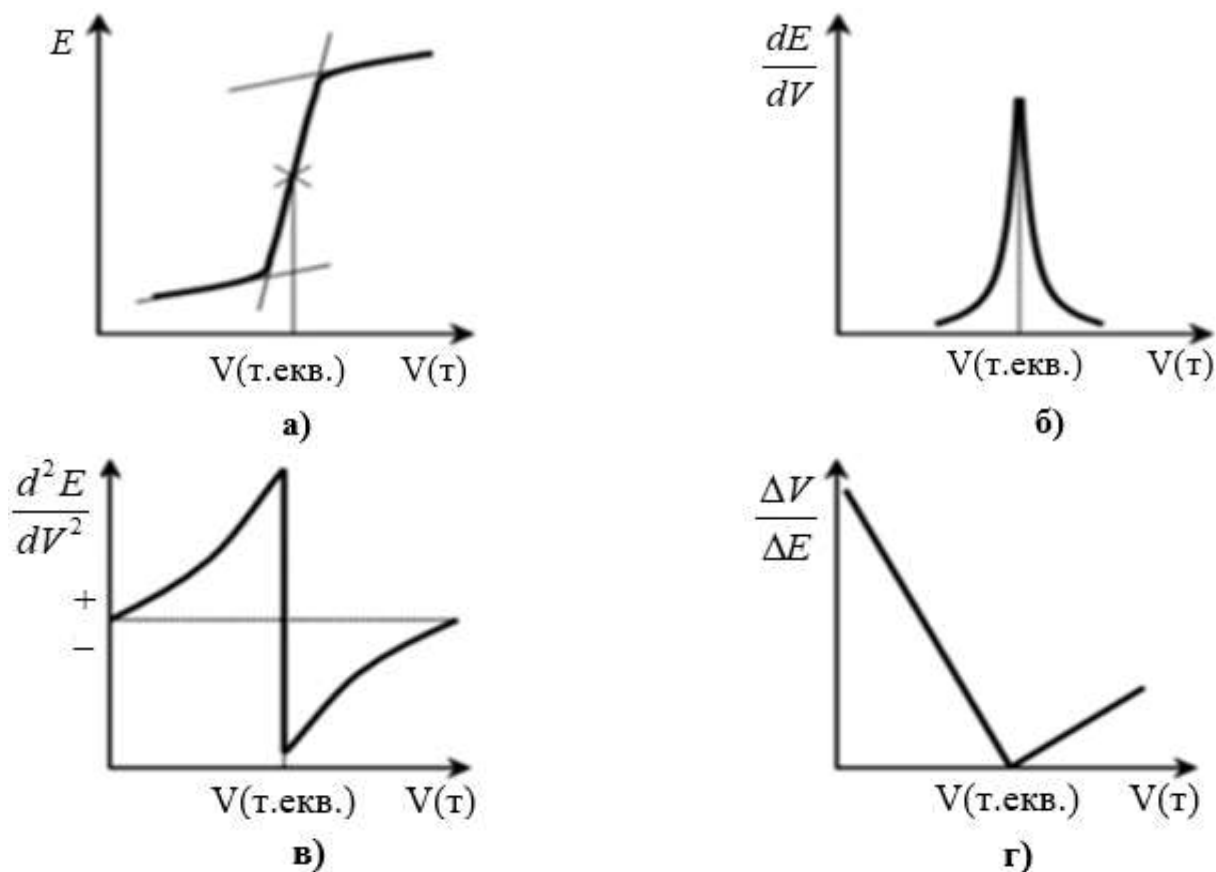


Рис. 7. 9. Криві потенціометричного титрування: а) інтегральна крива; б) диференціальна крива; в) крива титрування по другій похідній; г) крива Грана

Для більш точного знаходження точки еквівалентності часто будують *диференціальну криву потенціометричного титрування* в координатах $\Delta E / \Delta V = f(V)$ (рис. 7. 9б). На точку еквівалентності вказує максимум отриманої кривої, а відлік по осі абсцис, що відповідає цьому максимуму, дає об'єм титранту, витраченого на титрування до точки еквівалентності.

На рис. 7. 9в представлена крива потенціометричного титрування в координатах: друга похідна потенціалу за об'ємом титранту $d^2E/dV^2 = f(V)$. Для знаходження точки еквівалентності з'єднують кінці обох гілок кривої.

На рис. 7. 9г показана *крива Грана* – залежність $\Delta V / \Delta E = f(V)$.

У потенціометричному титруванні застосовують кислотно-основні, окисно-відновні реакції і реакції комплексоутворення, а також процеси осадження, що протікають швидко і кількісно. Вибір індикаторних електродів в процесі титрування залежить від природи визначаємих іонів і типу хімічної реакції. Для кислотно-основного титрування в якості індикаторного, можна застосовувати будь-який електрод з водневою функцією: водневий, хінгідронний, скляний. У табл. 7. 5 наведені деякі варіанти вибору електродів для потенціометричного титрування. В якості електродів порівняння, як правило, застосовують електроди II роду.

Таблиця 7. 5

Варіанти потенціометричного титрування

Тип реакції	Величина, що вимірюється	Електроди		Речовини, які визначають
		Індикаторний	Порівняння	
Реакція нейтралізації	pH	водневий, хінгідронний, скляний	Електроди II роду (хлорсрібний, каломельний)	кислоти, основи, солі
Реакція окисно-відновна	E	інертні (металеві III роду)		Окисники, відновники
Реакція комплексоутворення	pMe	Me-селективні; металеві електроди I роду		$Me^{n+}; n > 1$
Реакція осадження	pAg, pCl, pI, pBr	іоноселективні, срібний		іони, що утворюють осад

Метод потенціометричного титрування має ряд переваг перед прямою потенціометрією і титруванням з візуальними індикаторами. На відміну від прямої потенціометрії тут не спотворюються результати за рахунок дифузійного потенціалу, його вплив проявляється лише в зміщенні кривої титрування уздовж осі потенціалів. Тому результати визначень методом потенціометричного титрування більш точні, ніж при використанні прямої потенціометрії. Крім того, немає необхідності знати коефіцієнт активності визначаємого іона.

До числа *переваг методу потенціометричного титрування* перед титруванням з візуальною фіксацією точки еквівалентності, відносять виключення суб'єктивних помилок, можливість аналізу каламутних і забарвлених розчинів, робота з розчинами на основі змішаних і неводних розчинників, документальність і порівняно легка автоматизація. Але, основна перевага полягає в можливості диференційованого титрування компонентів суміші. Поєднання переваг інструментального способу фіксування кінцевої точки титрування і впливу органічного розчинника на кислотно-основні властивості дозволяє, наприклад, зафіксувати роздільні скачки титрування для суміші п'яти кислот – хлорної, хлороводневої, кремнієвої, оцтової і фенолу, що абсолютно неможливо зробити за допомогою індикаторів.

До *недоліків потенціометричного титрування* можна віднести не завжди швидке встановлення потенціалу після додавання титранту.

7. 6. КУЛОНОМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

7. 6. 1. Основні принципи кулонометрії. Закон Фарадея

В основі кулонометричного методу аналізу лежить процес електролізу.

Електроліз – окисно-відновна реакція, що проходить на електродах під дією електричного струму. Як правило, за допомогою електролізу проводять реакції, які, згідно із законами термодинаміки, самовільно протікати не можуть. З огляду на природу описаних явищ електрохімічну комірку в кулонометрії називають *електролітичною*. Вона включає як мінімум два електрода: *робочий електрод*, на якому відбувається цільова електрохімічна реакція (електроліз), і *допоміжний електрод*, який виконує функцію протиелектрода і

використовується для отримання замкнутого електричного кола при пропущенні струму від зовнішнього джерела.

Щоб забезпечити протікання електрохімічної реакції, робочий електрод електролітичної комірки повинен бути *електронообмінним*. До цієї групи електродів відносяться: металеві інертні (III роду), газові і металеві активні електроди I роду. Серед них найбільш універсальними є *металеві інертні (окисно-відновні) електроди*, метал яких безпосередньо не приймає участі в електрохімічній реакції, але служить переносником електронів. Це дозволяє проводити кулонометричні вимірювання з використанням одного електрода для великого числа електроактивних речовин різної природи. На практиці робочі електроди виготовляються з інертних матеріалів: платини, графіту, сталі, ртуті, нікелю, титану і ін. Конструкція і матеріал допоміжного електрода зазвичай ідентичні робочому електроду. При проведенні аналізу електроди комірки поміщають в розчин електроліту, через який пропускають електричний струм. При цьому катіони рухаються до катода (–), а аніони – до анода (+). На катоді відбувається півреакція відновлення, а на аноді – півреакція окиснення іонів.

Кількісні розрахунки в кулонометрії базуються на **законах Фарадея**, які встановлюють залежність між масою речовини, яка виділяється при електролізі, і кількістю електрики, що пройшла через електролітичну комірку.

Перший закон Фарадея: маса електроперетвореної (відновленої або окисненої в процесі електролізу) речовини прямо пропорційна кількості електрики, що пройшла крізь розчин.

Другий закон Фарадея: маси різних речовин, виділених або розчинених під час проходження однієї і тієї ж кількості електрики, пропорційні їх електрохімічним еквівалентам. Електрохімічний еквівалент характеризує масу електроперетвореної речовини при проходженні через розчин 1 Кл електрики.

Математичний вираз для **об'єднаного закону Фарадея**, який дає можливість розрахувати масу електроперетвореної речовини m (г), виражається наступним рівнянням:

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F} = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F},$$

де Q – кількість електрики, кулон ($Q = I \cdot t$);

I – сила струму, (мА);

t – час електролізу, (с);

M – молярна маса, г/моль;

n – число електронів, що беруть участь в півреакції окиснення і відновлення на електродах;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль·екв;

$\frac{M}{n \cdot F}$ – електрохімічний еквівалент.

Якщо виміряно кількість електрики Q , то, відповідно до закону Фарадея, можна розрахувати масу аналізованої речовини m .

Однак гарантувати правильність отриманого результату можна тільки при *дотриманні ряду умов*:

- витрачена кількість електрики повинна бути витрачена тільки на електроліз визначаємої речовин, тобто *вихід за струмом* повинен дорівнювати 100 %. Для виконання цієї умови повинна бути виключена будь-яка можливість протікання побічних електрохімічних реакцій (електроліз розчинника та інших компонентів розчину);
- необхідно з максимальною точністю визначати кількість електрики, витраченої на електроліз;
- слід забезпечити надійний спосіб фіксації моменту завершення електрохімічної або спричиненої нею хімічної реакції.

7. 6. 2. Методи кулонометричного аналізу

Розрізняють два основних види кулонометричних визначень: *пряму кулонометрію і кулонометричне титрування.*

У методах прямої кулонометрії аналізована речовина безпосередньо піддається електрохімічному перетворенню. Тому цей метод може бути використаний тільки для аналізу електроактивних речовин.

У кулонометричному титруванні визначаєма речовина реагує з титрантом, який утворюється в кулонометричній комірці при електролізі спеціально підбраного розчину. В цьому випадку результат аналізу не залежить від електрохімічної активності аналізованої речовини. Пряма кулонометрія зазвичай виконується в *потенціостатичному режимі* (при постійному потенціалі), кулонометричне титрування – в *гальваностатичному* (при постійній силі струму).

Пряма кулонометрія

Метод прямої кулонометрії полягає в проведенні електролізу розчину, що містить *визначаєму електроактивну речовину* при постійному заздалегідь обраному потенціалі робочого електрода. *Потенціал робочого електрода* встановлюють за результатами аналізу відповідних поляризаційних кривих, що відображають залежність сили струму (I) від напруги (E) в області, де досягається граничний струм. Він називається *потенціалом виділення речовини* в процесі електролізу. В ході аналізу величина потенціалу строго контролюється і підтримується на постійному рівні. Для цього в електролітичну комірку додатково вводиться електрод порівняння (хлорсрібний або каломельний), відносно якого в потенціометричному ланцюзі вимірюється і контролюється величина потенціалу робочого електрода. Такий режим роботи гарантує повне електроперетворення визначаємої речовини і виключає проходження побічних реакцій, що

забезпечує *основну умову кулонометричного аналізу* – 100 %-й вихід за струмом.

Визначення кількості електрики в потенціостатичній кулонометрії ускладнюється зміною сили струму зі зниженням концентрації електроактивної речовини в процесі електролізу. Ця залежність підпорядковується експоненціальному закону:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-k \cdot t},$$

де I_0 – сила струму на початку електролізу, А; I_t – сила струму в момент часу t , А; t – час електролізу, с; k – константа, що включає коефіцієнт дифузії, площу електрода, швидкість перемішування та ін.

Графічна залежність зменшення сили струму з часом представлена на рис. 7. 10.

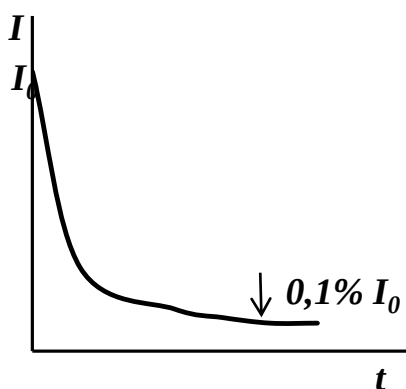


Рис. 7. 10. Залежність сили струму (I) від часу (t) електролізу в методі прямої кулонометрії

Завершення електрохімічної реакції зазвичай фіксується за припиненням зміни сили струму протягом деякого часу (коли струм досягає 0,1 % свого початкового значення). У практиці виконання аналізу в потенціостатичному режимі кількість електрики, витрачену на перебіг електрохімічної реакції, визначається або розрахунковим шляхом із залежності сили струму від часу: $Q = \int I(t) \cdot dt$ в проміжку часу від 0 до t (Q можна визначити графічно по площі під кривою $I = f(t)$ на рис. 7. 10), або вимірюється експериментально за допомогою інтеграторів струму або **кулонометрів**.

