

Кафедра медичної та загальної хімії



Аналітична хімія

Аналітична хімія та хімічний аналіз. Основні принципи та поняття аналітичної хімії. Закон діючих мас та його застосування до різних типів йонних рівноваг в аналітичній хімії. Використання закону діючих мас до рівноваг у гетерогенних системах та його значення в аналітичній хімії

Предмет та завдання аналітичної хімії

Аналітична хімія

- це наука про принципи, методи та засоби визначення хімічного складу і структури речовин
- це наукова дисципліна, яка розвиває і застосовує методи, прилади та загальні підходи для отримання інформації про склад та природу речовини у просторі і часі (визначення, прийняте Федерацією європейських хімічних товариств у 1993 році)

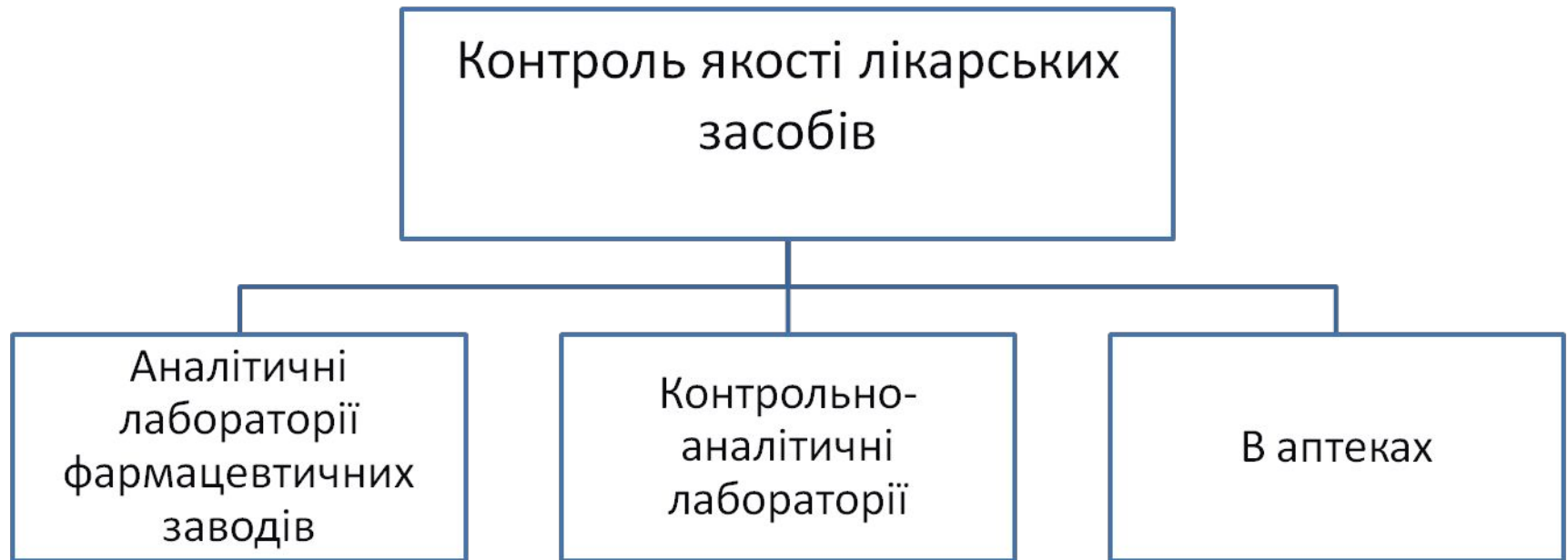
Завдання аналітичної хімії:

- Створення та удосконалення методів аналізу
- Визначення меж їх застосування
- Оцінка метрологічних та інших характеристик
- Розробка методик аналізу конкретних об'єктів

Аналітична служба -

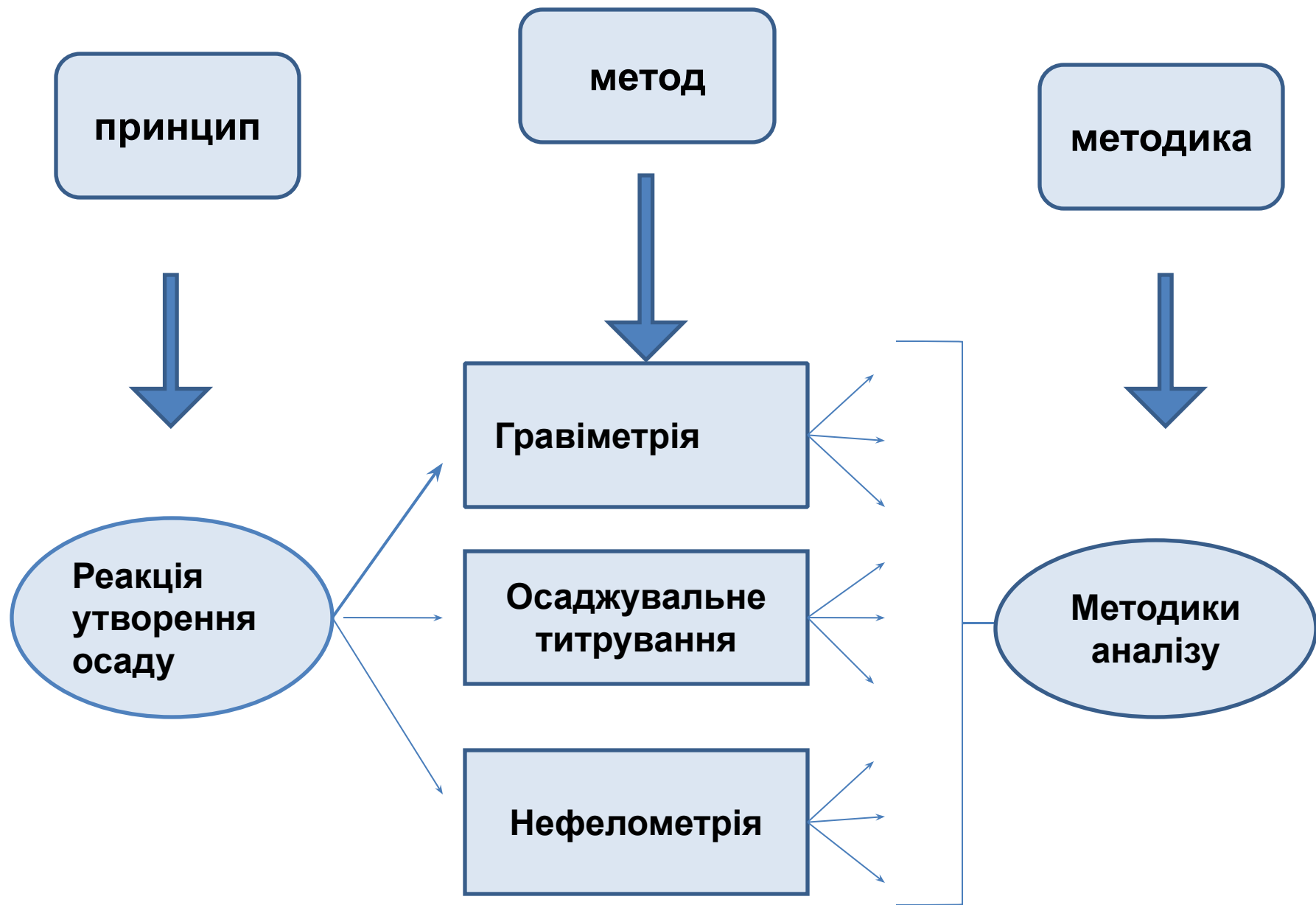
система, яка забезпечує конкретний аналіз певного об'єкту з застосуванням методів аналітичної хімії