Крім того, можна побудувати напівлогарифмічну залежність сили струму від часу $\lg I = f(t)$, яка представляє пряму лінію з кутом

нахилу до осі абсцис α . Потім розрахувати кількість електрики за формулою: $Q = I_0/(2,3\lg\alpha)$.

Щоб виміряти кількість електрики експериментальним шляхом, в електричний ланцюг послідовно з електрохімічною коміркою включають *хімічний кулонометр*, в якому протікає відома електрохімічна реакція. При цьому за певний проміжок часу на електрохімічне перетворення речовини в аналізованому розчині й в кулонометрі витрачається одна і та ж кількість електрики. Тому вимірювання кількості електрики зводиться до визначення кількості речовини, що бере участь в електрохімічній реакції в кулонометрі.

У *електрогравіметричних кулонометрах* (срібний, мідний) визначається маса металу, який осаджується на катоді. У газових кулонометрах вимірюється об'єм газу, що виділився в результаті електрохімічного процесу.

Слід особливо підкреслити, що потенціостатична кулонометрія – *єдиний безеталонний прямий метод* аналізу в електрохімії. На відміну від інших методів, він не потребує приготування стандартних (еталонних) розчинів, що значно спрощує аналіз і скорочує час його проведення.

Метод прямої кулонометрії використовують при виділенні металів: Bi, Co, Cu, Ni, Pb на Hg- або Pt-електродах; при визначенні металів за зміною ступеня окислення: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$; при окисленні Cl^- , Br^- , I^- , CNS^- і т. д.

Кулонометричне титрування

Найбільш поширений метод кулонометричного аналізу – кулонометричне титрування в гальваностатичному режимі. Він відрізняється простотою апаратурного оформлення, високою точністю і надійністю.

Кулонометричне титрування значною мірою зберігає аналогію з іншими титриметричними методами. Основна відмінність полягає в тому, що в звичайних титриметричних методах титрант заздалегідь

готується за точною наважкою або стандартизується за первинними стандартами.

У методі кулонометричного титрування титрант генерується електрохімічним методом. Це значно скорочує час аналізу і дозволяє використовувати в якості титранту малостійкі, летючі розчини, наприклад, Cl_2 , Br_2 , SnCl_2 та ін. Такий титрант називається *електрогенеруємим кулонометричним титрантом*, а електрод, на якому його отримують, *генераторним*. Наприклад, в основі кулонометричного титрування церію(IV) розчином феруму(II) лежить така ж хімічна реакція, як і в класичному методі об'ємного титрування: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ (реакція в розчині).

Однак розчин солі двовалентного феруму не готують і не додають з бюретки до аналізованого розчину, а генерують з іонів тривалентного феруму в процесі електролізу:



Титрант в непрямій кулонометрії може бути *електрогенерованим з матеріалу електрода* (срібло, мідь, хром), *з розчинника* (H^+ і OH^- при електролізі води) або *з допоміжної речовини, яка додатково вводиться в розчин*.

Виконання вимог до аналізу в кулонометричному титруванні здійснюється наступним чином: 100 %-й вихід за струмом забезпечує багаторазовий надлишок допоміжної речовини, з якої електрогенерується титрант. Це нівелює зменшення його концентрації в процесі електролізу, що дозволяє зберегти постійне значення потенціалу робочого електрода і відповідно виключити протікання побічних реакцій. Важливо, що в цих умовах реакція між визначальною речовиною і електрогенерованим титрантом протікає стехіометрично і швидко.

При отриманні титранту з матеріалу електрода або води надлишок утворюється самовільно під час експерименту, в той час як при введенні допоміжного реагенту дотримання цієї умови має контролюватися особливо. Наприклад, вище описана методика кулонометричного титрування Ce^{4+} , яка передбачає введення великого

надлишку іонів Fe^{3+} , що дозволяє уникнути виділення на робочому електроді газоподібного водню в результаті електрохімічного розкладання води. Кількість електрики при кулонометричному титруванні, коли сила струму підтримується постійною, легко розраховується за результатами вимірювання часу, витраченого на електроліз: $Q = I \cdot t$.

Оскільки час і струм можна вимірювати з дуже високою точністю, головним фактором, який визначає точність усього методу, стає *фіксація точки еквівалентності*.

Точка еквівалентності (поява найменшого надлишку реагенту) може бути зафіксована різними методами:

- за допомогою хімічних індикаторів (крохмаль у випадку з йодом);
- електрохімічними методами (амперометрія або потенціометрія);
- спектрофотометричними методами.

Слід підкреслити, що в кулонометричному титруванні на відміну від класичного титриметричного аналізу при індикації точки еквівалентності вимірюється не еквівалентний об'єм титранту, а *час, який витрачено на електрогенерацію титранту до моменту досягнення точки еквівалентності в реакції взаємодії визначаємої речовини з електрохімічно одержаним титрантом*.

На основі отриманого результату за законом Фарадея розраховується *маса титранту*, за величиною якої знаходиться *кількість аналізуємої речовини*.

У кулонометричному титруванні використовують хімічні реакції різного типу: кислотно-основної взаємодії, окиснення–відновлення, комплексоутворення, осадження.

Цим методом можна визначати неорганічні і органічні речовини. Прикладом використання окисно-відновних реакцій в кулонометричному титруванні може бути визначення відновників, наприклад, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, коли в розчин в якості допоміжної речовини додають надлишок KI і при постійному струмі проводять його електроліз. При цьому на аноді виділяється I_2 , який взаємодіє з

визначеним відновником. Точку еквівалентності визначають, використовуючи в якості індикатора крохмаль, який утворює з найменшим надлишком йоду комплекс з характерним забарвленням яскраво-синього кольору.

При кулонометричному титруванні з використанням реакції нейтралізації титрант зазвичай генерується з води (розчинника). Наприклад, кулонометричне визначення кислот засноване на генеруванні OH^- іонів за рахунок електролізу води на катоді:
$$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \text{ і } 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2.$$

В останній реакції утворюються гідроксидні іони, які виконують роль титранту, вступаючи у взаємодію з протонами кислоти. Для індикації точки еквівалентності в цьому випадку застосовується потенціометрична система, яка складається зі скляного (індикаторного) і хлорсрібного електрода порівняння, з'єднаних з рН-метром. Така система дозволяє стежити за зміною рН титруємої речовини і по стрибку титрування дає можливість визначати точку еквівалентності.

У загальному випадку установка для кулонометричного титрування при постійній силі струму містить наступні вузли:

- 1) джерело постійного струму;
- 2) пристрій для визначення кількості електрики;
- 3) електролітична комірка з генераторним електродом;
- 4) індикаторна система для визначення кінця титрування;
- 5) хронометр для визначення тривалості електролізу.

Кулонометричне титрування має значні переваги не тільки перед прямою кулонометрією (швидкість виконання, нетрудомісткість аналізу, відсутність дорогої апаратури, можливість аналізу неелектроактивних речовин), а й перед об'ємним титруванням, так як при амперостатичному титруванні не треба заздалегідь готувати робочі розчини і встановлювати їх точну концентрацію. При кулонометричному титруванні в якості електрогенерованих титрантів можна застосовувати речовини, малостійкі в звичайних

умовах і тому непридатні для приготування робочих розчинів, наприклад, Cu_2SO_4 , SnCl_2 , Cl_2 , Br_2 та ін. Це єдиний з непрямих методів аналізу (методів титрування), який не вимагає приготування стандартних розчинів.

Кулонометричний метод можна автоматизувати і керувати ним дистанційно, що має велике значення для визначення радіоактивних елементів. Кулонометрія при постійній силі струму придатна для визначення малих кількостей препарату (до 10^{-6} моль/дм³) з невеликою похибкою. Регулюючи силу струму, можна легко і з високою точністю вводити в розчин невеликі порції реагенту, тоді як в класичному титриметричному аналізі дозування малих об'ємів навіть сильно розбавлених розчинів призводить до значних помилок. У зв'язку з тим, що сучасні прилади дозволяють визначити силу струму і час з похибкою не більше 0,01 %, точність кулонометричного титрування лімітується тільки величиною індикаторної похибки і становить, як правило, від 0,05 до 0,1 %. Метод характеризується високою селективністю, дозволяючи визначати речовини в розчині без попереднього хімічного розділення. За сукупністю характеристик *амперостатична кулонометрія є точним, чутливим, простим і надійним методом.*

7. 7. КОНДУКТOMETРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

7. 7. 1. Основні поняття кондуктометрії

Кондуктометричний метод аналізу заснований на використанні залежності електропровідності (електричної провідності) розчинів від їх концентрації.

Електричною провідністю (електропровідністю) називають здатність речовини проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. В аналітичній практиці метод кондуктометрії найчастіше використовується для аналізу розчинів

електролітів, які відносяться до провідників другого роду і мають іонну провідність. У таких розчинах основними носіями електричного заряду є іони. При цьому вплив на електропровідність розчину оказують такі процеси:

- дисоціація молекул на іони;
- міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги.

Електрична провідність розчину (W) зворотно пропорційна його опору (R):

$$W = 1/R,$$

де W – електропровідність розчину; R – опір розчину.

Одиницею електричної провідності є провідність провідника опором 1 Ом. В системі СІ ця одиниця отримала назву *сіменс* (См). Для вимірювання електропровідності в кондуктометрії використовується електрохімічна комірка, яка представляє собою скляну посудину з двома впаяними в неї *ідентичними інертними електродами*, між якими знаходиться аналізований розчин. Через розчин пропускають *змінний струм*, щоб уникнути поляризації електродів і запобігти можливості електролізу в приелектродному просторі. Електроди кондуктометричної комірки зазвичай виготовляються з платини, покритої губчастою платиною. Вони повинні бути жорстко закріплені на певній відстані l один від одного ($l = \text{const}$), розташовані строго паралельно і мати однакову площу поверхні S ($S = \text{const}$). Геометрична форма комірки впливає на вимірювану величину, так як розчини є тривимірними провідниками.

Важливою характеристикою кондуктометричної комірки є константа комірки (посудини) θ :

$$\theta = l / S,$$

де l – відстань між електродами; S – площа поверхні електродів.

Електрична провідність розчину виражається в одиницях питомої або еквівалентної провідності.

Питома електрична провідність (χ) вимірюється в См/м або мСм/см і являє собою електричну провідність стовпа рідини висотою

1 см і з поперечним перерізом 1 см². Величина питомої електропровідності може бути виміряна кондуктометром або розрахована за результатами вимірювання опору розчину, який отримують за допомогою моста опору змінного струму. Ця величина є основною в кондуктометричному аналізі і безпосередньо використовується в різних методах для визначення концентрації аналізованого розчину.

Однак слід підкреслити, що *питома електропровідність* – адитивна величина, яка визначається кількістю всіх іонів в розчині. Тому вона не дає інформації про якісний склад розчину і не дозволяє визначити вміст кожного компонента розчину в суміші.

Еквівалентною електричною провідністю (λ) називають провідність розчину, що містить 1 моль еквівалента речовини, що знаходиться між двома паралельними електродами, відстань між якими 1 см. Одиницею вимірювання λ є См·см²/моль·екв. Питома і еквівалентна провідності пов'язані співвідношенням:

$$\lambda = 1000 \cdot \chi / C,$$

де C – молярна концентрація еквівалента, моль/дм³.

Еквівалентна електропровідність при нескінченно великому розведенні, тобто коли концентрація стає нескінченно малою, прагне до деякого максимального постійного значення, що залежить тільки від температури і природи електроліту. Вона називається *граничною електропровідністю*, позначається λ_0 або λ_∞ і може бути представлена сумою граничних електричних провідностей, або граничних рухливостей іонів, що входять до складу електроліту:

$$\lambda_0 = \lambda_{o(+)} + \lambda_{o(-)}.$$

Цей вираз називають *законом незалежного руху іонів*. За допомогою цього закону можна легко передбачити електропровідність будь-якого розчину з відомою молярною концентрацією еквівалента C , використовуючи для розрахунку значення рухливостей різних іонів, які наводяться в довідкових виданнях:

$$\chi = (\lambda_{o(+)} + \lambda_{o(-)}) \cdot C.$$

Електропровідність розчину залежить від цілого ряду чинників:

- від природи електроліту (рухливості і заряду іонів);
- від концентрації розчину електроліту;
- від температури;
- від природи розчинника.

Аналіз впливу цих факторів на питому електропровідність χ дозволяє виявити ряд закономірностей.

1. Вплив природи електроліту:

- ступінь дисоціації (α): чим більше α , тим більше χ , тобто сильні електроліти краще проводять електричний струм, ніж слабкі;
- рухливості іонів електроліту (λ_{0+} і λ_{0-}): чим більше λ_{0+} і λ_{0-} , тим більше χ . Рухливість більшості іонів при кімнатній температурі близькі між собою і знаходяться в межах $30 \div 70 \text{ См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв}$.

Виняток становлять іони H^+ , OH^- , рухливості яких аномально високі та є рівними, відповідно, 350 і 199 $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{екв}$. Це явище пояснюється особливим естафетним механізмом передачі заряду за участю молекул води, коли позитивно заряджений іон гідроксонію H_3O^+ віддає протон H^+ сусіднім молекулам води і т. д. При накладенні електричного поля перехід протона від H_3O^+ до H_2O проходитиме переважно в напрямку поля. При цьому поряд зі звичайною міграцією іонів H_3O^+ заряд буде переноситися по естафетному механізму, що призводить до більш високої рухливості H^+ в порівнянні з рухливістю інших іонів. Аналогічним чином пояснюється висока рухливість OH^- іонів.

2. Природа розчинника:

- діелектрична проникність (ϵ): чим більше ϵ , тим більше χ (так як збільшується ступінь дисоціації електроліту за рахунок посилення електростатичної взаємодії між іонами розчинника і розчиненою речовиною);
- в'язкість (η): чим більше η , тим менше χ (так як зменшуються рухливості іонів λ).

3. Температура (t):

- чим більше t , тим більше χ (так як збільшуються швидкість теплового руху і ступінь дисоціації α , а також зменшується η). Саме тому кондуктометричні вимірювання проводяться при постійній температурі.