Фармацевтична аналітична служба

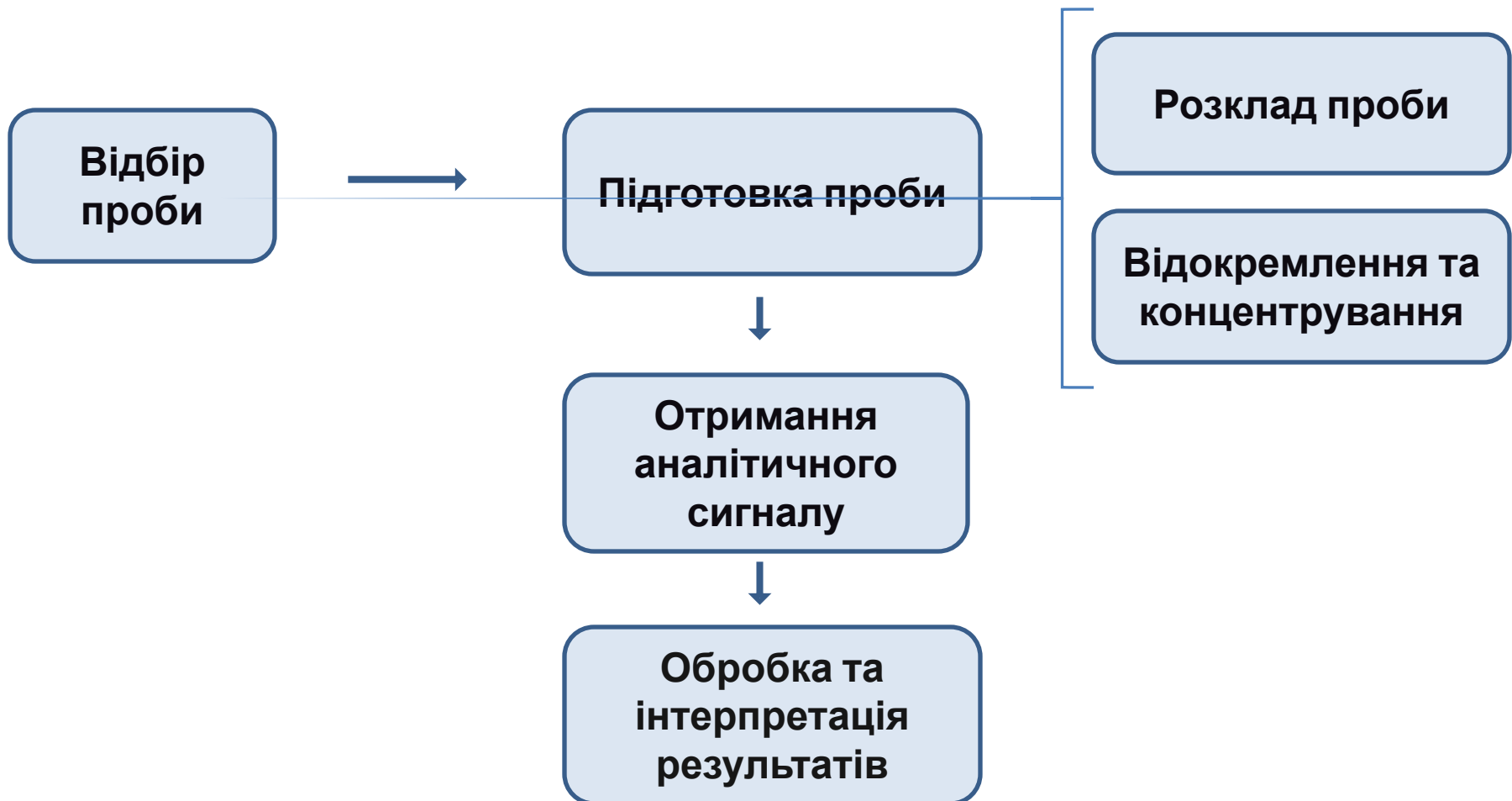


Принцип, метод та методика аналізу

Аналіз	• сукупність дій, метою яких є отримання інформації про хімічний склад об'єкту
Принцип	• явище, яке використовується для отримання аналітичної інформації
Метод	• короткий опис принципів, що складають основу аналізу речовини (визначуваний компонент та об'єкт не вказують)
Методика	• це чіткий і докладний опис того, як необхідно виконувати аналіз, застосовуючи певний метод для вирішення конкретної аналітичної задачі

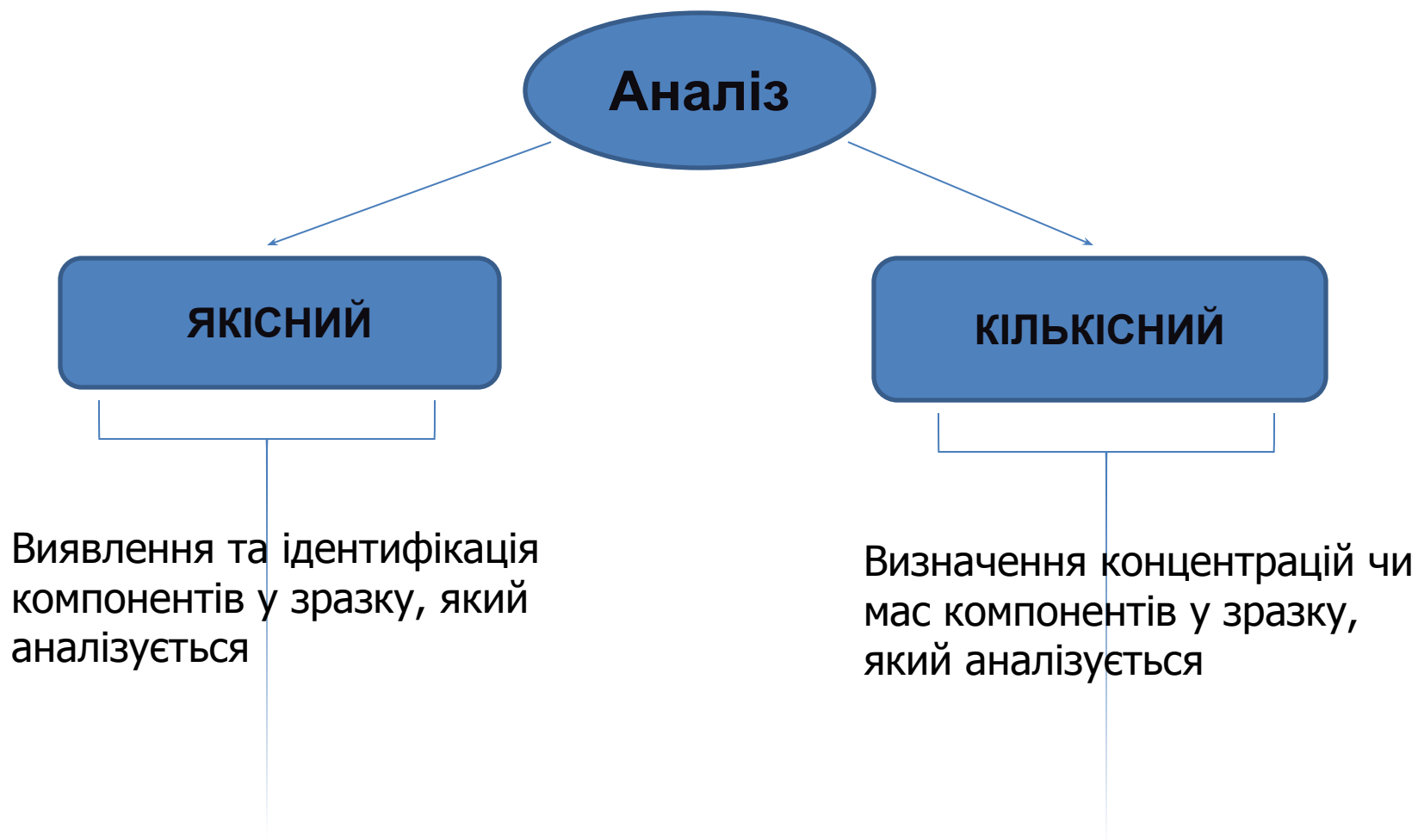


Етапи методики аналізу



Види аналізу

За метою розрізняють:



Види аналізу

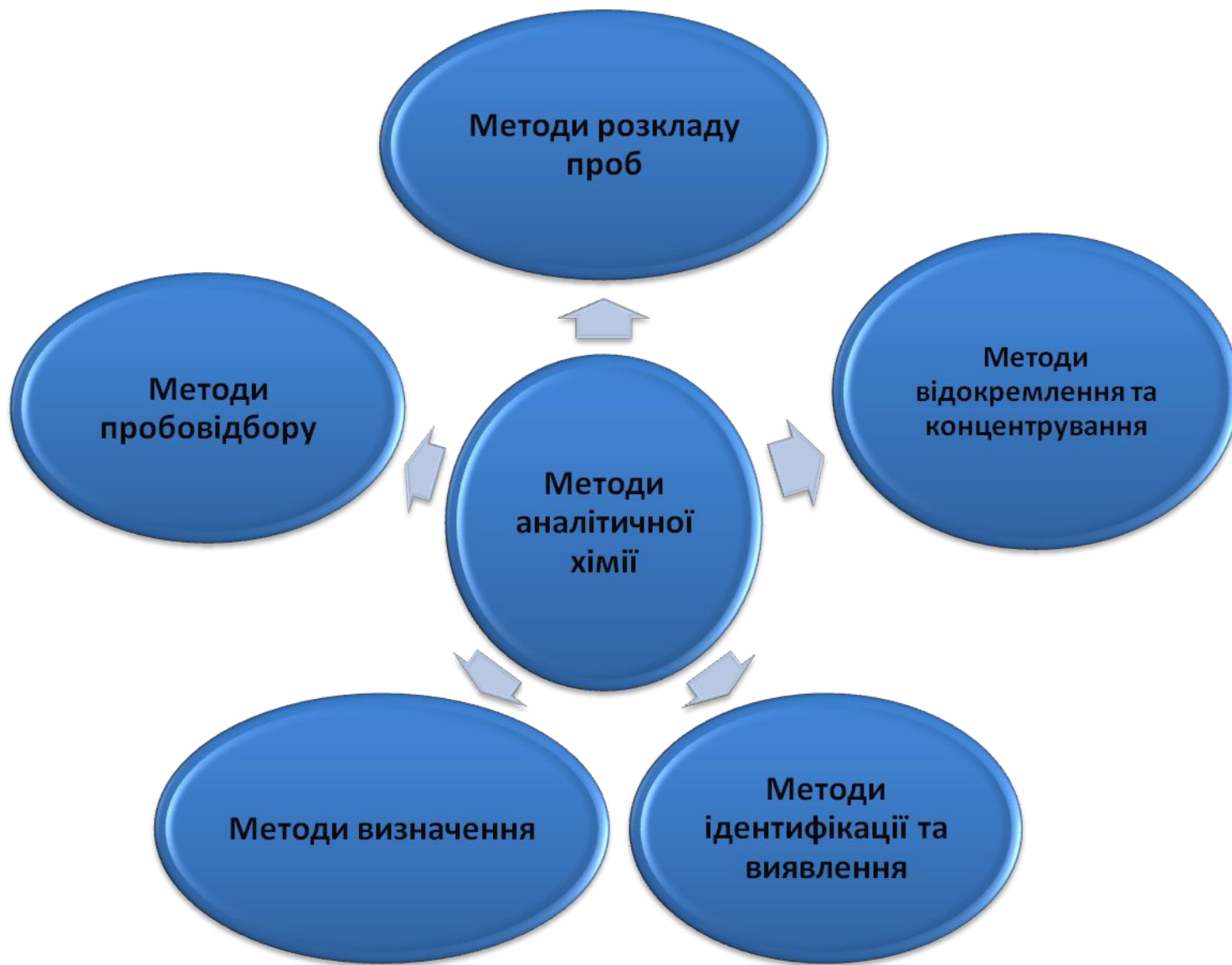
За компонентами:

- Ізотопний
- Елементний
- Функціональний
- Молекулярний
- Фазовий

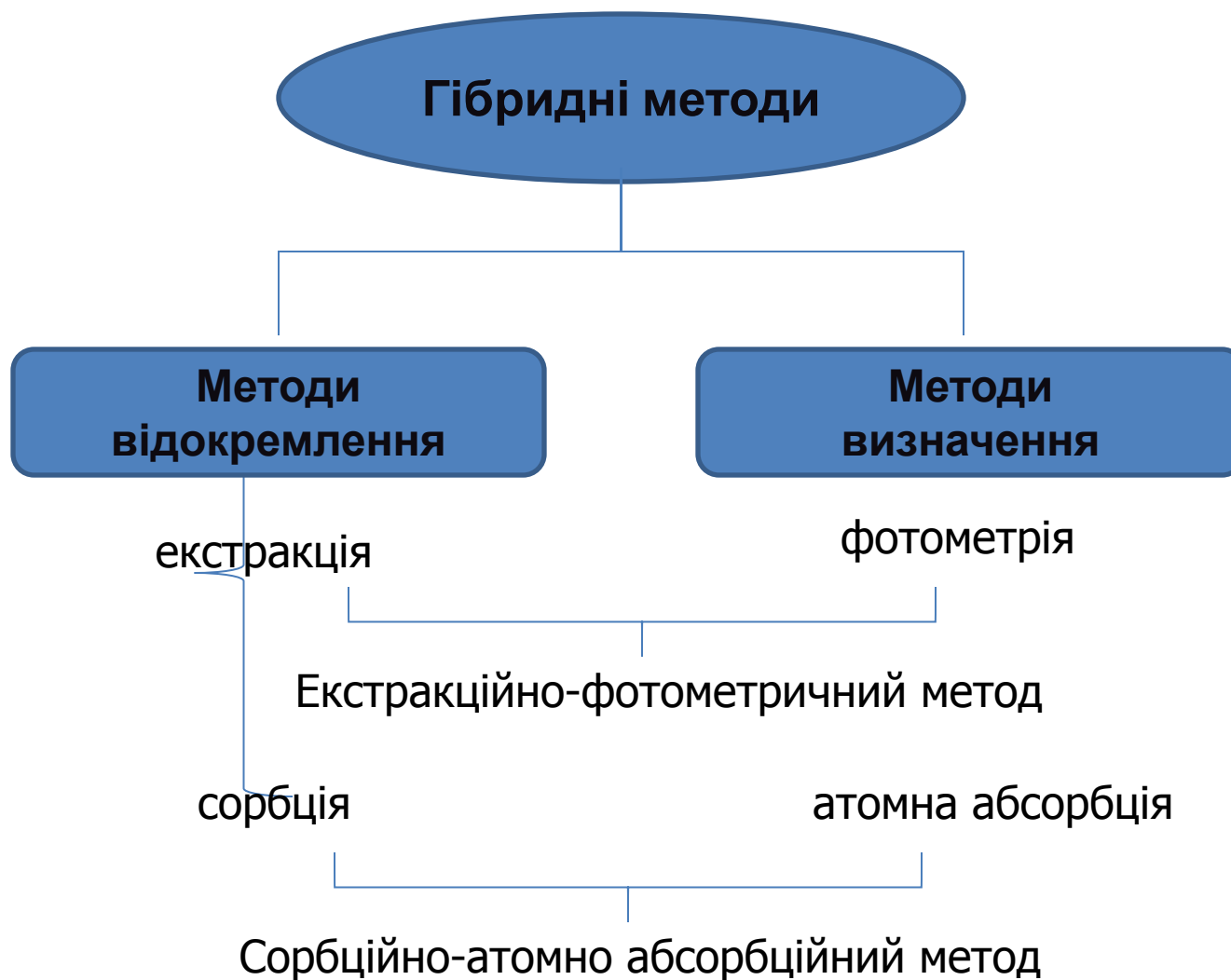
За масою чи об'ємом проби, що аналізують:

- Макроаналіз ($>0,1\text{г} / 10^{-10^3}\text{мл}$)
- Напівмікроаналіз ($0,01-0.1\text{ г} / 10^{-1} - 10\text{ мл}$)
- Мікроаналіз ($<0.01\text{г} / 10^{-2} -1\text{ мл}$)
- Субмікроаналіз ($10^{-4} - 10^{-3}\text{ г} / < 10^{-2}\text{ мл}$)
- Ультрамідкроаналіз ($< 10^{-3}\text{ г} / < 10^{-3}\text{ мл}$)

Методи аналітичної хімії



Методи аналітичної хімії



Методи визначення

хімічні



Гравіметрія,
титриметрія та інш

Хімічні реакції



фізичні



Спектральний аналіз, рефрак-
тометрія, кондуктометрія та інш.

Фізичні властивості визначуваного
компоненту, які змінюються зі
зміною вмісту компоненту у зразку

біологічні



Живі організми –
індикатори

Фізико-хімічні

Спектрофотометрія,
кулонометрія та інш.

За допомогою спеціальних приладів
досліджують зміну фізичних властивостей
речовини в процесі протікання хімічної реакції

«аналітичні властивості речовин» - певні хімічні властивості, або фізичні властивості, або фізико-хімічні властивості, що використовуються в аналітичній хімії.