4. Концентрація електроліту (C) (рис. 7. 11):

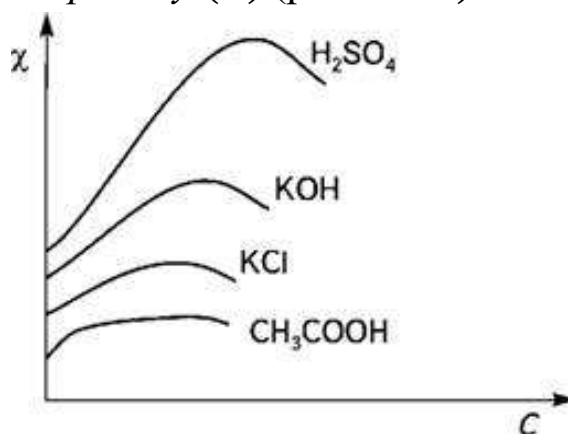


Рис. 7. 11. Залежність питомої електропровідності від концентрації електроліту

- у розведених розчинах залежність $\chi = f(C)$ – лінійна (зазвичай до концентрацій, що не перевищують 100 мг/дм^3), поки малі сили електростатичної міжіонної взаємодії;
- у концентрованих розчинах спостерігаються відхилення від лінійності.

Відхилення від лінійності в області великих концентрацій може бути обумовлено наступними причинами:

- зменшення швидкості руху іонів через посилення міжіонних взаємодій;
- для сильних електролітів – посилення гальмуючих ефектів (електрофоретичного і релаксаційного);
- для слабких електролітів – зменшення α ;
- збільшення η ;
- асоціацією іонів в іонні пари, які не проводять струм.

Так як аналітичні вимірювання ефективні тільки в області прямолінійної залежності $\chi = f(C)$, то визначення концентрації по

питомій електропровідності зазвичай проводять в розбавлених або помірно концентрованих розчинах.

Величина λ_0 є найбільш повною характеристикою електроліту, так як в умовах граничного розведення молекули повністю дисоційовані, і **на електропровідність не впливають** міжмолекулярна взаємодія (в розчинах сильних електролітів) і ступінь дисоціації (для слабких електролітів). Тому λ_0 має максимальне значення. Зіставляючи значення λ_0 слабого електроліту (слабкої кислоти або слабкої основи) з реальним значенням λ , можна розрахувати його ступінь дисоціації ($\alpha = \lambda/\lambda_0$) і константу дисоціації (K_d). За величиною граничної еквівалентної електропровідності можуть бути також розраховані важливі фізико-хімічні властивості: добуток розчинності і розчинність малорозчинних сполук, склад комплексних сполук.

7. 7. 2. Принцип виміру електропровідності

При вимірюванні електропровідності, проходження струму викликає хімічні реакції (електроліз), які можуть призводити до зміни складу розчину поблизу електрода і викликати поляризацію електродів. Це може бути причиною похибок при вимірюваннях. Щоб уникнути цього, електропровідність вимірюють при змінному струмі. Незначна поляризація постійно знищується при зміні напрямку струму.

Зазвичай для живлення схеми застосовують джерела струму з частотою 50-1000 Гц. Поляризацію знищує також платиновання електродів, тобто покриття їх подрібненою платиною (платиновою черню), що збільшує поверхню електродів. Звичайною апаратурою для вимірювання опору, а, отже, і електропровідності зі змінним струмом є мостова схема Уитстона на приладі Кольрауша (місток Уитстона), наведена на рис. 7. 12.

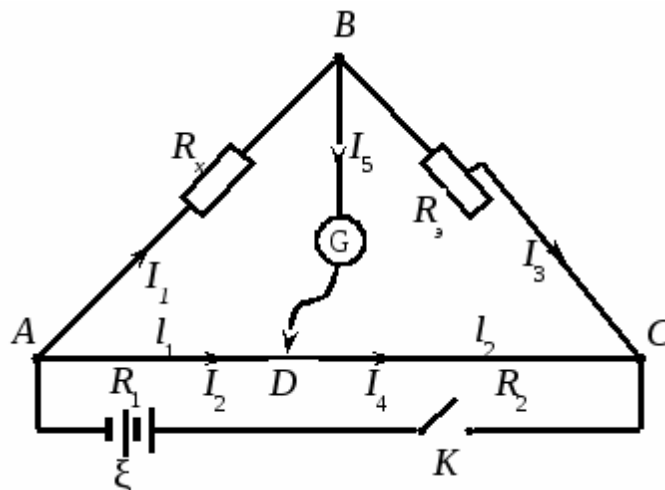


Рис. 7. 12. Схема містка Уитстона для вимірювання опору

Місток Уитстона складається з чотирьох опорів:

- вимірюваного опору комірки R_x ;
- магазину опорів R_e ;
- двох опорів реохорда R_1 і R_2 .

Струм від джерела надходить в точку А, де розгалужується до точок В і D, через точку С повертається до джерела.

Амперметр показує струм між точками В і D – струм розбалансу моста. За допомогою реохордного містка підбирають таке співвідношення між змінними опорами R_1 і R_2 , щоб струм між точками В і D був відсутній. Тоді виконується співвідношення: $R_x/R_e = R_1/R_2$, з якого опір комірок і R_x розраховується за відомими величинами опорів R_e , R_1 , R_2 за формулою $R_x = R_e \cdot (R_1/R_2)$.

Знаючи опір комірки, можна легко розрахувати електропровідність розчину (питому і еквівалентну).

7. 7. 3. Методи кондуктометричного аналізу

Пряма кондуктометрія

Розрізняють пряму кондуктометрію і кондуктометричне (високочастотне) титрування. *Прямий кондуктометричний метод* заснований на вимірюванні питомої електропровідності розчинів

електролітів в кондуктометричних комірках, основним елементом яких є два платинових електрода. При цьому використовують залежність електропровідності від концентрації і два способи знаходження невідомої концентрації:

- *Метод градуювального графіка.*

Будують графіки залежності $\chi = f(c)$, використовуючи стандартні розчини. Графічна залежність повинна бути лінійною в певному діапазоні концентрацій. Потім за величиною вимірюваної електропровідності знаходять концентрацію розчину.

- *Розрахунковий метод.*

Метод використовують для дуже розбавлених розчинів. В цьому випадку при $c \rightarrow 0$: $c = 1000 \cdot \chi / (\lambda_{0+} + \lambda_{0-})$.

Невідому концентрацію можна розрахувати за виміряною величиною χ і за табличними значеннями граничних рухливостей іонів.

Пряма кондуктометрія використовується в якості методу аналітичного контролю розчинів електролітів. Оскільки у величину електропровідності вносять вклад всі іони, які присутні в розчині, то й *застосування методу обмежено через малу селективність*.

Найчастіше **метод прямої кондуктометрії використовують** для вирішення наступних завдань:

- визначення загального вмісту електролітів в розчині (наприклад, визначення солей в мінеральній, морській, річковій водах);
- контролю якості дистильованої води (найбільш ефективний метод);
- контролю якості рідких харчових продуктів (молока, напоїв, вин);
- контролю якості технічної води, яку використовують в ряді виробництв — фармацевтичні виробництва, теплотехнічні виробництва (живлення котлів), в технології водоочищення, при оцінці забрудненості стічних вод;
- визначенні жорсткості води;
- визначенні вологи в технічній сировині і т. д.

Перевагами методу прямої кондуктометрії є:

- простота;
- висока чутливість (до 10^{-4} моль/л);
- достатня точність (2 %).

Основним недоліком методу прямої кондуктометрії – є мала селективність.

Кондуктометричне і високочастотне титрування

Відмінності в рухомості іонів дозволяють проводити їх кондуктометричне визначення методом титруванням.

Суть методу кондуктометричного титрування полягає в тому, що в ході титрування проводять вимірювання електричної провідності розчину і будують криву титрування. Крива титрування має лінійний характер зі зломом в точці еквівалентності. За кривою визначають еквівалентний об'єм титранту і проводять розрахунок результатів аналізу за законом еквівалентності. При проведенні кондуктометричного титрування для підвищення точності аналізу необхідно вибирати реакцію і титрант таким чином, щоб рухливості іонів, що вступають в реакцію і утворюються в ході реакції, істотно відрізнялися між собою.

Зазвичай для титрування використовують реакції осадження, комплексоутворення і кислотно-основні реакції у водних і неводних розчинах. Окисно-відновні реакції застосовуються рідше, оскільки багато ОВР протікають повільно, а прискорити їх шляхом нагрівання не представляється можливим, оскільки температура впливає на величину електропровідності. Крім того, рухливості іонів, утворених одним елементом, але в різних ступенях окиснення, мало відрізняються між собою.

Вид кривих кондуктометричного титрування залежить від величини рухливості іонів визначаємої речовини і титранту.

Розглянемо основні типи кривих кондуктометричного титрування (рис. 7. 13)

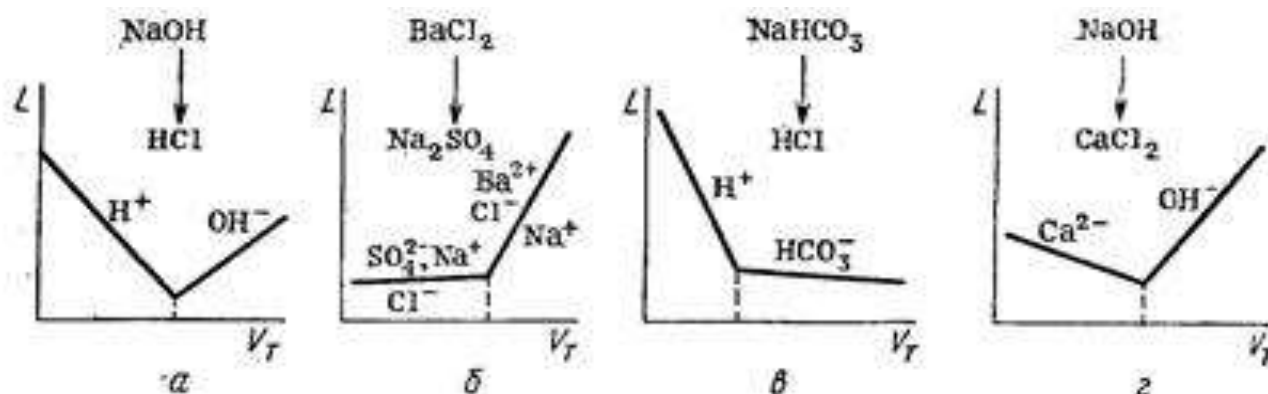


Рис. 7. 13. Криві кондуктометричного титрування

а) речовина, що титрується (HCl) і титрант (NaOH) мають іони з високою рухливістю	б) речовина, що титрується (Na_2SO_4) і титрант (BaCl_2) мають іони з низькою рухливістю	в) речовина, що титрується (HCl) має іони з високою рухливістю, титрант (NaHCO_3) – з низькою	г) речовина, що титрується має іони з низькою рухливістю (CaCl_2), титрант (NaOH) – з високою
---	---	--	--

Вимірювальна комірка в кондуктометричному титруванні складається з двох електродів, закріплених на фіксованій відстані, які занурені в розчин, що аналізується, поміщений в посудину довільної форми. Для зменшення поляризації використовуються електроди з розвиненою поверхнею та з хімічно стійких матеріалів. Це зазвичай платина, покрита платиновою черню, або графіт.

Переваги методу низькочастотного кондуктометричного титрування:

- можливість диференційованого титрування суміші кислот або основ;
- титрування каламутних або забарвлених розчинів;
- титрування солей, що слабо гідролізуються;
- висока чутливість (до 10^{-4} моль/дм³) і досить висока точність аналізу (помилка до $\pm 2\%$).

Різновидом методу кондуктометричного титрування є **високочастотне титрування**, яке отримало широке застосування в практиці аналітичних вимірів. **Метод заснований** на вимірюванні високочастотної електричної провідності розчину в залежності від концентрації електроліту, що визначається, в процесі титрування.

Використовують струми високої частоти – понад 1 МГц. Це дозволяє винести електроди з комірки і розташувати їх із зовнішнього її боку, тобто здійснити безконтактний варіант кондуктометрії. Досліджуваний електроліт не має прямого контакту з електродами електричної комірки, що є одним з істотних переваг методу, *що дозволяє аналізувати агресивні розчини* та виключає електродну поляризацію.

Комірку з аналізованим розчином поміщають або між пластинками конденсатора, або всередині індукційної котушки. Відповідно до цього, в першому випадку, комірку називають **конденсаторною або ємнісною, або С-коміркою**, а в другому – **індуктивною або L-коміркою** (рис. 7. 14).

У конденсаторних С-комірках (рис. 7. 14а) при титруванні розчину внаслідок зміни діелектричної проникності відбувається зсув робочої частоти генератора, що встановлюється за допомогою вимірювального конденсатора. Зміна складу розчину при титруванні в L-комірках (рис. 7. 14б) викликає зміну індуктивності, що легко фіксується мікроамперметром через нескладну схему.

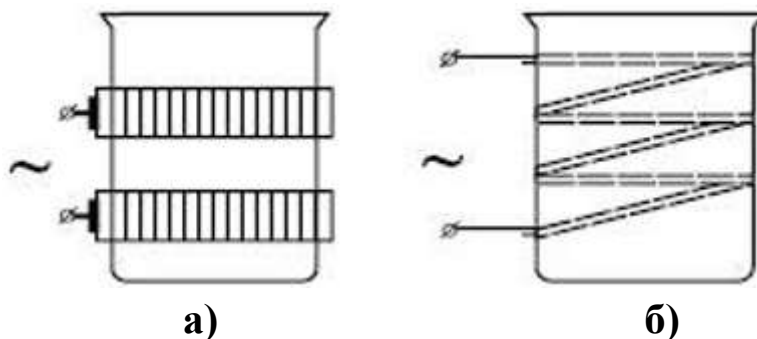


Рис. 7. 14. Комірки для високочастотного кондуктометричного титрування: а) С-комірка; б) L-комірка

При побудові кривої титрування показання приладу відкладають як функцію об'єму доданого титранту. Форма кривої високочастотного титрування залежить від частоти струму.

При проведенні аналізу при високих частотах (мегагерци і десятки мегагерц) в розчині починають проявлятися ефекти молекулярної (деформаційної) і орієнтаційної поляризації. Під дією електричного поля електрони будь-якої молекули будуть відтягатися у бік позитивного електрода, а ядра – у бік негативного. Це явище отримало назву **молекулярної або деформаційної поляризації**. Полярні молекули в електричному полі мають орієнтаційну поляризацію, яка сприяє орієнтуванню дипольних молекули вздовж поля. Поляризація обох типів викликає короточасний електричний струм (струм зміщення). Крім того, поляризація молекул призводить до істотної зміни діелектричної і магнітної проникності розчину. Тому при вимірюванні електропровідності розчину в полі високої частоти враховується не тільки активна складова електропровідності $\lambda_{\text{акт}}$, яка обумовлена безпосереднім рухом іонів, але і реактивна $\lambda_{\text{реак}}$, що враховує зміну діелектричної або магнітної проникності розчину за рахунок описаних процесів молекулярної (деформаційної) і орієнтаційної поляризації. Особливо зростає внесок реактивної складової в електропровідність при роботі з органічними сполуками. Тому цей метод може бути успішно використаний не тільки для визначення концентрації електролітів, а й неелектролітів, при роботі з водними і органічними розчинниками.

Виходячи з викладеного, слід зазначити наступні **переваги методу високочастотного титрування**:

- метод застосовується для аналізу концентрованих розчинів і для вимірювань в агресивних і летючих середовищах;
- метод ефективний при роботі з забарвленими і непрозорими розчинами, при утворенні осадів, титруванні суспензій і емульсій;
- він дає можливість проводити дослідження процесів, що відбуваються в системі, яка знаходиться в запаяній ампулі при

високій або низькій температурі, при дослідженні фазових переходів;

- метод може бути використаний для аналізу неелектролітів і розчинів на основі органічних розчинників;
- так як при вимірюванні виключається можливість механічного забруднення електродів, це дає можливість використовувати проточну комірку для контролю виробничих процесів.

Недолік неконтактних методів полягає в тому, що вони не дають можливості проводити безпосередній відлік величин вимірюваної електропровідності, тому часто застосовуються тільки для визначення відносних змін електропровідності, в основному, в варіанті титрування.

7. 8. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

7. 8. 1. Загальні поняття вольтамперометрії (полярографії)

Вольтамперометрія – один з електрохімічних методів аналізу, заснований на використанні явища поляризації мікроелектрода, отриманні та інтерпретації поляризаційних кривих, що відображають залежність сили струму, що протікає через електролітичну комірку, від зовнішньої накладеної напруги. Схема полярографічної установки представлена на рис. 7. 15. Для реєстрації вольтамперограм застосовують дво- і трьохелектродні комірки.

Двоелектродна комірка складається з індикаторного електрода і електрода порівняння (табл. 7. 6). *Особливістю комірки є дуже велика різниця площ поверхні електродів.* Оскільки площа поверхні мікроелектрода значно менше площі поверхні електрода порівняння, густина струму на мікроелектроді у багато разів (десятки тисяч) більше, ніж на електроді порівняння. Тому *напруга, що накладається ззовні, помітно впливає на мікроелектрод і він поляризується.* Густина

струму на *електроді порівняння* значно нижче і зазвичай вважають, що він *не поляризується* (потенціал його залишається постійним). Однак при реєстрації вольтамперограм може протікати досить помітний струм, тому в дослідженнях, особливо якщо метою є вимірювання потенціалу півхвилі, рекомендується застосовувати трьохелектродну комірку. Крім зазначених електродів вона містить ще *допоміжний електрод* (платиновий дріт або пластинка, шар ртуті на дні комірки), який слугує струмовідводом від індикаторного електрода. У цьому випадку струм через електрод порівняння не протікає, і він зберігає потенціал постійним.

Таблиця 7. 6

Електроди в вольтамерометрії

Назва електрода	Характеристика електрода
ЕЛЕКТРОД ПОРІВНЯННЯ	Як електроди порівняння у вольтамерометрії застосовують частіше інших насичений каломельний (табличні величини потенціалів зазвичай дають щодо цього електрода), хлоридсрібний або донна ртуть (якщо електрод, що поляризується, є ртутно-крапельним).
ІНДИКАТОРНИЙ ЕЛЕКТРОД	У вольтамерометрії, як індикаторні використовуються обертальні електроди, виготовлені з різних металів (платини, золота, срібла) або вуглецевих матеріалів (графіт, скловуглець і т. д.). Дисковий обертальний електрод має діаметр кілька міліметрів і розташований в середині тefлонового корпусу. Поверхня обертальних електродів не відновлюється, тому перед реєстрацією кожної нової вольтамперограми необхідно проводити їх очищення. У інверсійній вольтамерометрії застосовують також стаціонарний (висяча ртутна крапля) і плівковий ртутний електроди. Якщо в якості робочого обраний електрод з постійно обновлюваною поверхнею (наприклад, ртутний крапельний електрод), то метод аналізу називають полярографічним .

Назва електроду	Характеристика електроду
	Індикаторні електроди, виготовлені з платини або графіту, відрізняються від крапельного ртутного електрода, по-перше, тим, що вони мають інший інтервал поляризації, і, по-друге, що їх поверхню під час реєстрації вольтамперограми не може бути поновлено

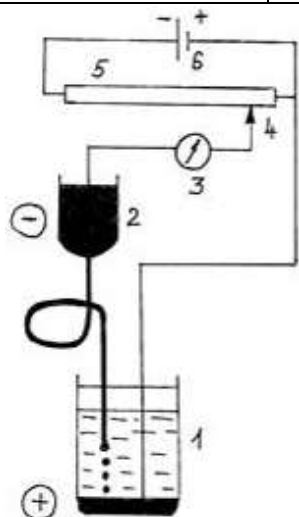


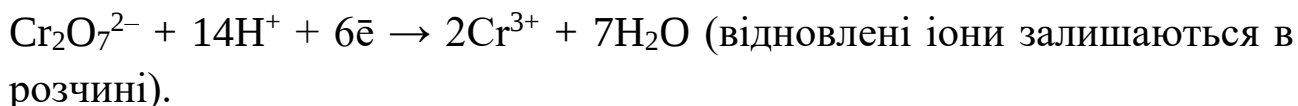
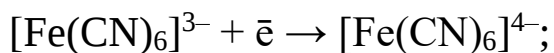
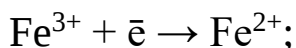
Рис. 7. 15. Схема полярографічної установки:
1 - електролізер; 2 – посудина зі ртуттю; 3 – гальванометр; 4 - пересувний контакт; 5 - реохорд; 6 - акумулятор.

Ртутний крапельний електрод, який використовується в якості індикаторного електрода в класичній полярографії, являє собою товстостінний скляний капіляр, який має внутрішній діаметр 0,05-0,10 мм, зв'язаний шлангом з резервуаром для ртуті. **Перевагою ртутного крапельного електрода** є те, що завдяки його постійному оновленню, електрохімічний процес весь час відбувається на незабрудненій продуктами реакції поверхні, тому навіть при тривалому проведенні процесу електролізу отримують результати, що добре відтворюються.

Ртутний крапельний електрод може бути використаний в досить широкому інтервалі потенціалів.

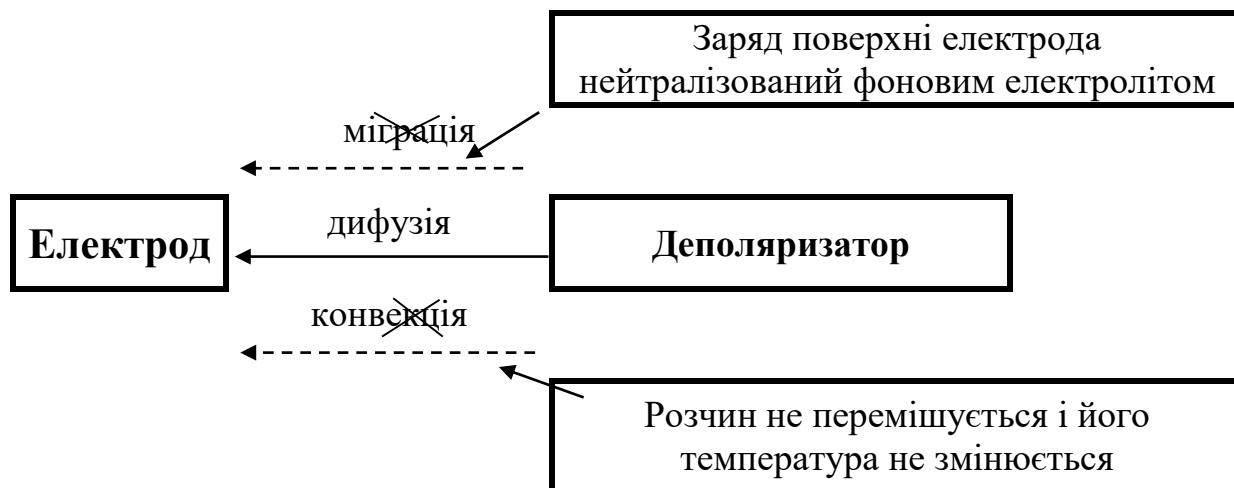
Якщо до електродів, які опущені в розчин електроліту, докласти різницю потенціалів від зовнішнього джерела ЕРС, то через границю розділу електрод-електроліт потече струм, і електрод буде поляризований. На такому електроді при певному потенціалі щодо розчину буде проходити електрохімічна реакція: при негативній поляризації (тобто на катоді) іони будуть відновлюватися, отримуючи електрони від катода, або до вільних атомів, або з пониженням ступеня окислення.

Наприклад:



Якщо електрод поляризований позитивно (анод), то при підході до нього іони будуть віддавати електрони і окиснюватися. При цих процесах у зовнішньому ланцюзі, що з'єднує електроди, тече струм. Іони, які підходять до поляризованого електрода, віддаючи йому (або отримуючи від нього, якщо електрод – катод) електрони, діють на цей електрод деполяризуюче, тобто знімають поляризацію, викликану прикладеною ззовні різницею потенціалів, тому їх називають **іонами-деполяризаторами**. Якщо взяти один з електродів з малою поверхнею (ртутний крапельний або твердий мікроелектрод – Pt, графіт), а інший – з великою поверхнею, то поляризуватися буде електрод з малою поверхнею, а потенціал іншого електрода при надаванні зовнішньої ЕРС практично залишається постійним.

Вимірювання у вольтамперометрії проводяться в таких умовах, щоб **переміщення частинок визначаємої електроактивної речовини («деполяризатора») до поверхні електрода відбувалося тільки за рахунок дифузії** – перенесення речовини з області більшої концентрації в область з меншою концентрацією під дією різниці хімічних потенціалів. Про процес міграції визначаємої речовини (перенесення заряджених частинок під дією електричного поля) і його конвективний перенос (переміщення внаслідок впливу макроскопічних потоків, наприклад, внаслідок перемішування або різниці температур) є небажаними.



При проведенні вольтамперометричних вимірювань в розчин, що аналізують, який знаходиться в комірці, вводять велику кількість індиферентного сильного електроліту («фон»).

Фоновий електроліт необхідний для зменшення опору розчину і запобігання міграції визначаємої речовини до індикаторного електрода. Крім того, він може виконувати функції буферного розчину або комплексоутворювача. В якості фонового електроліту використовують хлориди, хлорати, перхлорати лужних і лужноземельних металів, сульфати лужних металів, карбонат натрію і калію, четвертинні амонієві солі, луги, наприклад LiOH, кислоти, наприклад HClO₄ або H₂SO₄. Для запобігання конвективного перенесення електроактивної речовини до електрода розчин, який знаходиться в комірці, не повинен перемішуватися (вимірювання починають через деякий час після заповнення комірки), температура розчину в процесі виконання вимірювань не повинна змінюватися.

При проходженні постійного струму через електролітичну комірку процес характеризується співвідношенням:

$$E = E_a - E_k + I \cdot R,$$

де E – прикладена ззовні напруга; E_a – потенціал анода; E_k – потенціал катода; I – струм в ланцюзі; R – опір електролітичної комірки.

При вольтамперометричних вимірах аналізований розчин містить індиферентний електроліт великої концентрації, тому $R = 1$ кОм, а

струм не перевищує 10^{-5} А, отже падінням напруги на комірці нехтують.

Якщо потенціал робочого електрода вимірювати щодо потенціалу електрода порівняння, умовно прийнявши останній за нуль, то $E = E_a$ для робочого мікроелектрода і $E = -E_k$ для робочого мікрокатода.

Таким чином, **вольтамперограма**, що реєструється, відображає електрохімічний процес, що відбувається тільки на одному електроді. Якщо в розчині присутні речовини, здатні електрохімічно відновлюватися або окиснюватися, то при накладенні на комірку напруги, що лінійно змінюється, крива струм-потенціал має форму хвилі (вольтамперограма, або полярограма) (рис. 7. 16).

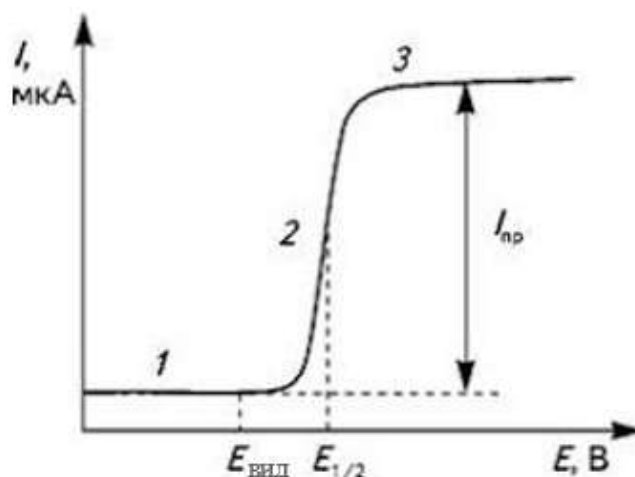


Рис. 7. 16. Вольтамперометрична крива

Класична полярограма має 3 ділянки.