- іони Fe^{3+} проявляють хімічну властивість — утворюють синій осад у результаті реакції з $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
- іони натрію мають фізичну властивість забарвлювати полум'я газового пальника у жовтий колір.

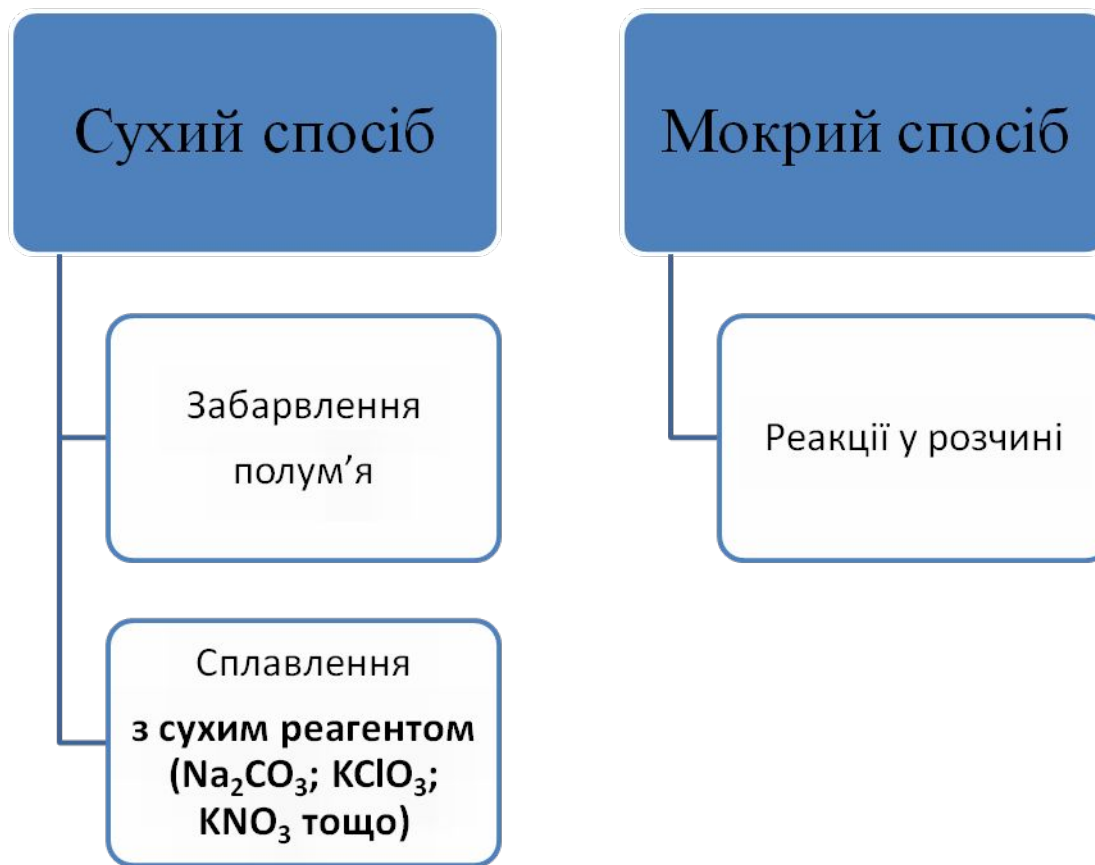
Характерні аналітичні ознаки (*аналітичний ефект*)— колір, запах, кут обертання площини поляризації світла, радіоактивність, здібність до взаємодії з електромагнітним випромінюванням і др.

Аналітична реакція – це хімічне перетворення аналізованої речовини при дії аналітичного реагенту з утворенням продуктів з помітними аналітичними ознаками.

Найчастіше використовують реакції:

- **Утворення забарвлених сполук**
- **Виділення або розчинення осадів**
- **Виділення газів**
- **Утворення кристалів характерної форми**
- **Фарбування полум'я газового пальника**
- **Утворення сполук, які люминесціюють у розчинах**

СПОСОБИ ВИКОНАННЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ



Забарвлення полум'я газового пальника сполуками деяких елементів

<i>Елемент</i>	<i>Колір полум'я</i>	<i>Елемент</i>	<i>Колір полум'я</i>
Літій	карміново-червоний	Індій	синьо-фіолетовий
Натрій	жовтий	Талій	смарагдово-зелений
Калій	фіолетовий	Плюмбум (Свинець)	блідо-синій
Рубідій	рожево-фіолетовий	Арсен (Миш'як)	блідо-синій
Цезій	рожево-фіолетовий	Стибій (Сурма)	блідо-синій
Кальцій	цеглисто-червоний	Селен	блідо-синій
Стронцій	карміново-червоний	Телур	смарагдово-зелений
Барій	жовто-зелений	Купрум (Мідь)	зелений, голубий
Бор	зелений	Молібден	жовто-зелений

Групові реакції та характерні реакції. Специфічні та неспецифічні (селективні) реакції.

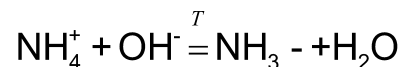
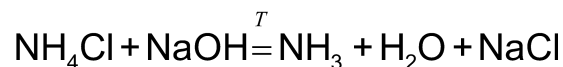
Групові -аналітичні реакції певного реактиву з декількома катіонами.

Приклад: для катіонів Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} - реакція з сірчаною кислотою (білі осад CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 .)

Характерні реакції - визначення наявності певного іона в досліджуваному розчині. Характерні реакції поділяють на специфічні реакції та селективні реакції.

“**Специфічність** (*specificity*) — здатність однозначно оцінювати аналізовану речовину в присутності інших компонентів, які можуть бути присутніми у зразку. Це можуть бути домішки, продукти розкладу, допоміжні речовини і т.п”. ДФУ

Приклад специфічної реакції



Селективною називають реакцію, для проведення якої потрібно спочатку видалити з розчину певні іони, які заважають проведенню потрібної якісної реакції.

Чутливість аналітичних реакцій:

- **межа визначення,**
- **граничне розведення,**
- **відкриваний мінімум** (мінімум, що відкривається),

Межа визначення — найменший вміст компонента, при якому даною методикою можна визначити присутність визначуваного компонента з довірчою імовірністю 0,9 (позначається $C_{\min 0,9}$). Приклад: $C_{\min 0,9} = 0,01 \text{ мкг}$

Граничне розведення (h)
$$h = \frac{1}{V(p - ну)}$$

де $V(p - ну)$ — об'єм максимально розведеного розчину (у мл), що містить 1г визначуваної речовини або визначуваних іонів.

Наприклад, для реакції на іони заліза за допомогою роданіду амонію (NH_4SCN) граничне розведення 1:10000.

Відкриваний мінімум — найменша маса іонів, які можна виявити за допомогою певної аналітичної реакції в мінімальному об'ємі дуже розведеного розчину. Виражають його в мікрограмах ($1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$). Іноді **мкг** позначають грецько літерою γ (гамма).

Реакції і процеси, які використовують в аналізі

Аналітичні реакції



вимоги до них :

- проходити *при кімнатній температурі і атмосферному тиску*;
- протікати з великою швидкістю (за декілька секунд або, в крайньому випадку, за декілька хвилин);
- при сталій рівновазі ступінь перетворення реагуючих речовин повинен бути достатньо високим. Бажано з 100%- виходом продуктів (Y);
- реакція повинна відповідати певному стехіометричному рівнянню

Реакції і процеси, які використовують в аналізі

В хімічних методах аналізу переважно застосовують реакції трьох типів:

- *кисотно-основні*
 - *окисно-відновні*
 - *реакції комплексоутворення.*
-
- **Як правило, аналітичні реакції проводять у розчинах.
(вода, спирти, карбонові кислоти, кетони тощо.)**
 - **Всі аналітичні реакції в тій чи іншій мірі оборотні. Щоб рівновагу реакції змістити у бік утворення продуктів, треба вибирати відповідні реагенти.**

Систематичний та дробний аналіз

Систематичним аналізом називають аналіз досліджуваної суміші іонів невизначеного складу шляхом розділення їх за певною системою на декілька аналітичних груп.