Перша ділянка від початку реєстрації полярограми до початку електрохімічної реакції називається **залишковим струмом**. При низьких значеннях потенціалу на робочому мікроелектроді не протікає електрохімічна реакція. Поява струму обумовлена утворенням на поверхні ртуті подвійного електричного шару (молекулярного конденсатора), а також відновленням електроактивних домішок (наприклад, O_2).

При збільшенні потенціалу електрохімічно активна речовина вступає в електрохімічну реакцію на електроді і струм різко зростає (**друга ділянка**). Потенціал, при якому починається електроліз,

називається потенціалом **виділення** $E_{\text{вид}}$. При подальшому зростанні потенціалу сила струму досягає деякого граничного значення, далі залишаючись постійним. Цей струм називається **граничним дифузійним струмом** (I_d) і його величина визначається **концентрацією іонів-деполяризаторів в об'ємі розчину** (C_0).

Отримана крива, що відповідає збільшенню струму, викликаного протіканням електрохімічної реакції за участю електроактивної речовини, що визначається, називається **полярографічною хвилею**.

Хвиля може бути **катодною**, якщо речовина відновлюється, або **анодною**, якщо вона окиснюється.

Полярографічна хвиля для оборотної електрохімічної реакції описується рівнянням:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_d - I}$$

Потенціал, якій відповідає половині висоти хвилі (**потенціал півхвилі**) $E_{1/2}$ – якісна характеристика, а **висота хвилі** I_d несе інформацію про концентрацію речовини в розчині.

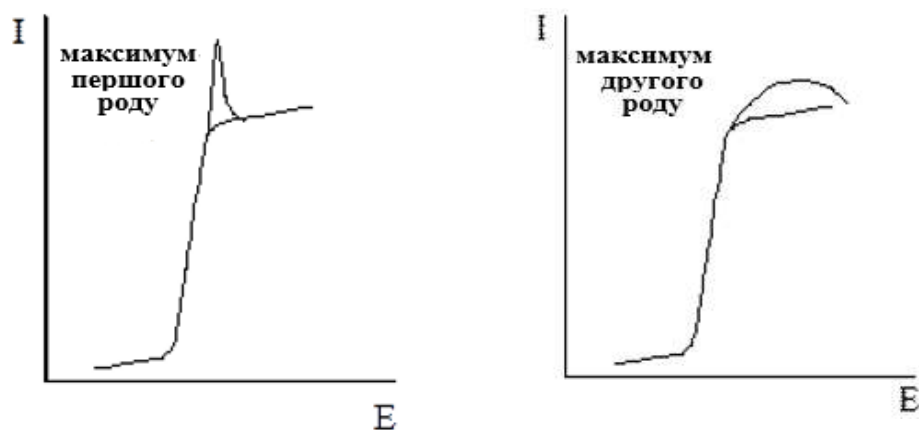


Рис. 7. 17. Максимуми на полярограмі

Іноді форма полярограми може спотворюватися за рахунок появи ділянок, сила струму на яких виявляється більше очікуваної (появи «максимумів») – рис. 7. 17.

Причиною появи **максимумів I роду** є перемішування розчину в результаті руху поверхні краплі ртуті, викликаного нерівномірним розподілом величини поверхневого натягу на ній. Такі максимуми

усувають введенням в розчин поверхнево-активних речовин (желатин, тритон Х-100 і ін.), здатних адсорбуватися на поверхні ртутної краплі. Для усунення позитивних максимумів краще використовувати негативно заряджені поверхнево-активні речовини (аніони органічних речовин). Для усунення негативних максимумів використовують речовини катіонного типу.

Максимуми II роду викликані появою завихрень всередині краплі внаслідок занадто швидкого витікання ртуті з капіляра. Для їх усунення необхідно зменшити висоту стовпа ртуті. Максимуми II роду часто спостерігаються в концентрованих розчинах фону, зниження концентрації електроліту призводить до зникнення таких максимумів.

7. 8. 2. Якісний аналіз у вольтамперометрії

Потенціал, відповідний половині висоти хвилі (**потенціал півхвилі**) – $E_{1/2}$, для кожної електроактивної речовини має свою величину (залежить також і від природи фонового електроліту) і тому може використовуватися для її ідентифікації. $E_{1/2}$ – **не залежить** від концентрації компонента.

Тому **в основі якісного аналізу лежить величина потенціалу півхвилі ($E_{1/2}$)**, що характеризує природу деполяризатора: чим менше негативний потенціал, тим легше протікає відновлення. Значення $E_{1/2}$ сильно залежать від рН середовища і природи фонового електроліту, причому слід враховувати щодо якого електрода порівняння визначалася величина $E_{1/2}$.

Залежність $E_{1/2}$ від рН середовища використовують для роздільного визначення елементів, так як, змінюючи величину рН, можна підібрати таку, при якій величини $E_{1/2}$ будуть значно відрізнятися один від одного.

Якщо в розчині присутні кілька електроактивних речовин, що мають різні величини $E_{1/2}$, то полярограма може виглядати так, як показано на рис. 7. 18.

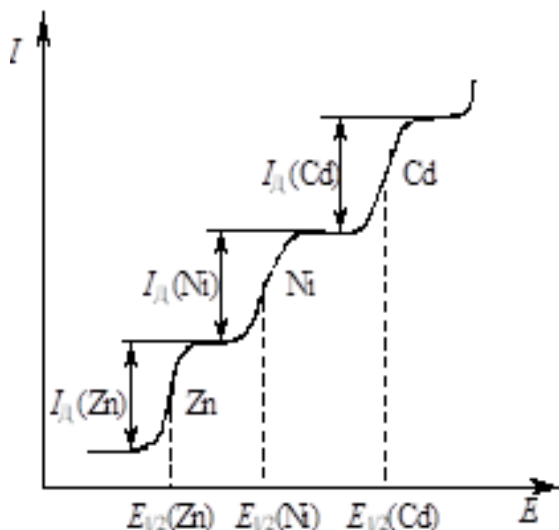


Рис. 7. 18. Полярограма розчину, що містить суміш іонів цинку, нікелю і кадмію

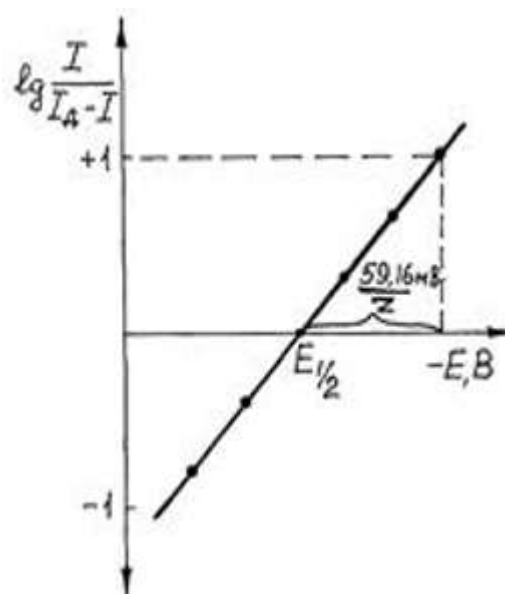


Рис. 7. 19. Графічний спосіб визначення потенціалу півхвилі $E_{1/2}$ за рівнянням полярографічної хвилі

Точне визначення потенціалу півхвилі проводять зазвичай не по вольтамперометричній кривій, а розрахунковим шляхом. Для цього при різних потенціалах на ділянці утворення полярографічної хвилі визначають силу дифузійного струму I , обчислюють $I_d - I$ і його логарифм. Будуючи графік $\lg[I/(I_d - I)] = f(E)$, отримаємо величину $E_{1/2}$ як перетин прямої з віссю потенціалів, нахил прямої визначається валентністю (зарядом) іона, що відновлюється, якщо хвиля катодна (рис. 7. 19).

7. 8. 3. Вольтамперометричні методи визначення концентрації речовин

В основі кількісних полярографічних визначень лежить рівняння Ільковича:

$$I_d = 607 \cdot \underbrace{n \cdot C \cdot D^{1/2}}_{\text{фактор розчину}} \cdot \underbrace{m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}_{\text{характеристика капіляра}}$$

Визначивши величину I_d , характеристику капіляра $m^{2/3}\tau^{1/6}$, підставивши значення коефіцієнта дифузії D , узятє з таблиць, розраховують концентрацію C :

$$C = \frac{I_d}{605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}.$$

Величини коефіцієнтів дифузії визначені для невеликої кількості іонів. Якщо ж температура постійна, m і τ для даного капіляра не змінюються, отже, для певного типу іонів рівняння Ільковича має вигляд:

$$I_d = k \cdot C,$$

де $k = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ – це постійна, що залежить від природи електрода і визначаємої речовини.

Кількісний аналіз заснований на прямій залежності дифузійного струму I_d (або висоти хвилі h) від концентрації аналізованої речовини (рис. 7. 19).

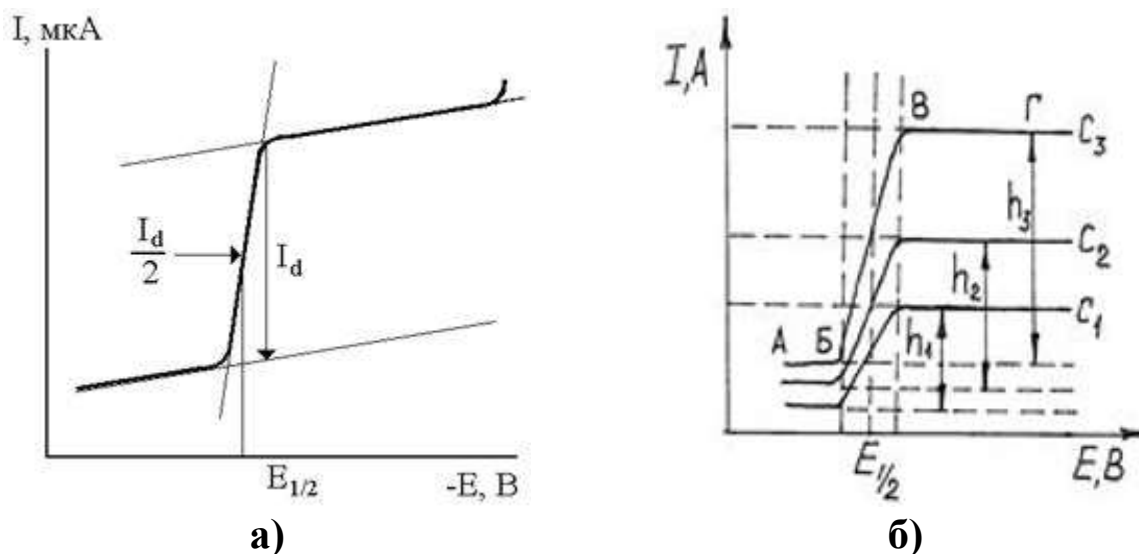


Рис. 7. 19. а) знаходження величини дифузійного струму I_d з використанням полярографічної кривої; б) типовий вид полярограми елемента, що визначається, при концентраціях $C_1 < C_2 < C_3$

При нормальних умовах основна залежність $I_d = f(C)$ пряма, що проходить через початок координат. При великих концентраціях речовин, що визначаються, спостерігаються відхилення від прямопропорційної залежності в бік зменшення I_d . Останнє

обумовлено тим, що при високих концентраціях речовини, що відновлюється, величина дифузійного струму залежить не тільки від швидкості дифузії, але і від швидкості відновлення речовини на катоді.

Іноді пряма перетинає вісь ординат, це явище можливо, коли на хвилю іона, що визначається, накладається хвиля якоїсь речовини, що відновлюється при більш позитивному потенціалі. Найчастіше це хвиля відновлення кисню, розчиненого в розчині.

Способи кількісного визначення концентрації речовини вольтамперометричним методом аналізу:

- 1) метод градувального графіка;
- 2) метод стандартів;
- 3) метод добавок.

Класифікація вольтамерометричних методів

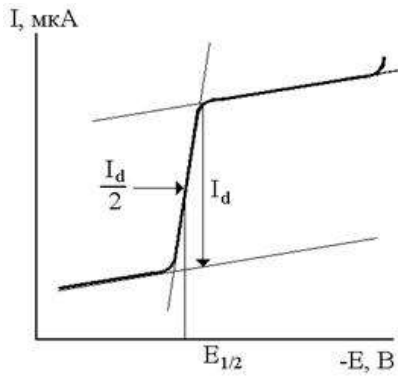
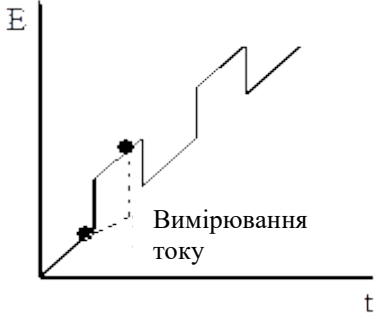
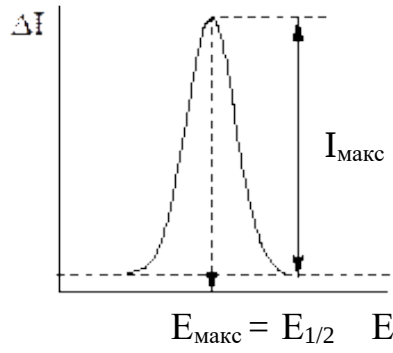
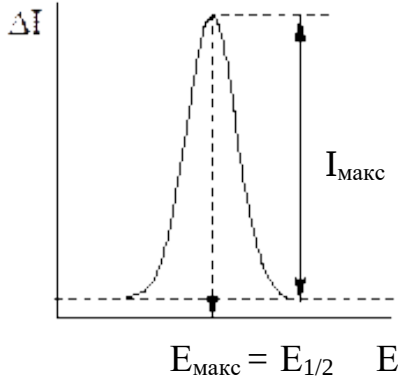
У вольтамперометрії в якості електричного впливу може використовуватися або заданий потенціал індикаторного електрода, що змінюється в часі по деякому закону $E(t)$, або заданий струм $I(t)$. У першому випадку аналітичним сигналом є струм, у другому – електродний потенціал.

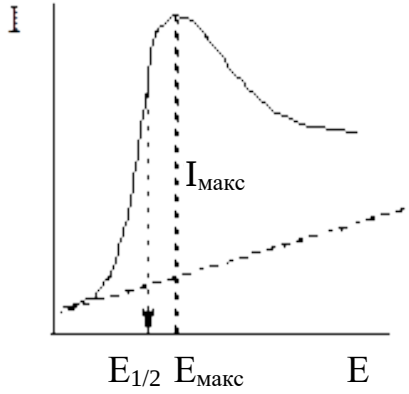
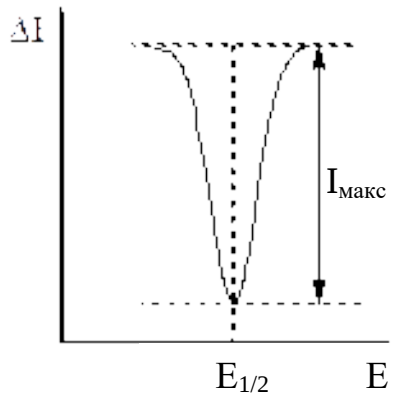
Відповідно до цього апаратурні методи вольтамперометрії можуть бути або з контрольованим потенціалом – *потенціостатичні методи*, або з контрольованим струмом – *гальваностатичні методи*. У сучасних методах вольтамперометрії частіше використовують потенціостатичний режим вимірювання, що відрізняється кращими метрологічними і експлуатаційними характеристиками.

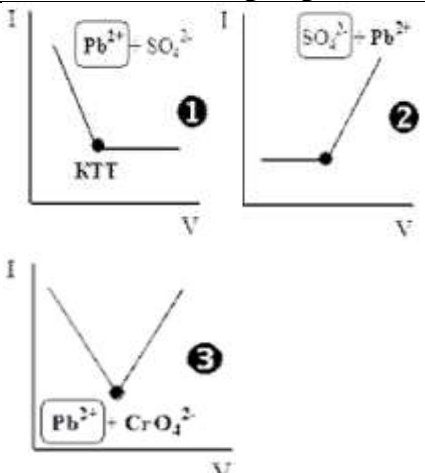
Залежно від умов отримання аналітичного сигналу основні апаратурні вольтамперометричні методи можна розділити на кілька основних груп (табл. 7. 7).

Таблиця 7. 7

Різновиди вольтамперометричного методу

Метод	Коротка характеристика	Вид вольтамперограми	Чутливість, М
Класична вольтамперометрія	I записують як функцію E , яка лінійно збільшується зі швидкістю до 5 мВ/с		10^{-5}
Диференційна імпульсна вольтамперометрія	На постійну напругу, що лінійно змінюється (5 мВ / с), через однакові проміжки часу подають однакові додаткові імпульси. Силу струму вимірюють до подачі імпульсу і в його кінці. 	Вольтамперограма має вигляд першої похідної вольтамперометричної хвилі. 	10^{-8}
Переміннострумова вольтамперометрія	E змінюється лінійно; одночасно накладають змінну напругу з постійною амплітудою у кілька мВ. Вимірюють змінний струм як функцію лінійної напруги E .		10^{-6}

Метод	Коротка характеристика	Вид вольтамперограми	Чутливість, М
Вольтамперометрія зі швидкою розгорткою потенціалу (хроноамперометрія)	Даний метод відрізняється від звичайної вольтамперометрії тим, що в процесі вимірювання величина потенціалу змінюється за лінійним законом з високою швидкістю (> 100 мВ/сек). Вимірювання сили струму проводиться на протязі декількох останніх секунд життя краплі. Швидкість зміни потенціалу залежить від характеру електрода і умов проведення електролізу. При швидкостях 100 мВ/с і більше для реєстрації сигналу потрібно осцилограф або електронний дисплей.		10^{-7}
Інверсійна вольтамперометрія (завичай анодна)	Спочатку на протязі строго певного часу проводять електроліз розчину, який аналізують. При цьому деяка кількість речовини, що визначається, відновлюється і накопичується в (на) електроді. Після закінчення електролізу вимикають мішалку. Потім потенціал лінійно зменшують і реєструють залежність анодного струму від E .		10^{-9}

Метод	Коротка характеристика	Вид вольтамперограми	Чутливість, М
Амперометричне титрування	Це різновид класичного титриметричного аналізу, в якому еквівалентна точка в процесі титрування визначається за зміною струму в процесі титрування. В процесі амперометричного титрування розчину змінюється величина граничного дифузійного струму, що проходить через розчин при постійній різниці потенціалів між індикаторним електродом і електродом порівняння.	 1 - електроактивна речовина, що визначається, 2 – електроактивний титрант, 3 - електроактивні речовина, що визначається, і титрант	10^{-6}

Перша група методів характеризується тим, що в процесі отримання вольтамперної залежності відбувається періодичне відновлення початкових умов електролізу навколо індикаторного електрода або за рахунок поновлення електрода, або за рахунок стрибкоподібної зміни потенціалу електрода до початкового значення. В таких умовах процес отримання вольтамперограм дискретний (навіть при безперервній реєстрації струму), так як за період між двома моментами відновлення початкових умов визначається одна точка кривої. До цієї групи методів відноситься *класична постійнострумова полярографія*, що використовує ртутний крапельний електрод (**РКЕ**) і стаціонарний ртутний крапельний електрод («висяча крапля») (**СРКЕ**), потенціал яких змінюється за лінійним або ступінчастим законом. До цієї ж групи методів слід віднести і *нормальну імпульсну полярографію*, в якій зміна потенціалу РКЕ і СРКЕ від початкового значення має вигляд прямокутних імпульсів з лінійно зростаючою амплітудою.

Другу групу методів складають хроновольтамперометричні методи, які характеризуються швидкою зміною діючого сигналу по

лінійному або лінійно-ступінчастому закону зі швидкостями від часток вольт до сотні і більше вольт в секунду. При цьому фіксується динамічна вольтамперна крива, а фарадеївський сигнал для неускладненого електрохімічного процесу має шпилястий вид. Зміна потенціалу може бути реверсивною (катодно-анодною) з одноразовою або багаторазовою розгорткою потенціалу (*циклічна вольтамперометрія*). Для візуальної реєстрації вольтамперометричного сигналу при швидкій розгортці потенціалу зазвичай використовують електронно-променеву (осцилографічну трубку), тому хроновольтамперометричні методи іноді називають *осцилографічною полярографією*.

Третю групу методів називають зміннострумовими методами першого порядку. У цих методах діючий сигнал являє собою контрольований змінний потенціал ΔE малої амплітуди і заданої частоти, накладений на постійну складову E_n , яка повільно змінюється. При цьому вимірюється залежність амплітуди змінного струму тієї ж частоти від E_n . Аналітичний сигнал в даному випадку має вигляд симетричного піка. До цієї групи методів слід віднести також *диференційну імпульсну полярографію*, в якій на напругу розкладки в кінці життя кожної краплі накладається прямокутний імпульс невеликої амплітуди.

Четверту групу методів становлять нелінійні переміннострумові методи другого порядку, в яких контрольований потенціал $E(t)$ складається з однієї або декількох гармонійних складових, накладених на постійну складову, яка повільно змінюється. Сигналом, що реєструється, є амплітуда змінної складової, що з'являється в результаті нелінійного перетворення сигналу, що впливає на визначення.

До різновидів вольтамперометрії також відносять такі, порівняно рідко використовувані в аналітичній практиці методи як *хроноамперометрія* (реєструється залежність струму від часу при одиничному стрибку потенціалу), *хронопотенціометрія* (залежність

потенціалу від часу при стрибку струму) і *амперометрія* (зміна струму при постійному потенціалі).

Амперометричним титруванням називається титриметричний метод аналізу, в якому виявлення кінцевої точки титрування проводиться вольтамперометрично. В якості індикаторних електродів застосовують стаціонарний і обертовий платиновий або графітовий електроди. Ртутний крапельний електрод застосовується рідше, оскільки розчинений кисень заважає визначенню і його необхідно видаляти. Електродами порівняння можуть служити хлоридсрібний і каломельний електроди. При проведенні амперометричного титрування реєструють зміну сили струму при додаванні до розчину чергової порції титранту. Титрування проводять при потенціалі, відповідному величині граничного струму. Будують криву амперометричного титрування в координатах сила струму – об'єм титранту або ступінь відтитрованості. Кінцеву точку титрування знаходять графічно. Цей метод можна застосовувати до тих реакцій, в яких одна з реагуючих речовин здатна окиснюватися або відновлюватися на індикаторному електроді. При амперометричному титруванні можуть бути використані реакції осадження, окиснення-відновлення і комплексоутворення.

Переваги амперометрического титрування перед іншими електрохімічними методами полягають в тому, що:

- для побудови кривої титрування достатньо визначити кілька точок, причому ці точки можна визначати, коли в розчині є надлишок однієї з реагуючих речовин;
- можна проводити аналіз катіонів та аніонів в більш розведених розчинах (до 10^{-6} моль/л);
- в якості титрантів можуть застосовуватися різноманітні органічні реактиви;
- на результати визначень не впливають природа індиферентного електроліту, характеристика капіляра і інші чинники;

- селективність визначення можна підвищити, підібравши відповідні умови для протікання хімічної реакції;
- для амперометричного титрування характерна експресність;
- цим методом можна аналізувати каламутні і забарвлені розчини.

Сучасна вольтамперометрія – високочутливий і експресний метод аналізу неорганічних, органічних, геохімічних, біохімічних, медичних, фармацевтичних та інших об'єктів. Це один з найбільш універсальних методів визначення слідів речовин.

РІШЕННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ ЗА ТЕМОЮ **«ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ»**

Приклад 1

Розрахувати потенціал водневого електрода в 0,1 М розчині нітриту натрію NaNO_2 . $K_d(\text{HNO}_2) = 4 \cdot 10^{-4}$.

Розв'язання:

Відповідно до рівняння Нернста потенціал водневого електрода визначається концентрацією протонів в розчині, а значить і рН: $E(\text{H}^+) = -0,059 \text{ рН}$, тому величину водневого показника необхідно розрахувати. Нітрит натрію – сіль, утворена слабкою кислотою і сильною основою, і в розчині буде піддаватися гідролізу за аніоном: $\text{NO}_2^- + \text{HON} = \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$. рОН такого розчину обчислюється за формулою:

$$\text{рОН} = 7 + 1/2 (\lg K_d + \lg C_{\text{соли}}),$$

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 7 + 1/2 \text{р}K_d + 1/2 \lg C_{\text{соли}} = 7 + 1,7 - 0,5 = 8,2.$$

Підставляємо у вираз для розрахунку потенціалу і отримуємо:

$$E(\text{H}^+) = -0,059 \text{ рН} = -0,059 \cdot 8,2 = -0,484 \text{ (В)}.$$

Приклад 2

Гальванічний елемент складається з металевого цинку, зануреного в 0,1 М розчин нітрату цинку, і металевого свинцю, зануреного в 0,02 М розчин нітрату свинцю. Обчислити ЕРС елемента.

Розв'язання:

Щоб визначити ЕРС елемента, необхідно обчислити електродні потенціали. Для цього в довіднику знаходимо значення стандартних електродних потенціалів системи $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$ ($-0,76 \text{ В}$) і $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0$ ($-0,13 \text{ В}$), а потім розраховуємо значення потенціалів за рівнянням Нернста:

$$E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,76 + (0,059/2) \cdot \lg (0,1) = -0,76 + 0,030 (-1) = -0,79 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) = -0,13 + (0,059/2) \cdot \lg (0,02) = -0,13 + 0,030 (-1,7) = -0,18 \text{ В}.$$

$$\text{ЕРС} = E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0) = -0,18 - (-0,79) = 0,61 \text{ В}.$$

Оскільки $E^{\circ}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{\circ}) > E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ})$, то на свинцевому електроді буде відбуватися відновлення, тобто він буде служити катодом, а на цинковому електроді буде відбуватися окиснення, тобто цей електрод буде анодом.

Приклад 3

Елемент складається з водневого електрода, зануреного в кров, і каломельного електрода, насиченого розчином КС1, потенціал якого дорівнює 0,25 В. Визначити рН і $[\text{H}^+]$ крові при 18 °С, якщо ЕРС елемента дорівнює 0,677 В.

Розв'язання:

ЕРС елемента дорівнює різниці електродних потенціалів катода і анода. В даному випадку це різниця потенціалів електрода порівняння і іон-селективного (скляного): $\text{ЕРС} = E_{\text{пор.}} - E(\text{H}^+)$; знаходимо $E(\text{H}^+) = E_{\text{пор.}} - \text{ЕРС} = 0,25 - 0,677 = -0,427 \text{ В}$.