Дробний аналіз використовують для виявлення потрібних іонів у присутності решти іонів. Найбільш придатними для цього є специфічні реакції

ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КЛАСИФІКАЦІЮ КАТІОНІВ

КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ЗА СУЛЬФІДНИМ МЕТОДОМ

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Немає	Li^+ ; Na^+ ; K^+ ; NH_4^+
2	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Карбонати не розчин. у воді	(Mg^{2+}) ; Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+}
3	$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Сульфід не розчин. у воді, аміаку, розчиняються в HCl .	Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Mn^{2+} ; Zn^{2+}
4	$\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$. Сульфід не розчин. в HCl .	Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Bi^{3+} ; Hg^{2+} ; As^{3+} ; As^{5+} ; Sb^{3+} ; Sb^{5+} ; Sn^{2+} ; Sn^{4+}
5	HCl . Хлориди не розчин. у воді та кислотах	Ag^+ ; Pb^{2+} ; Hg_2^{2+}

ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КЛАСИФІКАЦІЮ КАТІОНІВ

КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ЗА АМІАЧНО-ФОСФАТНИМ МЕТОДОМ

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Немає	Na^+ ; K^+ ; NH_4^+
2	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$. Фосфати не розчин. у воді та аміаку	Mg^{2+} ; Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+} ; Mn^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Bi^{3+} ; Li^+
3	Na_2HPO_4 . Фосфати розчиняються в аміаку з утворенням аміакатів	Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Hg^{2+} ; Co^{2+} ; Ni^{2+} ; Zn^{2+}
4	HNO_3 . Окислюються до вищих ступенів окислення	As^{3+} ; As^{5+} ; Sb^{3+} ; Sb^{5+} ; Sn^{2+} ; Sn^{4+}
5	HCl . Хлориди не розчиняються у воді та кислотах	Ag^+ ; Pb^{2+} ; Hg_2^{2+}

ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КЛАСИФІКАЦІЮ КАТІОНІВ

КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ЗА КИСЛОТНО-ОСНОВНИМ МЕТОДОМ

№ групи	Груповий реагент	Катіони
1	Немає. Хлориди, сульфати та гідроксиди розчинні у воді	Na^+ ; K^+ ; NH_4^+
2	HCl . Хлориди не розчиняються у воді та кислотах.	Ag^+ ; Pb^{2+} ; Hg_2^{2+}
3	H_2SO_4 . Сульфати не розчиняються у воді, кислотах і лугах.	Ca^{2+} ; Sr^{2+} ; Ba^{2+}
4	NaOH (надлишок). Гідроксиди не розчиняються у воді, <i>розчиняються</i> і в кислотах, і <i>в лугах</i> .	Zn^{2+} ; Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Sn^{2+} ; Sn(IV) ; As(III) ; As(V)
5	NaOH . Гідроксиди <i>не розчиняються</i> у воді, в аміаку і <i>в лугах</i> .	Mn^{2+} ; Mg^{2+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Bi^{3+} ; Sb(III) ; Sb(V)
6	NH_3 . Гідроксиди не розчиняються у воді, у надлишку лугу, розчиняються в аміаку, утворюють аміакати.	Cu^{2+} ; Cd^{2+} ; Ni^{2+} ; Co^{2+} ; Hg^{2+}

Схема систематического анализа

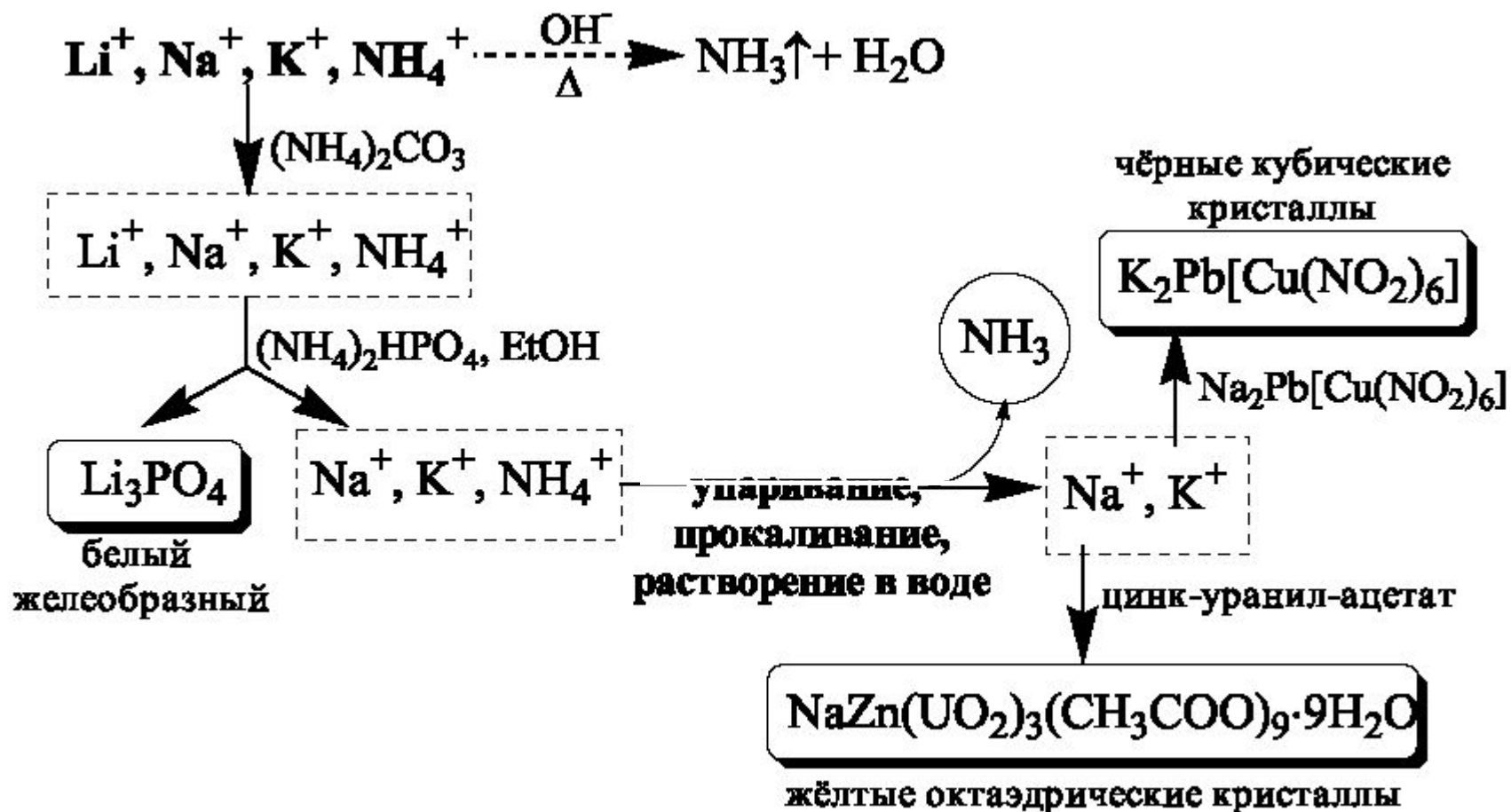


Схема систематического анализа

Схема систематического анализа:

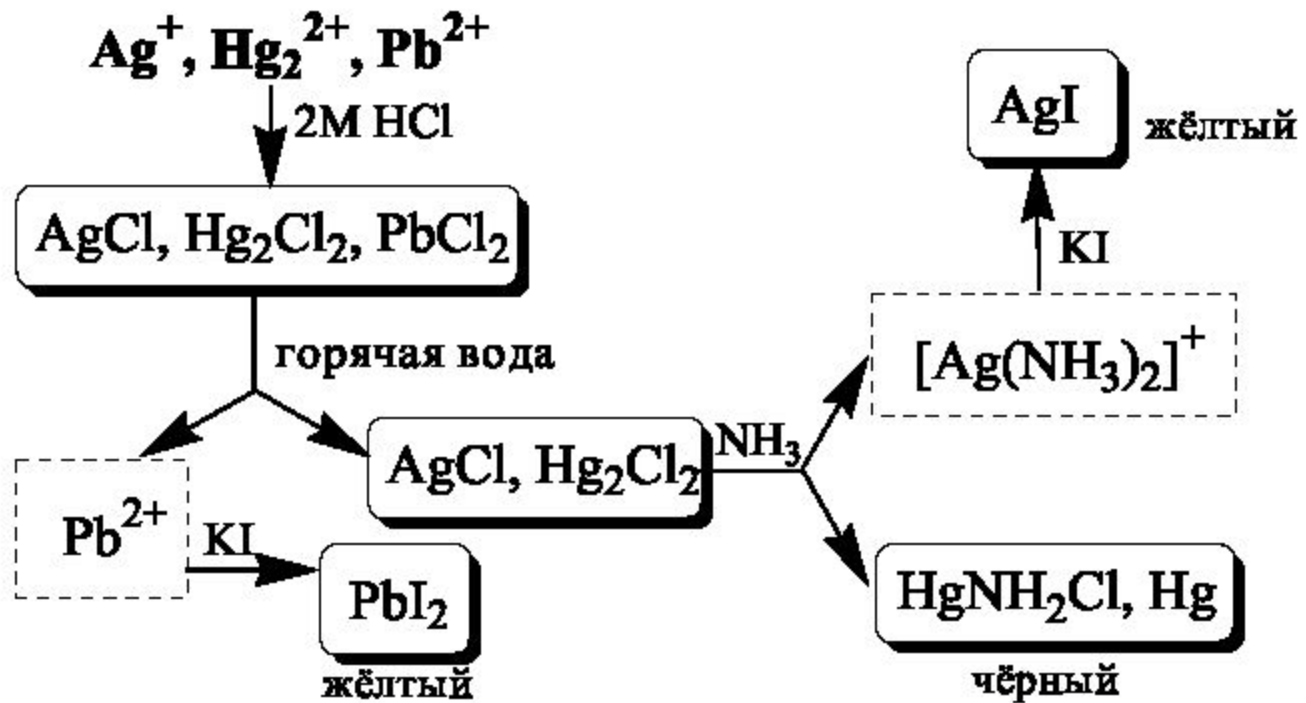


Схема систематического анализа

Схема систематического анализа:

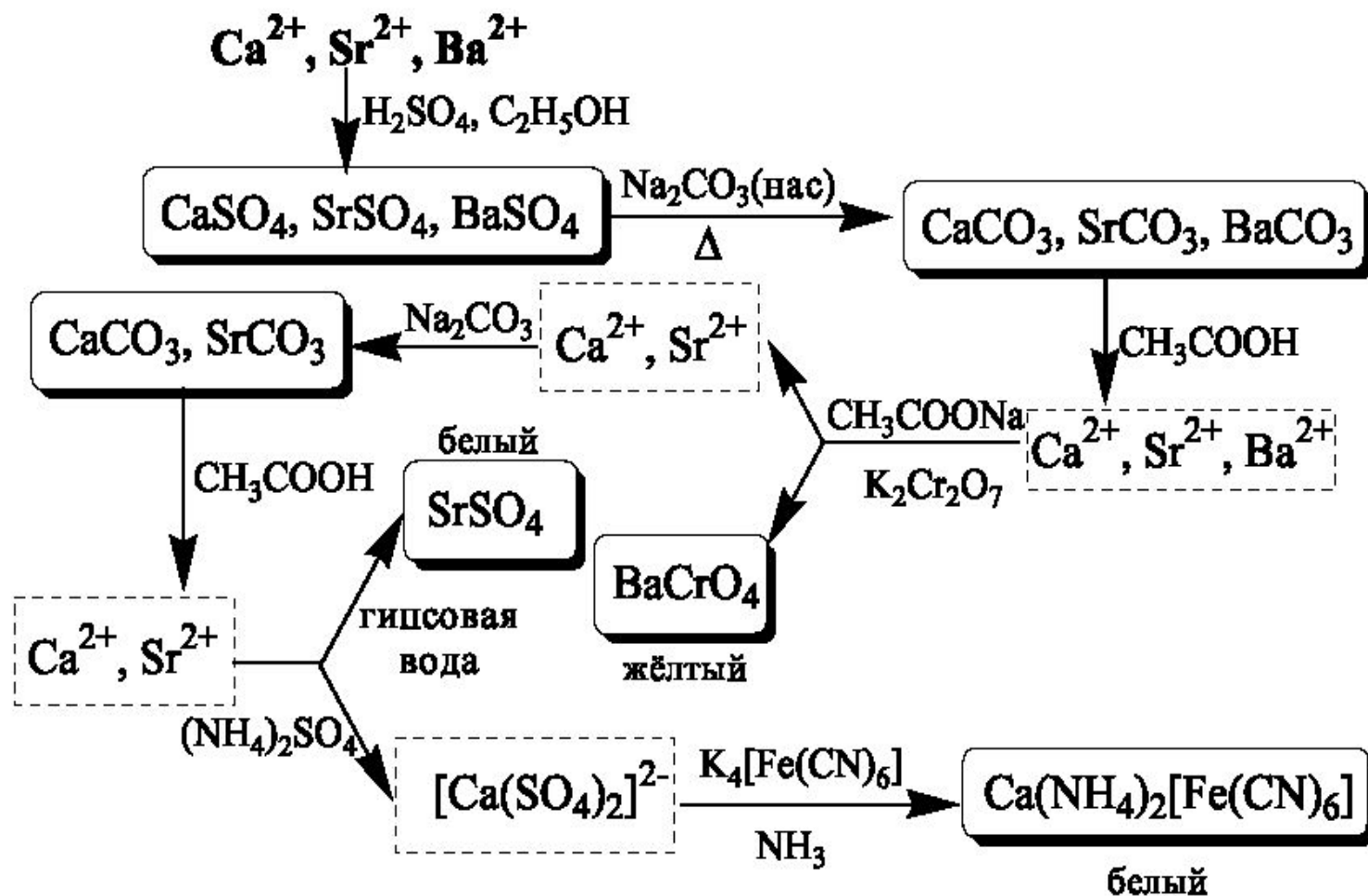


Схема систематического анализа

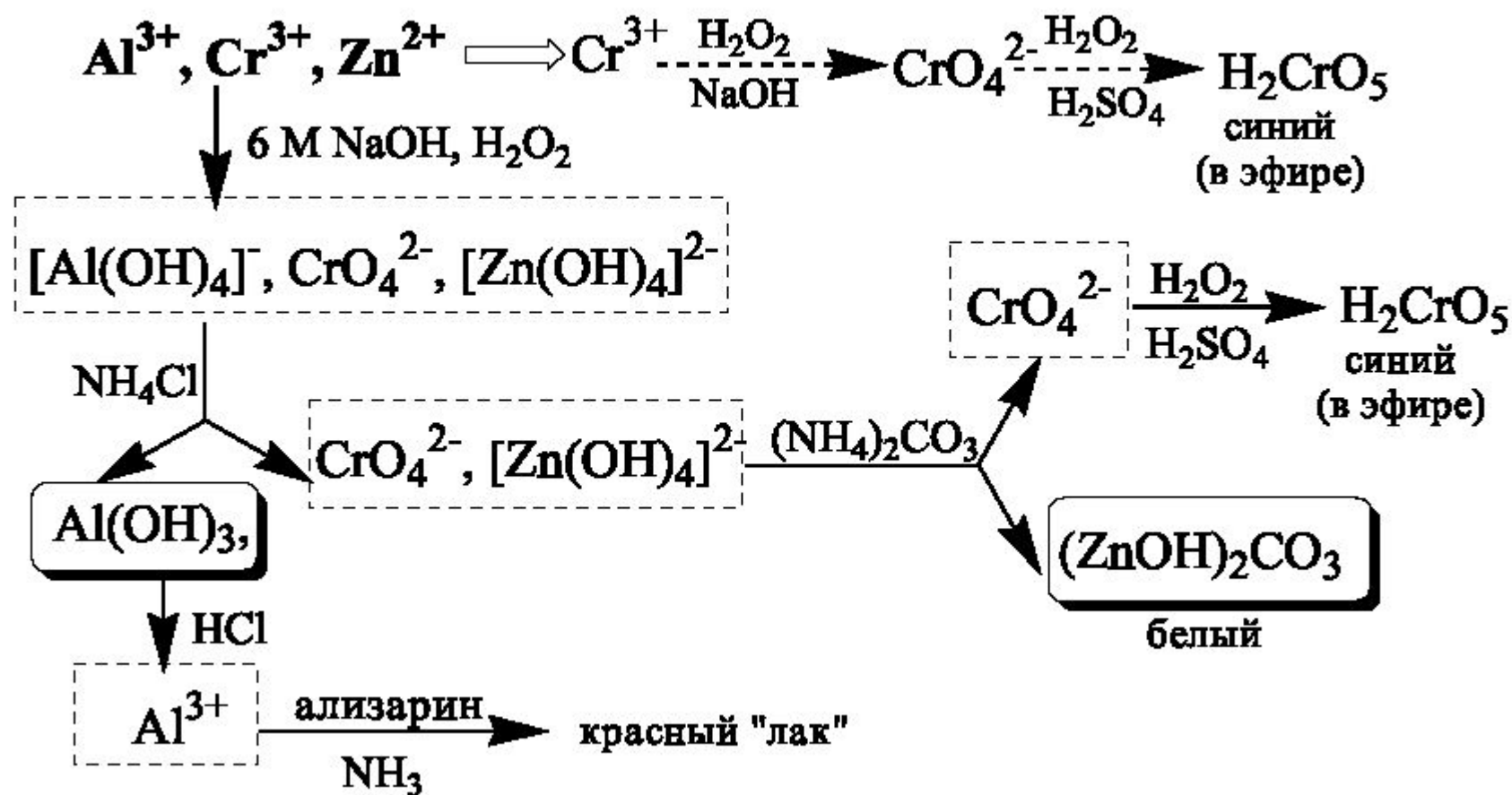


Схема систематического анализа

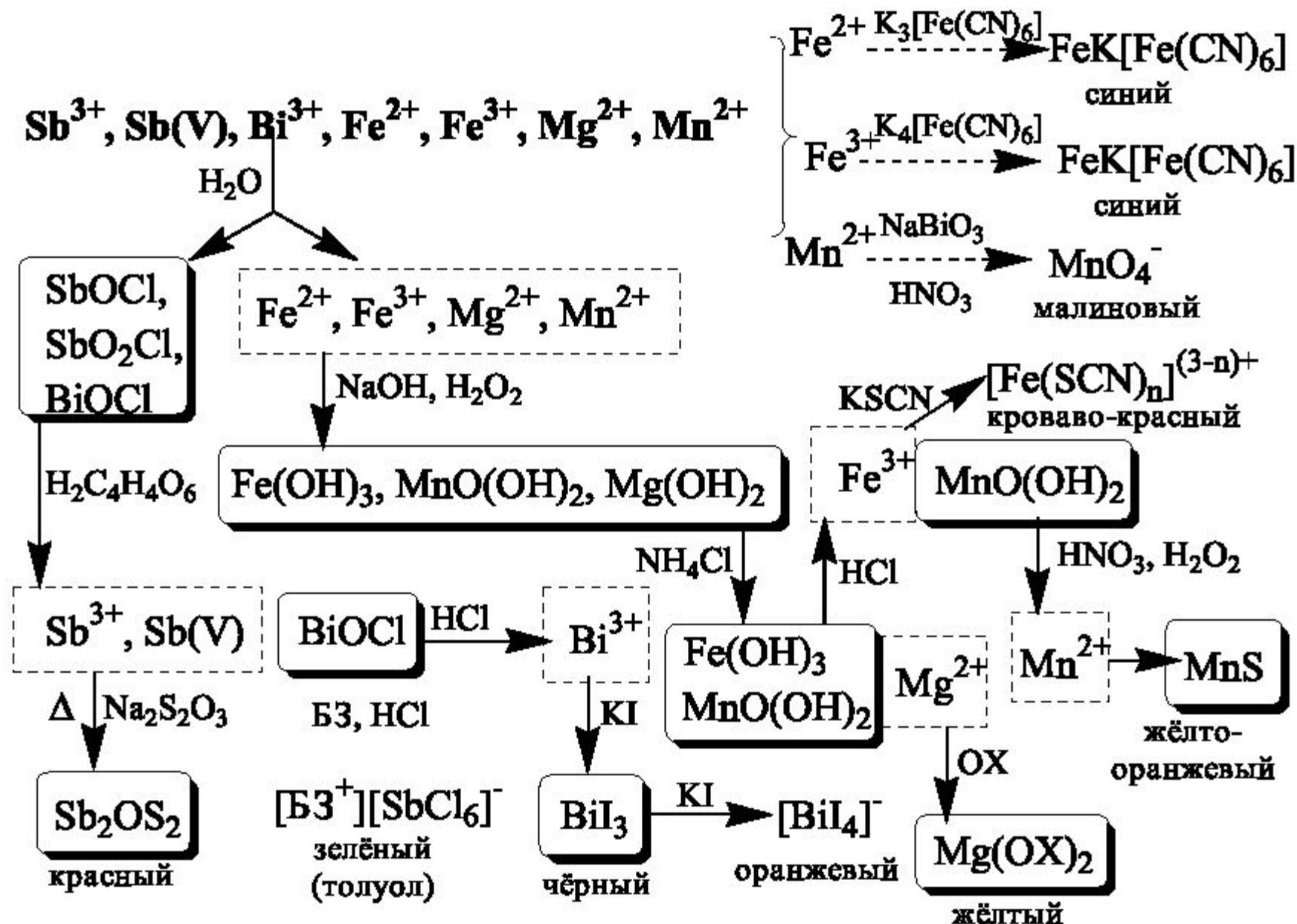
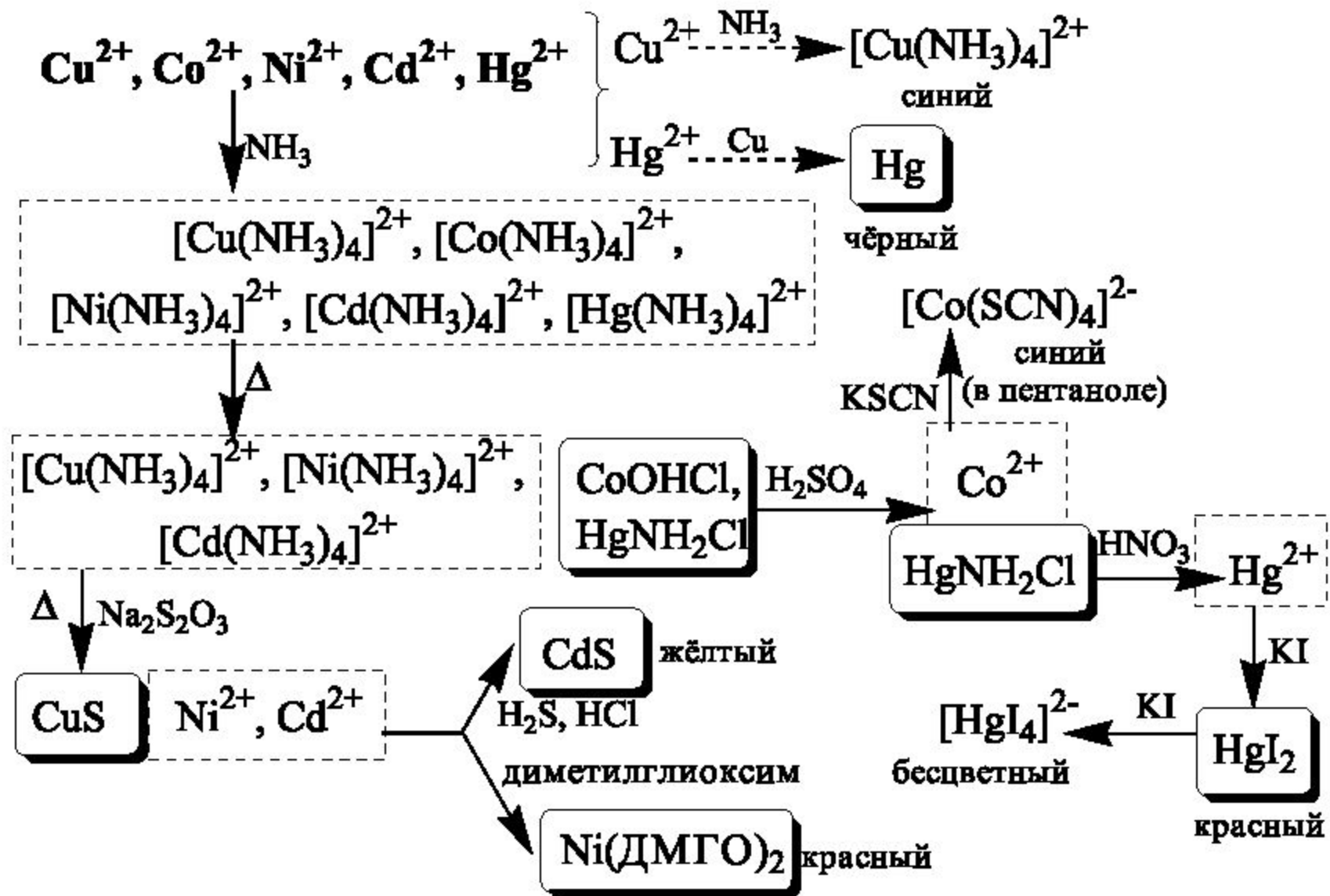


Схема систематического анализа



Класифікація аніонів

1. За окисно-відновними властивостями

- аніони-окисники, що проявляють окислювальні властивості, (у них елемент має вищий ступінь окислення: CrO_4^{2-} , ClO_4^- , NO_3^- тощо);
- аніони-відновники, що проявляють відновні властивості, (вони найчастіше містять хімічний елемент з мінімальним ступенем окислення : Cl^- , Br^- , S^{2-});
- нейтральні аніони не виявляють ні окисних, ні відновних властивостей, наприклад CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} . Але іони SO_4^{2-} у складі концентрованої сірчаної кислоти можуть проявляти властивості окисника.

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

Класифікація аніонів

2. За здатністю утворювати не розчинні у воді солі барію та срібла :

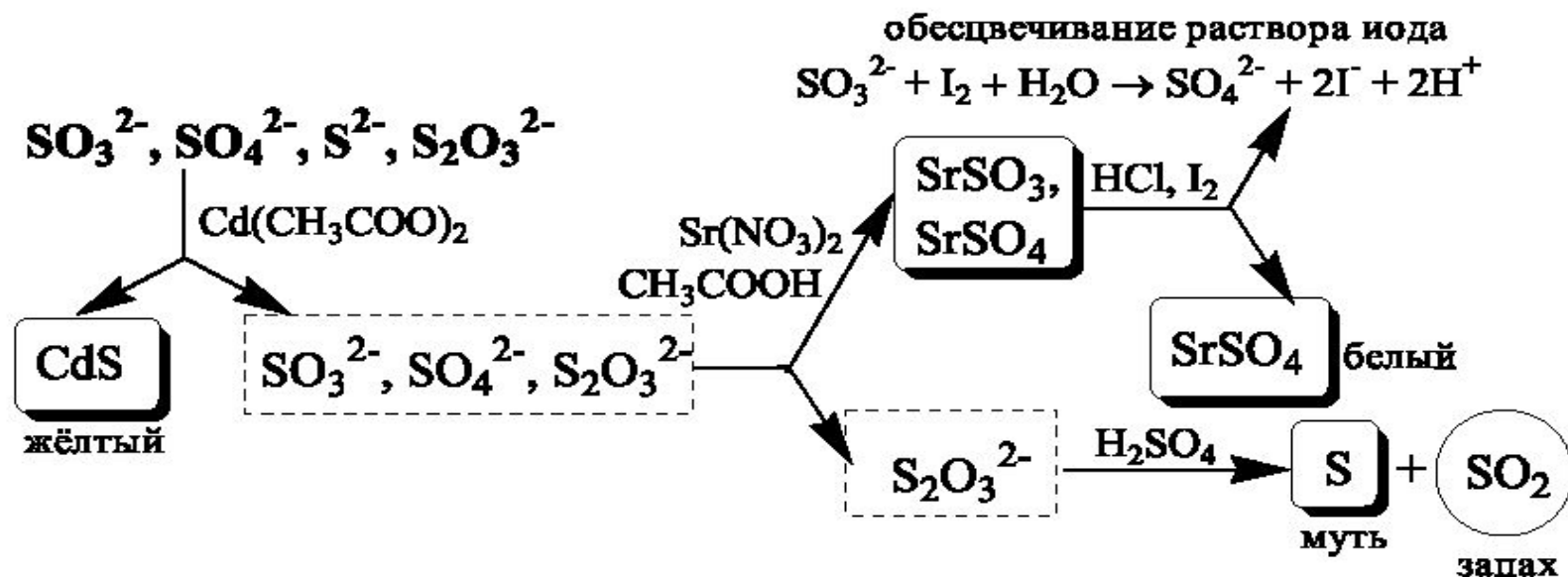
Перша група аніонів – солі барію цих аніонів у воді не розчиняються: SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, IO_4^- , IO_3^- , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , F^- , CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, а також деякі аніони органічних кислот: тартрат-аніони $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$, цитрат-аніони $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

Друга група аніонів – солі срібла не розчиняються у воді й азотній кислоті: Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ (бензоат-аніон). Аніони першої групи також дають осаді срібних солей, але ці осаді розчинні в азотній кислоті, тому в присутності HNO_3 осадження аніонів першої групи не відбувається.

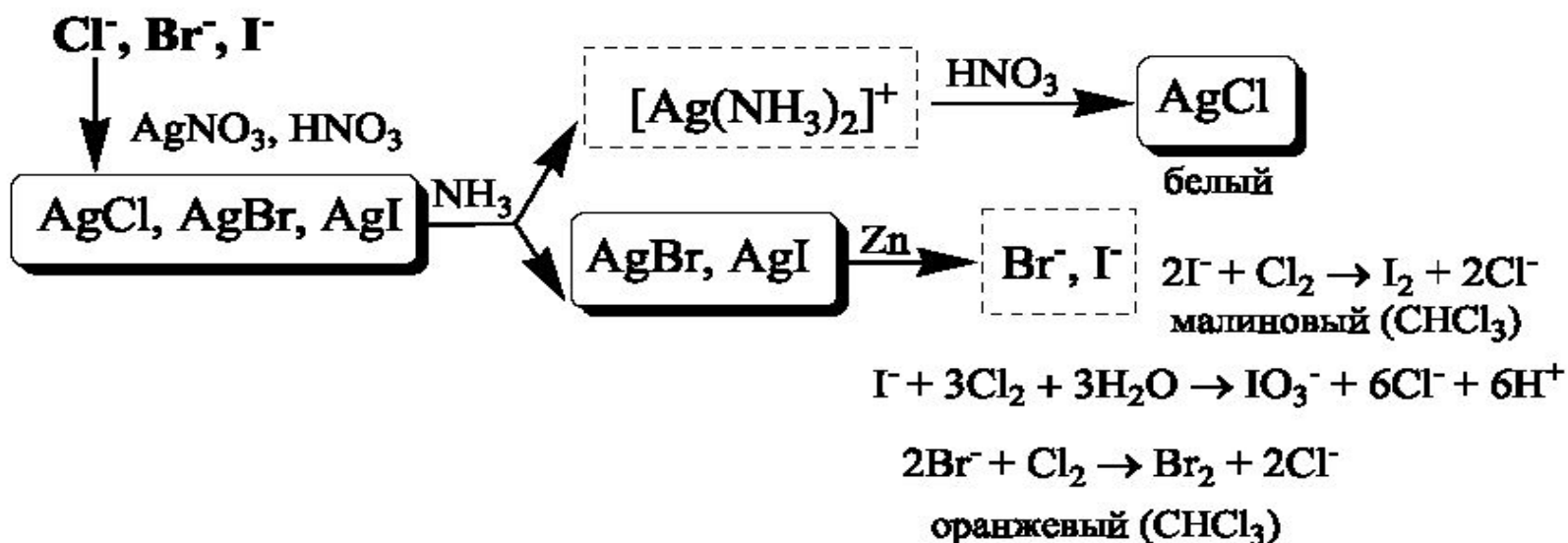
Третя група аніонів – солі барію і срібла розчинні у воді: NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- , BrO_3^- , ClO_4^- , саліцилат-аніон. Загального групового реагенту ці аніони не мають. Аніони III групи у розчині безбарвні.

Більшість аніонів виявляють дробним методом (не виділяючи окремо кожен аналітичну групу), тому групові реагенти застосовують тільки при виявленні груп аніонів, що позбавляє від необхідності у випадку негативної реакції з груповими реагентами шукати в розчині аніони відповідної групи.

Систематический анализ смеси серусодержащих анионов



Систематический анализ смеси Cl⁻, Br⁻, I⁻ - ионов



ЗАСТОСУВАННЯ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ У ФАРМАЦІЇ

У фармації якісні хімічні реакції використовують у таких випадках:

- для ідентифікації (визначення справжності) субстанцій;**
- для випробовування на чистоту ліків і визначення домішок;**
- для ідентифікації окремих інгредієнтів (субстанцій) у лікарських препаратах, які містять декілька компонентів.**

Наприклад, для ідентифікації заліза сульфату гептагідрату ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) за Державною Фармакопесєю України (ДФУ) проводять якісні реакції на катіони Fe^{2+} й аніони SO