Відомо, що потенціал водневого електрода залежить від концентрації протонів в розчині, а значить від рН: $E(\text{H}^+) = -0,059 \text{ рН}$, тоді $\text{рН} = -E(\text{H}^+) / 0,059 = 0,427 / 0,059 = 7,24 = -\lg [\text{H}^+]$, звідки:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{рН}} = 10^{-7,24} = 0,57 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Відповідь: рН = 7,24; концентрація катіонів гідрогену $[\text{H}^+] = 0,57 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$

Приклад 4

Наважку зразка (q) масою 0,2000 г, що містить калій, розчинили у воді і об'єм довели до 100 мл. Потім виміряли електродний потенціал калійселективного електрода в отриманому розчині, якій дорівнював 60 мВ. Вичислити масову частку (%) калію в зразку, якщо залежність потенціалу калійселективного електрода від концентрації стандартних розчинів K^+ наступна:

$\text{pC}(\text{K}^+)$, моль/л	1,0	2,0	3,0	4,0
E , мВ	100	46,0	- 7,0	- 60,0

Розв'язання:

По отриманим даним будується градувальний графік в координатах $E-pC(K^+)$. З графіку при потенціалі 60 мВ визначається $pC = 1,75$. Звідки $C_M = 1,78 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Розраховується масова частка калію в зразку по формулі: $\omega = \frac{C_M \cdot M \cdot V}{1000 \cdot q} = \frac{1,78 \cdot 10^{-2} \cdot 39 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot 0,2000} = 35 \%$.

Приклад 5

Визначити концентрацію NaCl в розчині (г/л), якщо при потенціометричному титруванні 20,0 мл цього розчину 0,2 моль/л розчином AgNO₃ отримали наступні результати:

V(AgNO ₃), мл	15	20	22	24	24,5	24,9	25	25,1	25,5
E, мВ	307	328	342	370	388	428	517	606	646

Розв'язання:

Будується графік потенціометричного титрування в координатах $E - V(AgNO_3)$. З графіку знаходиться еквівалентний об'єм титранту нітрату срібла, якій витрачено на титрування хлориду натрію: $V(AgNO_3) = 25,0$ мл. Із закону еквівалентів розраховується молярна концентрація еквіваленту хлориду натрію:

$$C(NaCl) = \frac{C(AgNO_3) \cdot V_{т.е.}}{V_{NaCl}} = \frac{0,2 \cdot 25}{20} = (0,25 \text{ моль/л})$$

Зробимо перерахунок на концентрацію в одиницях виміру (г/л):

$$C(NaCl) = C(NaCl) \cdot M_e = 0,25 \cdot 58,5 = 14,61 \text{ (г/л)}.$$

Приклад 6

Встановіть, в якій послідовності вірогідне відновлення на катоді при електролізі цих іонів, користуючись значеннями стандартних електродних потенціалів і перенапружень. Поясніть, коли можливе спільне відновлення металу і водню на катоді. Чим відрізняється послідовність електрохімічних реакцій на аноді від аналогічної послідовності на катоді? У розчині є присутніми наступні іони: Ag⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Br⁻.

Розв'язання:

Іон	Ag^+	Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	H^+
Окисно-відновна пара	Ag^+/Ag^0	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$
φ^0 , В	0,799	-0,744	-0,763	-0,136	0
η_K , В	0,18	0,41	0,03	0,01	0,18 (на Ag)

Розраховуємо значення катодних потенціалів в реальних умовах електролізу, під струмом по формулі: $\varphi^0 = \varphi^0 - \eta_K$.

Окисно-відновна пара	Ag^+/Ag^0	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$
φ_i , В	0,619	-1,154	-0,766	-0,146	-0,18 (на Ag)

Послідовність розряду іонів на катоді встановлюємо, виходячи з того, що на катоді відновлюються в першу чергу іони з найбільш позитивним електродним потенціалом відповідної електрохімічної системи.

φ_{iK} , В	0,619	-0,146	-0,18	-0,766	-1,154
Окисно-відновна пара	Ag^+/Ag^0	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0$	$2\text{H}^+/\text{H}_2^0$	$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0$	$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0$
Іон	Ag^+	Sn^{2+}	H^+	Zn^{2+}	Cr^{3+}

Звідси видно, що на катоді відновлюватимуться в першу чергу іони Ag^+ . При підвищеній щільності струму, у разі, якщо досягається граничний струм по іонах Ag^+ , може початися відновлення іонів Sn^{2+} , що використовують, зокрема, при електролітичному рафінуванні металів – можна окремо виділити срібло, потім олово. Відновлення водню в звичайних умовах спільно з металом – сріблом не відбувається, воно можливе лише при щільності струму, що набагато перевищує граничну по іонах Ag^+ .

Анодна поведінка даних іонів прямо протилежно катодної: на аноді в першу чергу протикають процеси окиснення в електрохімічних системах з найбільш негативним електродним потенціалом.

Приклад 7

На титрування 5,0 мл розчину тіосульфату при силі струму 4,0 мА витрачено 185,5 с. Знайдіть масу відтитрованого тіосульфату.

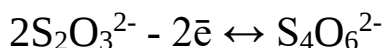
Розв'язання:

За формулою знаходимо кількість електрики, витраченої на титрування:

$$Q = I_{\text{ел}} t_{\text{ел}}$$

$$Q = 0,004 \cdot 185,5 = 0,740 \text{ Кл.}$$

Це означає, що в процесі титрування окислено $7,67 \cdot 10^{-5}$ моль еквівалентів. З рівняння півреакції:



бачимо, що молярна маса еквіваленту дорівнює

$$\frac{2 \cdot 158,1}{2} = 158,1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Отже, в аліквотній частині 5,0 мл аналізованого розчину містилось $7,67 \cdot 10^{-5} \cdot 158,1 = 0,0122 \text{ г Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Приклад 8

Наважку сплаву масою 0,3578 г розчинили і через отриманий розчин впродовж 10 хвилин пропускали струм силою 0,10 А, внаслідок чого на катоді повністю виділилася мідь. Визначити масову долю (%) міді в сплаві, якщо вихід по струму складав 90 %?

Розв'язання:

Відповідно до закону Фарадея

$$m(\text{Cu}) = \frac{I\tau M(\text{Cu})\eta}{Fn100}$$

де $m(\text{Cu})$ – маса міді, що виділилася, г; I – сила струму, А; τ – час електролізу, с; $M(\text{Cu})$ – молярна маса міді, г/моль; F – постійна Фарадея; n – число електронів, що беруть участь в електрохімічному процесі; η – вихід по струму, %.

Масова частка (%) міді в сплаві складає:

$$\omega = \frac{m(\text{Cu})}{g} \cdot 100 = \frac{0,0179}{0,3578} 100 = 5 \text{ \%}.$$

Приклад 9

Опір 5 %-ного розчину сульфату калію в комірці з електродами площею 2,54 см² і відстанню між ними 0,65 см дорівнює 5,61 Ом. Щільність розчину можна рахувати рівній одиниці. Визначити еквівалентну електропровідність цього розчину.

Розв'язання:

Визначаємо електропровідність розчину:

$$W = \frac{1}{R} = \frac{1}{5,61} = 0,178 \text{ Ом}^{-1}$$

Визначаємо питому електропровідність розчину:

$$\chi = W \frac{S}{L} = 0,178 \frac{0,65}{2,54} = 0,0458 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Розраховуємо число моль-еквівалентів сульфату калію в 1 см³ розчину, що досліджують:

$$n = \frac{5}{95 \cdot 87,13} = 6,039 \cdot 10^{-4} \text{ моль} - \text{екв.}$$

Розраховуємо еквівалентну електропровідність розчину:

$$\lambda = \frac{0,0458}{6,039 \cdot 10^{-4}} = 75,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль} - \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Приклад 10

Питома електропровідність 0,0109 М розчину амонію гідроксиду рівна 1,02·10⁻⁴ Ом⁻¹см⁻¹. Визначити константу дисоціації сполуки.

Розв'язання:

Визначаємо еквівалентну електропровідність розчину:

$$\lambda = \frac{1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 9,38 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{моль} - \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

За табличними даними рухомість іонів розраховуємо еквівалентну електропровідність при нескінченному розбавленні:

$$\lambda_{\infty} = 76 + 205 = 281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль} - \text{екв}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Розраховуємо ступінь дисоціації: $\alpha = 9,38/281 = 0,0334$ та константу дисоціації:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha} = \frac{(0,0334)^2 \cdot 0,0109}{1 - 0,0334} = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

Приклад 11

Визначити концентрацію заліза(II) в досліджуваному розчині (г/мл), якщо при амперометричному титруванні 10,0 мл цього розчину розчином KMnO_4 з титром по залізу(2+), якій дорівнює 0,0271 г/мл, отримали наступні результати:

$V(\text{KMnO}_4)$, мл	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
I_d , мкА	22,5	16,0	10,0	3,75	0,5	0,5	0,5

Розв'язання:

За даними амперометричного титрування будується графік в координатах: дифузійний струм окислення Fe^{2+} (I_d) від об'єму KMnO_4 ($V(\text{KMnO}_4)$), з якого визначається $V_{\text{т.е.}}(\text{KMnO}_4)$ в точці еквівалентності, якій дорівнює $V_{\text{т.е.}} = 0,8$ мл. Розраховується маса Fe^{2+} в розчині по формулі $m(\text{Fe}^{2+}) = T(\text{KMnO}_4/\text{Fe}^{2+}) \cdot V_{\text{т.е.}} = 0,0271 \cdot 0,8 = 0,0217$ г. Потім розраховується концентрація заліза(II) в досліджуваному розчині:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{0,0217}{10} = 0,00217 \frac{\text{г}}{\text{мл}}.$$

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО ЧАСТИНИ II

Тема «Методи розділення та концентрування»

1. Класифікація фізико-хімічних методів.
2. Чутливість, селективність, правильність і відтворюваність фізико-хімічних методів.
3. Методи визначення концентрації речовини в фізико-хімічних методах аналізу.
4. У чому сутність хроматографічного процесу?
5. Яке призначення рухомої і нерухомої фаз?
6. Які процеси відбуваються в колонці?
7. Як класифікують методи хроматографії по агрегатному стану фаз і за способом хроматографування?
8. У чому сутність методу іонообмінної хроматографії?
9. Які функціональні групи забезпечують обмінні властивості різних синтетичних іонообмінних смол? Які типи катіонітів і аніонітів Вам відомі?
10. Що таке «обмінна ємність» іоніту, в яких одиницях вимірюється?
11. Як ідентифікувати плями органічних сполук в методі ТШХ?
12. Як виконують кількісний аналіз в методі ТШХ?
13. Як визначають R_f в методі ПХ і ТШХ?
14. Від чого залежить величина R_f і які умови потрібно підтримувати постійними при проведенні експерименту?
15. Як виконується якісний аналіз за допомогою площинних варіантів хроматографії - ПХ і ТШХ?
16. Яка роль рухомої фази в газовій хроматографії?
17. Якими способами проба аналізованої суміші речовин вводиться в хроматографічну установку в газовій хроматографії?
18. Яке практичне значення має газова хроматографія?
19. Які рухомі і нерухомі фази застосовують в адсорбційній хроматографії?
20. Які хроматографічні параметри можна використовувати для ідентифікації компонентів суміші?

21. Яка роль рухомої фази в рідинній хроматографії?
22. Якими способами проба аналізованої суміші речовин вводиться в хроматографічну установку в рідинній хроматографії?
23. Що спільного і які принципові відмінності рідинної хроматографії від газової?
24. Який метод розділення і концентрації називається екстракцією?
25. Які умови повинні виконуватися для екстрагування речовини?
26. Які вимоги висуваються до екстрагенту і до сполуки, що екстрагують?
27. Які кількісні характеристики застосовують в екстракції?
28. Охарактеризуйте основні методи здійснення екстракції. Який метод застосовують для розділення складних сумішей?
29. Які типи екстрагентів використовуються в екстракції?
30. Чим відрізняються основні типи екстрагуючих сполук?
31. Які з перерахованих параметрів (концентрація, рН розчину, температура, присутність маскуючих речовин) впливають на значення коефіцієнта розділення?
32. Вкажіть відмінності між константою і коефіцієнтом розділення.
33. Від яких факторів залежить ступінь вилучення речовини?
34. Загальна характеристика методу сорбції. Які види сорбції застосовуються в аналізі?
35. Які сорбенти застосовуються в аналізі?
36. Охарактеризуйте вугілля як сорбенти. Які функціональні групи розташовані на їх поверхні?
37. Які типи неорганічних іонообмінників використовують в аналізі?
38. У чому особливість складу і будови цеолітів?
39. Наведіть ряди селективності для катіонів та аніонів.
40. Які типи синтетичних органічних іонообмінників Ви знаєте?
41. У чому перевага синтетичних органічних іонообмінників перед неорганічними?
42. Обґрунтуйте переваги хелатоутворюючих сорбентів перед іонообмінними.
43. Які види ізотерм Ви знаєте? Про що свідчить їх форма?

44. Які групи осадків ви знаєте?
45. Характеристика методу співосадження. Способи його здійснення.
46. Неорганічні та органічні колектори. Які вимоги пред'являються до колекторів?
47. Дайте характеристику явищу співосадження.
48. Які речовини використовуються в якості колекторів?
49. Охарактеризуйте процес адсорбції.
50. Які види співосадження можливі при утворенні осаду?
51. Сутність електрофорезу. Які варіанти електрофорезу розрізняють?
52. Області застосування електрофорезу.
53. На якому явищі заснований діаліз?
54. У якому випадку застосовують електродіаліз?
55. Як можна визначити молекулярну масу невідомої речовини за допомогою методу діалізу?
56. Які методи розділення і концентрації застосовуються в хімічному аналізі?

Тема: «Оптичні методи аналізу»

1. Класифікація оптичних методів аналізу.
2. Повний спектр електромагнітного випромінювання і його основні характеристики (довжина хвилі, частота, хвильове число, потік випромінювання, інтенсивність).
3. Інфрачервона, видима і ультрафіолетова області спектра.
4. Метод молекулярної спектроскопії: абсорбційна в УФ, видимій та ІЧ-областях, люмінесцентна, комбінаційного розсіювання. Особливості молекулярних спектрів.
5. Абсорбційна спектроскопія. Оптична щільність розчинів. Закон Бугера-Ламберта-Бера, відхилення від лінійності.
6. Фотометричні методи визначення неорганічних і органічних речовин.
7. Вибір оптимальних умов проведення фотометричних реакцій: рН, довжина хвилі, розмір кювети і ін.

8. Методи визначення концентрації речовин в фото- і спектрофотометрії.
9. Побудова градуювального графіка.
10. Апаратура (фотоелектроколориметри, спектрофотометри).
11. Люмінесцентний аналіз. Закони Вавилова, Стокса-Ломмеля, правило Льовшина.
12. Класифікація видів люмінесценції.
13. Гасіння люмінесценції: температурне, концентраційне, гасіння домішками.
14. Практичне застосування люмінесценції і порівняння зі спектрофотометричним методом.
15. Ідентифікація та визначення органічних речовин.
16. Особливості атомно-емісійного та атомно-абсорбційного методів аналізу. Області їх застосування. Можливості та недоліки, порівняння з іншими методами.
17. Джерела атомізації і збудження в атомно-емісійному і атомно-абсорбційному методах аналізу.
18. Кількісний зв'язок інтенсивності спектральних ліній з концентрацією речовин.
19. Фактори, що впливають на результати атомно-абсорбційного аналізу.
20. Приклади практичного застосування атомно-абсорбційного методу.

Тема: «Електрохімічні методи аналізу»

1. Загальна характеристика та класифікація електрохімічних методів.
2. Поясніть поняття: електрод, електродний процес, електрохімічна реакція.
3. Пряма потенціометрія та потенціометричне титрування. Рівняння Нернста.
4. Класифікація електродів, що застосовуються в потенціометрії.
1. Індикаторні електроди та електроди порівняння. Які будова і принцип дії скляного та хлоридсрібного електродів?

4. Що відрізняє металеві індикаторні електроди від мембранних?
5. Яким вимогам повинні задовольняти мембрани, що застосовуються для виготовлення іонселективних електродів?
5. Апаратура електрохімічних методів аналізу.
6. Криві титрування електрохімічних методів. Наведіть відповідні графічні залежності. Як знаходять точку еквівалентності за кривим титрування?
6. Дайте загальну характеристику, основних понять та законів, які лежать в основі наступних методів: кондуктометричний та кулонометричний методи аналізу, вольтамперометрія, полярографічний аналіз.
7. Представити графік залежності зміни струму від часу електролізу в методі прямої кулонометрії.
8. Пояснити сутність процесу електропровідності розчинів електролітів. Показати вплив концентрації розчинів сильних електролітів на електропровідність.
9. Пояснити сутність процесу високочастотного титрування.
10. Перерахувати переваги ВЧТ перед іншими методами титрування.
11. Параметри полярографічної хвилі, які використовуються для якісного аналізу.
12. Параметри полярографічної хвилі, які використовуються для кількісного аналізу.
13. Переваги та недоліки ртутного краплинного електрода. Електроди порівняння в полярографії.
14. Способи визначення концентрації речовин за допомогою електрохімічних методів.
15. Переваги та недоліки електрохімічних методів аналізу.
16. Приклади застосування електрохімічних методів аналізу у якісному та кількісному аналізі.

ПИТАННЯ ДО ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ

1. Теоретичні основи аналітичної хімії. Предмет і задачі аналітичної хімії. Аналітичні реакції та аналітичний ефект. Вимоги до аналітичних реакцій: нижча межа концентрацій що визначаються, вибірковість (селективність), специфічність, експресність, точність (правильність та відтворюваність).
2. Види аналізу: ізотопний, елементний, функціональний, структурний, молекулярний, фазовий. Класифікація методів аналізу: хімічні, фізико-хімічні, фізичні, мікро-, макро-, напівмікро- та ультрамікроаналіз.
3. Закон діючих мас та його використання до різних типів іонних рівноваг в аналітичній хімії. Рівноваги у гомогенних системах. Ступінь дисоціації (іонізації). Сильні та слабкі електроліти. Активність. Коефіцієнт активності. Іонна сила розчину.
4. Константа рівноваги хімічних реакцій: концентраційна, термодинамічна, умовна. Зв'язок між ними. Використання константи рівноваги для визначення напрямку та повноти перебігу реакції.
5. Протолітична теорія кислот і основ. Поняття: кислота, основа, супряжена пара. Амфоліти. Протолітичні рівноваги у воді. Буферні розчини і буферна ємність. Обчислення рН в розчинах сильних та слабких електролітів, кислотних та основних буферних розчинів.
6. Класифікація неводних розчинників: апротонні, протофільні, протогенні, амфіпротні
7. Гетерогенні процеси. Добуток розчинності. Фактори, які впливають на утворення осадів. Види осадів.
8. Окисно-відновні реакції в аналітичній хімії. Рівняння Нернста. Константа рівноваги окисно-відновної реакції.
9. Реакції комплексоутворення в аналітичній хімії. Класифікація комплексних сполук. Константи стійкості та нестійкості комплексних сполук. Внутрішньокмплесні сполуки. Органічні реагенти в аналітичній хімії.

10. Кількісний аналіз. Задачі і методи кількісного аналізу. Загальні положення гравіметричного аналізу. Умови осадження. Розрахунки в гравіметричному аналізі.
11. Титриметричний аналіз. Методи титриметричного аналізу. Способи титрування. Основні поняття титриметричного аналізу: робочий розчин (титрант), вихідні речовини тощо.
12. Сутність кислотно-основного методу титрування (методу нейтралізації). Кислотно-основні індикатори. Криві титрування методу нейтралізації. Вибір індикатору. Способи вираження концентрацій. Застосування кислотно-основного титрування для кількісного визначення хімічних речовин і лікарських засобів.
13. Окисно-відновне титрування. Класифікація методів. Вимоги до редокс-реакцій. Криві окисно-відновного титрування. Індикатори окисно-відновного титрування.
14. Перманганатометричне титрування. Йоди- та йодометричне титрування. Бромато- та бромометричне титрування. Нітритометричне титрування. Йодхлорметрія, дихроматометрія, цериметрія, іодатометрія.
15. Комплексонометричний метод титрування. Класифікація методів комплексонометричного титрування. Комплексонометричні індикатори. Застосування комплексонометрії для кількісного визначення лікарських засобів.
16. Осаджувальне титрування. Класифікація методів. Аргентометричне, тіоціанатометричне та меркурометричне титрування. Індикатори. Застосування методів у хімічному та фармацевтичному аналізі.
17. Методи розділення та концентрування, їх класифікація і метрологічні характеристики.
18. Класифікація хроматографічних методів за механізмом розділення, агрегатним станом фаз, технікою виконання експерименту. Галузь застосування та значення у фармації.
19. Іонообмінна хроматографія, теоретичні основи.
20. Сорбенти в іонообмінній хроматографії, вимоги до них.

21. Застосування методу іонообмінної хроматографії для розділення речовин і кількісних визначень компонентів сумішей.
22. Тонкошарова хроматографія. Сутність і можливості хроматографії в якісному та кількісному аналізі індивідуальних речовин і сумішей. Рідинна хроматографія. Застосування в аналізі.
23. Сорбція. Види сорбентів.
24. Осадження і співосадження. Застосування неорганічних і органічних реагентів для осадження.
25. Екстракція. Кількісні характеристики. Види і способи екстракції. Закон розподілу.
26. Фізико-хімічні методи аналізу, їх сутність та принципи.
27. Оптичні методи аналізу, їх класифікація.
28. Природа і властивості електромагнітного випромінювання. Спектральні характеристики: довжина хвилі, хвильове число.
29. Молекулярно-абсорбційна спектроскопія, сутність та основні поняття (пропускання, оптична густина, молярний та питомий показники поглинання).
30. Закони світлопоглинання: закон Бугера-Ламберта, закон Бера, об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера. Причини відхилення від основного закону поглинання світла.
31. Монохроматичне світло. Способи монохроматизації світла.
32. Фотометричні реакції, вимоги до них.
33. Колориметрія. Методи визначення концентрацій речовин. Їх сутність.
34. Фотоколориметрія. Метод стандарту; метод градуювального графіку; метод визначення за молярним і питомим коефіцієнтом поглинання; метод добавок.
35. Спектрофотометрія. Сутність методів, переваги та недоліки, застосування.
36. Кількісний фотометричний аналіз: умови фотометричного визначення (вибір фотометричної реакції, аналітичної довжини хвилі, кювети, концентрації розчину), визначення концентрації аналізованого розчину.

37. Диференційний фотометричний аналіз.
38. Екстракційно-фотометричний аналіз.
39. Фотометричне титрування.
40. Люмінесцентний аналіз. Сутність методу. Класифікація.
41. Флуориметрія. Закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавілова.
42. Рефрактометрія. Сутність методу та застосування в аналізі.
43. Поляриметрія. Сутність методу. Способи визначення концентрацій. Застосування в аналізі лікарських та косметичних засобів.
44. Нефелометрія та турбідиметрія. Теоретичні основи методів.
45. Атомно-емісійний спектральний аналіз. Сутність методу. Галузь застосування. Застосування в аналізі.
46. Атомно-абсорбційна спектрометрія. Сутність методу. Застосування в аналізі.
47. Інфрачервона спектроскопія. Сутність методу. Галузь застосування.
48. Теоретичні основи електрохімічних методів аналізу. Загальна характеристика електрохімічних методів. Класифікація.
49. Потенціометричний аналіз. Рівняння Нернста.
50. Пряма потенціометрія (іонометрія). Класифікація електродів, що застосовуються в потенціометрії. Способи визначення концентрації речовин методом іонометрії.
51. Потенціометричне титрування. Сутність. Можливості методу. Застосування в аналізі.
52. Криві потенціометричного титрування (інтегральна, диференціальна, за Граном). Приклади застосування потенціометричного титрування у кількісному аналізі.
53. Кондуктометричний аналіз. Принцип методу, основні поняття.
54. Пряма кондуктометрія. Використання в аналізі.
55. Кондуктометричне титрування. Сутність методу. Типи кривих кондуктометричного титрування.

56. Вольтамперометрія. Полярографічний аналіз. Принцип методу. Полярографічна хвиля, її характеристики. Фактори, які впливають на величину потенціалу півхвилі.
57. Кількісний полярографічний аналіз. Способи визначення концентрації речовин. Умови проведення полярографічного аналізу.
58. Амперометричне титрування. Криві амперометричного титрування.
59. Кулонометричні методи аналізу. Класифікація методів. Пряма кулонометрія. Сутність прямої кулонометрії при постійному потенціалі.
60. Кулонометричне титрування, умови проведення, індикація точки еквівалентності, застосування у хімічному та фармацевтичному аналізі.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Гузенко О. М., Рахлицька О. М. Теоретичні основи аналітичної хімії. Розрахунки хімічної рівноваги : навчально-методичний посібник для студентів II курсу факультету хімії та фармації спеціальності «102 Хімія» рівня вищої освіти першого (бакалаврського). Вид. 2-ге, доповнене. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2019. 112 с.
2. Топоров С. В., Хома Р. Є. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Ч. I. Електрохімічні методи аналізу : методичний посібник для самостійної роботи студентів хімічного факультету. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2016. 76 с.
3. Чеботарьов О. М., Топоров С. В. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Ч. II. Оптичні методи аналізу: методичний посібник для самостійної роботи студентів хімічного факультету Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2017. 92 с.
4. Зінчук В. К., Гута О. М. Хімічні методи якісного аналізу : навч. посібник. Львів : Вид. центр ЛНУ ім. Івана Франка, 2006. 152 с.
5. Зінчук В. К., Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Фізико-хімічні методи аналізу: навчальний посібник. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. 362 с.
6. Болотов В. В., Євтіфєєва О. А., Жукова Т. В. та ін. Аналітична хімія: навч. довідк. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / за ред. В. В. Болотова. Х.: НФаУ, 2012. 320 с.
7. Болотов В. В., Сич Ю. В., Свечникова О. М. та ін. Практикум з аналітичної хімії : навч. посібник для студ. вузів. Нац. фармацевт. ун-т. Харків : Золоті сторінки, 2003. 239 с.
8. Базель Я. Р., Воронич О. Г., Кормош Ж. О. Практичний курс з аналітичної хімії. Луцьк : Вежа, 2004. 256 с.
9. Сирова Г. О., Петюніна В. М., Лук'янова Л. В., Тішакова Т. С., Савельєва О. В. Аналітична хімія (якісний аналіз) : навчальний посібник. Харків, 2019. 131 с.

10. Федущак Н. К., Бідніченко Ю. І., Крамаренко С. Ю. та ін. Аналітична хімія: підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» ВНЗ. Вінниця: Нова Книга, 2012. 640 с.
11. Тимошук О. С., Тимошук С. В., Врублевська Т. Я., Пацай І. О. Основи електроаналітичної хімії : навчальний посібник. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2018. 438 с.
12. Левицька Г. Д., Дубенська Л. О. Електрохімічні методи аналізу: навчальний посібник. Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2011. 273 с.
13. Юрченко О. І., Бугаєвський О. А., Дрозд А. В., Мельник В. В., Холін Ю. В. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний та кількісний аналіз: навчальний посібник. Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. 344 с.
14. Луцевич Д. Д., Мороз А. С., Грибальська О. В., Огурцов В. В. Аналітична хімія. Київ : Медицина, 2009. 416 с.
15. Гождзінський С. М., Зайцев В. М., Калібабчук В. О., Рудковська Л. М. Основи аналітичної хімії. К. : Высшая школа, 2002. 141 с.
16. Державна Фармакопея України: в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». 2-е вид. Х.: Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2015. Т. 1. 1128 с.
17. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». 2-е вид. Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. Т. 2. 724 с.
18. Державна Фармакопея України : в 3 т. / ДП «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів». 2-е вид. Х. : Державне підприємство «Український науковий фармакопейний центр якості лікарських засобів», 2014. Т. 3. 732 с.

Навчальне видання

Щербакова Тетяна Михайлівна
Гузенко Олена Михайлівна
Рахлицька Олена Михайлівна
Снігур Денис Васильович

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ
ЯКІСНИЙ ТА КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

для студентів II курсу факультету хімії та фармації
спеціальності 226 «Фармація, промислова фармація»

В авторській редакції

Підп. до друку 29.12.2022. Формат 60x84/16.
Ум.-друк. арк. 17.95. Наклад 23 пр.
Зам. № 2546.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua