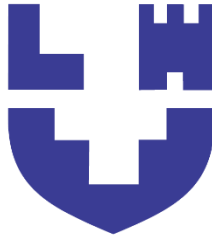


**Міністерство освіти і науки України  
Луцький національний технічний університет**



**ХІМІЯ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ  
Модуль 2**

Конспект лекцій  
для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти  
освітньо-професійної програми «Технології легкої промисловості»  
галузі знань 18 Виробництво та технології  
спеціальності 182 Технології легкої промисловості  
денної та заочної форм навчання

Луцьк 2022

УДК 544 (07)

X-24

Електронна копія друкованого видання передана для внесення в репозитарій ЛНТУ

Директор бібліотеки \_\_\_\_\_ С.С. Бакуменко

Рекомендовано до видання вченою радою факультету митної справи, матеріалів та технологій ЛНТУ,

протокол № \_\_\_\_ від « » \_\_\_\_\_ 2022 року.

Голова вченої ради факультету ММТ \_\_\_\_\_ В.В. Ткачук

Розглянуто і схвалено на засіданні кафедри матеріалознавства ЛНТУ, протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_\_ 2022 року.

Завідувач кафедри матеріалознавства \_\_\_\_\_ М.Д. Мельничук

Укладач: \_\_\_\_\_ О.І. Гулай, доктор педагогічних наук, професор кафедри матеріалознавства ЛНТУ

Рецензент: \_\_\_\_\_ В.Я. Шемет, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри матеріалознавства ЛНТУ

Відповідальний за випуск: \_\_\_\_\_ М.Д. Мельничук, кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри матеріалознавства ЛНТУ

**Хімія і методи аналізу. Модуль 2:** конспект лекцій для  
X-24 здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Технології легкої промисловості» галузі знань 18 Виробництво та технології спеціальності 182 Технології легкої промисловості денної та заочної форм навчання/ уклад. О.І. Гулай.  
Луцьк : ЛНТУ, 2022. 54 с.

Методичні вказівки укладені відповідно до робочої програми дисципліни «Хімія і методи аналізу». Наведено теоретичний матеріал лекцій другого модуля, список рекомендованої літератури.

Для студентів спеціальності 182 Технології легкої промисловості.

© О.І. Гулай, 2022

## ЗМІСТ

Вступ. Рекомендована література	4
1. Методи якісного аналізу речовин	5
2. Гравіметричний метод аналізу.	11
3. Хімічні титриметричні методи аналізу.	22
4. Електрохімічні методи аналізу.	31
5. Електронна спектроскопія.	38
6. Методи розділення та концентрування. Хроматографія.	48

## ВСТУП

Мета вивчення дисципліни «Хімія і методи аналізу»: пізнання студентами загальних хімічних законів, які пов'язують будову та властивості органічних та неорганічних сполук, методи їх отримання та способи застосування; формування у студентів низки компетентностей, завдяки яким вони будуть спроможні провести вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовку проби до аналізу, вимірювання аналітичного сигналу, обробку результатів виміру.

Наведено конспект лекцій другого модуля дисципліни, що присвячені методам аналізу речовин та матеріалів.

### РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С., Сухарева О.Ю., Воронич О.Г. Навчальний посібник з курсу «Аналітична хімія». Частина 1. Якісний хімічний аналіз. – Ужгород: в-во УжНУ, 2010. – ч. 1. - 116 с.
2. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу. – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, 2008. – 363 с.
3. Зінчук В.К., Гута О.М. Хімічні методи якісного аналізу. – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, – 2006 – 151 с.
4. Масленко С.Н., Величко В.В., Великонська Н.М., Перескока В.В. Аналітична хімія і методи аналізу: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2011. – 162 с.
5. Михалічко Б.М.. Курс загальної хімії. Теоретичні основи. – К. : Знання, 2009. – 548 с.
6. Слободнюк Р., Горайчук А. Аналітична хімія та аналіз харчової продукції. – К. : Кондор, 2018. – 336 с.
7. Теоретичні основи та способи розв'язування задач з аналітичної хімії. Навчальний посібник / За ред. О.А. Бугаєвського. – Харків, ХНУ, – 2003. – 320 с.
8. Хімія і методи дослідження сировини та матеріалів : Навч. посіб. / О. М. Красовський, В. Ю. Буряк, В. М. Челябієва, П. В. Федоренко; Черніг. держ. технол. ун-т. - Чернігів, 2003. - 184 с.

## ЛЕКЦІЯ 1

### МЕТОДИ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ РЕЧОВИН

1. Методи якісного аналізу.
2. Класифікації йонів на аналітичні групи (угруповання).
3. Техніка виконання аналітичних реакцій виявлення.

#### 1. Методи якісного аналізу.

Для виявлення та ідентифікації речовин можна скористатися різними хімічними, фізико-хімічними та фізичними методами. Хімічні методи якісного аналізу зводяться до вивчення реакцій речовини, яку аналізують, з певними реагентами. Такі реакції називаються аналітичними і їх поділяють на реакції виявлення (ідентифікації) та розділення (відділення).

Мета реакцій виявлення – встановити присутність того чи іншого йону в розчині. Якщо одні йони заважають виявленню інших (присутніх у суміші), то їх слід розділити і тоді використовують реакції розділення (відділення).

Основними вимогами до аналітичних реакцій є чутливість і селективність. Важливими є також простота виконання, відтворюваність, експресність, надійність реєстрації аналітичного сигналу та ін.

Чутливість аналітичної реакції найчастіше характеризують такими параметрами:

-  $m$  – відкриваний мінімум (найменша кількість (маса) речовини, яку можна виявити даною реакцією); мікрограм, мкг ( $1 \text{ мкг} = 10^{-6} \text{ г}$ ), нанограм, нг ( $1 \text{ нг} = 10^{-9} \text{ г}$ ), пікограм, пг ( $1 \text{ пг} = 10^{-12} \text{ г}$ ).

-  $W$  – граничне розведення (число мілілітрів розчину, що містить 1 г речовини, при якому дану речовину ще можна виявити)

-  $C_{\text{min}}$  – мінімальна концентрація речовини, при якій ще спостерігається ефект аналітичної реакції виявлення, г/см<sup>3</sup>, г/мл.

Знаючи один із способів вираження чутливості, можна вирахувати інші:

$m = C_{\text{min}} \cdot V \cdot 10^6$  де  $V$  – найменший об'єм досліджуваного розчину; см<sup>3</sup>.

Так як  $C_{\text{min}} = 1/W$ , то  $W = V \cdot 10^6 / m$ .

Проте для повної характеристики чутливості реакції слід враховувати дуже велику кількість факторів (концентрації та об'єми розчинів реагентів та визначуваних компонентів, кислотність середовища, температуру, йонну силу розчину, наявність і концентрація сторонніх йонів та ін.). Методи аналізу в залежності від кількості досліджуваної речовини, об'єму розчину й техніки виконання класифікують наступним чином (табл. 1): Крім того, речовини, що входять до складу аналізованого зразку, в залежності від їх вмісту, ділять на макро-(> 0,01%) та мікро-(< 0,01%) компоненти.

Селективність реакції визначається загальним числом йонів, які здатні давати схожий аналітичний ефект з одним і тим же реагентом. Чим із меншим числом йонів взаємодіє реагент, тим вищою вважається його селективність. Реакції, в яких реагент взаємодіє лише з одним йоном, називають специфічними. На жаль, таких реакцій дуже мало. Але, застосовуючи різні прийоми, селективність реакцій можна суттєво збільшити й наблизити їх до специфічних. Якщо це зробити не вдається, то для відділення сторонніх йонів від визначуваних (чи навпаки) слід використовувати реакції розділення (відділення). Основна вимога до таких реакцій – селективність і ефективність (повнота розділення).

Складність досліджуваної суміші та наявність селективних реакцій виявлення йонів визначають два можливі принципи побудови якісного аналізу: дробний та систематичний. При дробному аналізі кожний йон відкривають в окремій порції розчину на фоні інших супутніх компонентів. Реакції виявлення проводять з такими реагентами і за таких умов, коли з реактивом взаємодіє лише один із компонентів суміші – той, присутність якого виявляють. В даному методі аналізу супутні компоненти не відділяються, але допускається їх маскування введенням спеціальних (маскуючих) реагентів.

Систематичний аналіз побудований на послідовному застосуванні реагентів, за допомогою яких досліджувана суміш розділяється на групи аж до тих пір, доки не залишаються компоненти, що не заважають виявленню один одному. Кожен із принципів якісного аналізу має свої переваги та недоліки. Так,

дробний аналіз набагато простіший, швидший, але передбачає попередні відомості про складність досліджуваного об'єкта, можливу присутність того чи іншого йону. Дослідник, що проводить аналіз цим способом, повинен досконало знати властивості визначуваних речовин, можливості реакції виявлення, мати певні навички експериментальної роботи, а інколи – і хімічну інтуїцію. Систематичний аналіз здебільшого значно складніший і довготриваліший; він вимагає непростих попередніх операцій розділення (відділення) компонентів досліджуваної суміші. Проте результати, отримані таким чином, гарантують правильність аналізу (при умові виконання всіх рекомендованих процедур).

## **2. Класифікації йонів на аналітичні групи (угруповання).**

При проведенні систематичного аналізу студентам слід знати найбільш поширені схеми класифікацій катіонів та аніонів на групи (угруповання). Класичною вважається сульфідна (сірководнева) класифікація катіонів на групи. Вона логічна, тісно пов'язана з Періодичною системою елементів, базується на використанні властивостей різних сполук елементів – сульфідів, карбонатів, хлоридів, аміакатів, полісульфідів тощо. Є три найбільш поширені класифікації катіонів на групи – сульфідна, аміачно-фосфатна та кислотно-основна.

## **3. Техніка виконання аналітичних реакцій виявлення.**

Мета реакцій виявлення – встановити присутність того чи іншого йону в зразку. В залежності від агрегатного стану, в якому перебувають аналізуємі речовини – змінюється методика проведення якісних реакцій, які можуть виконуватись з твердими речовинами та в розчинах. Аналітичні реакції виявлення можна проводити з речовинами, що перебувають у твердому, рідкому, рідше – газоподібному стані. В першому випадку говорять про аналіз “сухим шляхом”, який проводять пірохімічним методом (забарвлення полум'я чи утворення забарвлених перлів). Реакції з речовинами у розчиненому стані (аналіз “мокрим шляхом”) зручніші і використовуються набагато частіше. Це можуть бути будь-які перетворення, що супроводжуються зміною фізичних

властивостей речовин, які можна фіксувати або візуально, або за допомогою якогось приладу (спектральний, люмінесцентний аналіз).

**3.1. Реакції виявлення, що проявляються у зміні, появі чи зникненні кольору.** Кольорові реакції є одними з основних типів реакцій виявлення речовин. Колір може з'являтися внаслідок поглинання квантів світла у видимій області спектра. Такими поглинанням володіють багато комплексних й органічних сполук:

1. Забарвленими є багато катіонів d- і f-елементів, що перебувають у розчинах у вигляді сольватоконкомплексів.

2. Інтенсивно забарвленими є комплекси металів з переносом заряду. Наприклад, галогенідні комплекси кобальту забарвлені завдяки переходу електронів від галогенід-йонів на вакантні d-орбиталі атома кобальту.

3. Забарвлення з'являється або змінюється в тому випадку, якщо в молекулі речовини з'являються хромофорні групи, які містять систему сполучених π-зв'язків. Наприклад, наявність хромофорних груп зумовлено забарвлення азo- і нітросполук.

4. Забарвлення також виникає або змінюється при поляризації електронних оболонок великих аніонів або катіонів під дією іона протилежного знака. Так, безбарвні  $\text{Ag}^+$  і  $\text{I}^-$  утворюють осад  $\text{AgI}$  жовтого кольору.

5. Забарвленими є низка аніонів ( $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Залежно від типу аніона забарвлення катіонів може змінюватися. Наприклад,  $\text{CuSO}_4$  утворює розчини синього кольору,  $\text{CuCl}_2$  — зеленого,  $\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2$  — синьо-зеленого.

За технікою виконання розрізняють декілька видів кольорових реакцій:

1. Кольорові реакції, які проводяться методом розтирання сухих порошоків та реактивів. У фарфоровий тигель (можна скористатись також фарфоровими чашкою чи пластинкою) поміщають кілька кристалів досліджуваної речовини й реагенту, а тоді добре розтирають суміш фарфоровою паличкою чи ступкою. Спостерігають появу чи зміну кольору суміші і роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компонента в досліджуваній речовині.

2. Кольорові реакції, що проводяться в розчинах. При цьому до розчину досліджуваної речовини додають розчин реактиву. Спостерігають аналітичний ефект (зміни, появи чи зникнення кольору), по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту.

3. Кольорові реакції, які супроводжуються появою кольорового осаду. Спостерігають аналітичний ефект появи мути чи осаду, по якому роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту.

4. Екстракційні кольорові реакції виконують, додаючи до розчину органічний реагент, який не змішується з водою.

5. Хроматографічні кольорові реакції проводять на папері, тонкому шарі (паперова чи тонкошарова хроматографія) чи в хроматографічній колонці, пропускаючи через колонку розчин реактиву.

**3.2. Реакції з виділенням газу.** Такі реакції проводять у пробірці або газовій камері. У пробірку вносять невеликий об'єм (до 1 мл) розчину досліджуваної речовини піпеткою, не торкаючись при цьому стінок пробірки. Тоді добавляють рівний об'єм розчину реагенту і спостерігають аналітичний ефект (виділення газу). Ідентифікацію газу проводять за його фізичними (колір, запах) чи хімічними властивостями. В деяких випадках наносять розчин реагенту на фільтрувальний папір, який підносять до отвору пробірки.

Іноді зручніше такі реакції проводити в газовій камері. Складають газову камеру з двох однакових скляних посудин (чашки Петрі, годинникові скла). На внутрішню частину одної посудини ставлять папірці, змочені розчином реагенту (або індикаторні папірці). На нижню частину другої посудини вносять розчини досліджуваної речовини та реагенту. Складають камеру і спостерігають аналітичний ефект на фільтрувальному (чи індикаторному) папері.

**3.3. Мікрористалоскопічна реакція.** По одній краплині розчинів досліджуваної речовини та реагенту наносять на предметне скло за допомогою піпеток чи скляних паличок. Тоді краплини з'єднують, не перемішуючи, скляною паличкою і через кілька

хвилин спостерігають під мікроскопом аналітичний ефект (форму та колір утворених кристалів осаду).

**3.4. Екстракційна реакція.** Такі реакції найзручніше проводити в пробірці з пришліфованою пробкою чи ділильній лійці. Для цього вносять невеликий об'єм розчину досліджуваної речовини піпеткою і, при необхідності, створюють кисле чи лужне середовище. Тоді добавляють близький об'єм розчину реагенту й суміш перемішують. Після цього доливають органічного розчинника (екстрагента), закривають посудину пробкою і струшують. Фіксують зміну кольору однієї з фаз. При необхідності фази розділяють у ділильній лійці.

**3.5. Метод забарвлення полум'я.** Платинову чи ніхромову дротинку з спіраллю опускають в концентровану хлоридну кислоту і прокалюють в полум'ї пальника. Тоді на петлю розпаленої дротинки поміщають порошок аналізованої речовини і вносять її у мало забарвлене (аналітичне) полум'я пальника (спиртівки). Фіксують зміну забарвлення полум'я, по чому судять про присутність (відсутність) визначуваного компоненту в досліджуваній речовині.

**3.6. Метод забарвлення перлів.** Платинову чи ніхромову дротинку із спіраллю опускають в розчин концентрованої хлоридної кислоти і прокалюють у полум'ї пальника. Тоді на петлю розпаленої дротинки поміщають небагато сухої бури (можна гідрофосфату натрію-амонію) і визначуваної речовини і нагрівають у полум'ї пальника (спиртівки) до розплавлення й утворення склоподібної маси (перла). Фіксують колір перла й роблять висновок про присутність (відсутність) визначуваного компоненту в досліджуваній речовині.

## Лекція 2

### ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

1. Класифікація методів гравіметричного аналізу.
2. Аморфні, кристалічні та скритнокристалічні осади.
3. Оптимальні умови осадження кристалічних і аморфних осадів.
4. Етапи гравіметричних визначень за методом осадження

#### 1. Класифікація методів гравіметричного аналізу

*Гравіметричним (ваговим) аналізом* називають метод кількісного хімічного аналізу, який базується на точному вимірюванні маси визначуваної речовини або її складових частин, виділених в хімічно чистому стані або у вигляді сполук відомого постійного складу.

Гравіметричний аналіз є одним з найважливіших методів кількісного аналізу. Він відіграв велику роль при встановленні законів постійності складу хімічних речовин, кратних відношень та періодичного закону. Його застосовували і сьогодні застосовують при визначенні хімічного складу найрізноманітніших природних і технічних об'єктів, гірських порід і руди, мінералів, металів, сплавів, неорганічних і органічних речовин. Гравіметричний аналіз широко застосовується також як арбітражний метод аналізу, якщо інші методи аналізу дають сумнівні результати.

Гравіметричні методи аналізу засновані на законах збереження маси і сталості складу речовин. Вони характеризуються високою точністю (до 0,01-0,005%) і гарною відтворюваністю. Основна операція гравіметричного аналізу – зважування на аналітичних терезах (вагах).

Істотним недоліком гравіметричного аналізу є довга тривалість визначення, яке набагато перевищує тривалість визначень, виконуваних, наприклад, титриметричними методами. Через цю причину гравіметричний аналіз дещо втратив своє попереднє значення; в практиці їх заміняють сучасними експресними хімічними і фізико-хімічними методами.

Гравіметричні методи за способом одержання продукту реакції поділяють на такі групи:

- хіміографіметричні або гравіметричні (вимірюють масу продукту хімічної реакції);
- електрогравіметричні (вимірюють масу продукту, що одержано в результаті електролізу тобто електрохімічної реакції);
- термогравіметричні (вимірюють масу зразка в процесі його термічної обробки).

**Методи виділення.** У методах виділення компонент, який визначають, виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

Наприклад, методом виділення кількісно визначають золото і мідь в сплаві. При розчиненні певної наважки сплаву в царській горілці (суміші  $\text{HCl}$  та  $\text{HNO}_3$ ) отримують розчин, який містить іони  $\text{Au(III)}$  і  $\text{Cu(II)}$ . Додаванням до отриманого розчину пероксиду водню, який відновлює іони золота до елементного золота і не впливає на іони  $\text{Cu(II)}$ , все золото виділяють в елементному стані. Золото, яке виділилося відфільтровують, промивають розведеним розчином хлористоводневої кислоти від сторонніх домішок, переносять разом з фільтром в попередньо зважений фарфоровий тигель, висушують, прожарюють для видалення летких домішок і після охолодження зважують. За масою золота, яке виділилося, розраховують його вміст в сплаві.

Якщо через промивні води і фільтр, який залишився після відділення золота, пропустивши при певних умовах постійний електричний струм, то на попередньо зваженому платиновому катоді кількісно виділиться металічна мідь. По збільшенню маси катода розраховують масу міді, а тоді її вміст у сплаві. Описаний метод визначення золота в сплаві називають гравіметричним, а міді – електрогравіметричним.

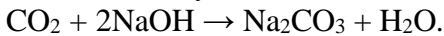
**Методи відгонки.** У методах відгонки визначуваний компонент кількісно відганяють у вигляді легкої сполуки. Визначувану частину відганяють шляхом нагрівання аналізованої речовини або дією відповідних реагентів, яка супроводжується виділенням летких продуктів. Методи відгонки бувають прямі і непрямі.

**Прямі методи відгонки.** Визначуваний легкий компонент поглинають специфічним поглиначем і за збільшенням його маси розраховують масу визначуваного компонента. Прикладом прямого

гравіметричного визначення легкої речовини є визначення  $\text{CO}_2$  в карбонатних породах, яке базується на розкладанні карбонатів кислотами:



Зразок карбонату розкладають в спеціальних приладах, які дозволяють вловити  $\text{CO}_2$ , що виділяється. Вміст  $\text{CO}_2$  розраховують по збільшенню маси трубки з натронним вапном (суміш  $\text{CaO}$  та  $\text{NaOH}$ ), яка застосовується для поглинання  $\text{CO}_2$ :



Непрямі методи відгонки. В непрямих методах визначають масу залишку речовини після повного видалення визначуваної речовини. Різниця в масі до і після відгонки визначуваної речовини дає можливість розрахувати кількість визначуваного компонента.

Непрямі способи гравіметричних визначень застосовують при визначенні вологості матеріалів.

**Методи осадження.** В методах осадження визначуваний компонент кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки строго визначеного складу. Осад промивають, висушують (або прожарюють) і зважують на аналітичних вагах.

В аналізі розрізняють осаджувану форму, тобто форму у вигляді якої осаджують визначувану речовину, і вагову (гравіметричну) форму, тобто форму, у вигляді якої визначувану речовину зважують. Вагова (або гравіметрична) форма може мати ту ж формулу, що і осаджувана форма. Наприклад, при визначенні сульфат-іонів гравіметричним методом шляхом осадження їх іонами барію формула осаджуваної форми (тобто осаду) і формула вагової форми при дотриманні всіх необхідних умов аналізу одна і та ж.

В більшості гравіметричних методів аналізу формула вагової форми відрізняється від формули осаду. Наприклад, при визначенні іонів феруму(III), які осаджуються у вигляді гідроксиду, ваговою формою є  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , яку одержують після прожарювання осаду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Осад відокремлюють від розчину фільтруванням, потім його промивають, висушують, прожарюють, охолоджують і зважують.

Виходячи з маси осаду, що одержали після прожарювання, обчислюють масу елемента, який визначають, і його масову частку у речовині, що аналізували.

## **2. Аморфні, кристалічні та скритнокристалічні осад.**

За формою осади розділяють на кристалічні, аморфні і скритнокристалічні. Останні два типи осадів класифікують не за зовнішнім виглядом, а за даними рентгенофазового аналізу. Кристалічна структура скритнокристалічних осадів чітко встановлюється при дослідженнях рентгенографічними методами, але зовні вони нагадують аморфні осад (наприклад, осад  $\text{AgCl}$ ). Утворення крупнокристалічних осадів є необхідною умовою одержання точних результатів у гравіметричному аналізі. Крупнокристалічні осад виходять більш чистими, ніж дрібнокристалічні або аморфні, тому що мають менш розвинену поверхню і тому поглинають менше домішок і, крім того, крупнокристалічні осад легко фільтруються. Дрібнокристалічні осад можуть забивати пори фільтра і тоді час фільтрування різко зростає. Таким чином, для одержання чистих осадів, які легко фільтруються, необхідно передбачити умови осадження, при яких утворюються саме крупні кристали.

Форма осаду визначається природою сполуки і умовами його осадження. Сполуки з полярним зв'язком, що мають порівняно високу розчинність, проявляють схильність до утворення кристалічних осадів (наприклад,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ). Сполуки з ковалентним або малополярним зв'язком, з обмеженою розчинністю, утворюють, як правило, аморфні осад (наприклад,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Відповідно до класичної теорії утворення осадів, при осадженні можна виділити два процеси: утворення центрів кристалізації (зародків) і ріст частинок. При додаванні реагента-осаджувача до розчину речовини, що осаджується, утворення твердої фази не спостерігається більш-менш тривалий період. Навіть якщо досягнуто значення добутка розчинності, система може залишатися гомогенною. Такий розчин, концентрація якого вище розчинності речовини, називають пересиченим.

Для пересичених розчинів майже завжди спостерігається

індукційний період, який триває від моменту змішування розчинів реагентів, які містять реагуючі речовини, до появи видимого осаду. Наявність індукційного періоду пов'язана із рядом стадій: появою зародкових (первинних) кристалів (стадія утворення колоїдних розчинів) та агрегація первинних кристалів у більш крупні частинки і випадання осаду.

Таким чином, форма осаду залежить від індивідуальних особливостей (властивостей) речовин та від умов осадження.

В наш час крім розділення осадів на кристалічні і аморфні широко використовують поділення осадів за типом взаємодії з розчинником на ліофільні та ліофобні.

**Ліофільні осад** – такі осад, в яких частинки сильно взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода, їх називають гідрофільними.

**Ліофобні осад** – осад, в яких частинки слабо взаємодіють з розчинником. У випадку коли розчинником є вода такі осад називають гідрофобними, оскільки поверхня частинок слабо змочується водою.

Відповідно до сучасної теорії утворення осадів, кристалічність і аморфність осадів насамперед визначається ступенем їх гідрофільності чи гідрофобності.

### **3. Оптимальні умови осадження кристалічних і аморфних осадів**

Умови осадження кристалічних ліофобних осадів (**за правилом Веймарна-Габера**):

- 1) Осадження ведуть із розведених розчинів розведеним розчином осаджувача (випадає крупнокристалічний осад).
- 2) Осаджувач додають повільно, краплями, щоб не виникло пересичення розчину.
- 3) Розчин інтенсивно перемішують скляною паличкою, щоб уникнути сильних місцевих пересичень.
- 4) Осадження ведуть із гарячих розчинів гарячим розчином осаджувача. При нагріванні збільшується розчинність дрібних кристалів і за їх рахунок утворюються великі кристали.
- 5) У деяких випадках додають речовини, що підвищують розчинність осаду. Наприклад, осад  $\text{BaSO}_4$  осаджують при  $\text{pH} = 3$  -

4 (додають НС1).

б) Кристалічні осад залишають для старіння.

Умови осадження аморфних ліофільних осадів (за правилом

**Тананаєва):**

1) Осадження ведуть із гарячого розчину при перемішуванні в присутності електроліту-коагулянту для коагуляції осаду.

2) Осадження ведуть із концентрованих розчинів. Осади, що при цьому утворюються, добре осідають, їх легше відфільтрувати і промити. А щоб зменшити адсорбцію домішок на осаді, відразу по закінченні осадження доливають великий об'єм (до 100 мл) води і суміш перемішують. При цьому частина адсорбованих іонів переходить у розчин.

3) Осад не рекомендується залишати під маточним розчином тривалий час тобто осад відразу фільтрують.

#### **4. Етапи гравіметричних визначень за методом осадження**

Серед усіх методів аналізу найбільше значення має метод осадження. Він відомий з того часу, як виникла аналітична хімія.

Схема аналізу і головні операції методу осадження такі:

- розрахунок і взяття наважки;
- розчинення наважки;
- вибір осаджувача і осадження;
- фільтрування;
- промивання осаду;
- прожарювання або висушування осаду.

За масою осаду і його формулою обчислюють вміст визначуваних іонів і їх процентне співвідношення до наважки.

***Розрахунок наважки аналізованої речовини.*** Важливим параметром гравіметричного аналізу є маса наважки речовини, яку аналізують. Її маса залежить від методу аналізу і характеру осаду. Вона не може бути дуже великою або малою. У першому випадку буде велика кількість осаду, промити який буде дуже важко. Якщо ж наважка занадто мала, то буде велика похибка при зважуванні і при виконанні інших операцій аналізу. Дослідним шляхом визначили, що раціональною наважкою речовини, яку аналізують,

буде така, з якої отримують приблизно 0,5 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є кристалічним ліофобним осадом і 0,1-0,3 г гравіметричної форми, якщо форма осадження є аморфним ліофільним осадом. Для розрахунку наважки аналізованої речовини складають пропорцію, виходячи з рівняння реакції осадження.

Слід запам'ятати: чим більша наважка визначуваної речовини, тим вища відносна точність результатів аналізу. Кристалічні осади характеризуються малим об'ємом, аморфні – великим, відповідно, і наважки речовин повинні бути різними. Отриманий осад не повинен бути великим, так як зростають експериментальні труднощі, зв'язані з роботою з великими наважками, і необхідно багато часу для аналізу. В той самий час, величина осаду повинна бути достатньою для того, щоб зручно з ним оперувати. Крім того, застосування надто малих наважок може бути причиною значних відносних похибок при зважуванні. Чим менша масова частка визначуваної речовини в пробі, тим більшою мусить бути наважка. Мінімальна наважка, яку рекомендується зважувати в гравіметричному аналізі, не повинна бути меншою 0,2 г.

**Взяття наважки.** Точне взяття наважки відіграє вирішальну роль в кількісному аналізі. Для взяття наважок твердих речовин користуються годинниковим склом, бюксами, пробірками. Для рідких речовин – крапельниці, маленькі колби місткістю 1–2 мл, желатинові капсули, підвісні піпетки з пришліфованими кранами. Для взяття наважок легко летких речовин застосовують тонкостінні ампули, з яких перед заповненням видаляють повітря. Дві техніки перенесення наважки твердої речовини в стакан для осадження:

а) Зважений з речовиною бюкс (годинникове скло або пробірка) з наважкою обережно знімають з шальки ваги. Вміст бюкса обережно висипають в стакан. Після перенесення наважки в стакан бюкс з залишком наважки знову зважують на аналітичній вазі. Маса наважки визначається по різниці мас бюкса з наважкою і бюкса після висипання наважки.

б) Зважений бюкс з наважкою обережно знімають з шальки

ваги і переносять вміст бюкса в стакан. Потім залишки наважки змочують і змивають дистильованою водою з промивалки в стакан. В цьому випадку масу наважки визначають за різницею мас бюкса з наважкою і чистого. При перенесенні наважки в стакан слід не втратити навіть незначної кількості речовини.

**Розчинення наважки.** Речовини, розчинні у холодній воді, розчиняють при слабкому нагріванні на водяній або повітряній бані в хімічних стаканах або колбах. Стакан накривають годинниковим склом, яке кладуть випуклою стороною вниз, в колбу вставляють скляну лійку для конденсації парів. Іноді розчинення ведуть у фарфорових чашках, чашки накривають годинниковим склом, яке кладуть випуклою стороною вниз, скло поміщають не безпосередньо на чашку, а на скляний трикутник. Розчинення в кислотах (розведених або концентрованих) виконують під витяжкою!

**Вибір осаджувача і осадження.** Використання будь-якої малорозчинної сполуки даного елемента для гравіметричного визначення методом осадження можливе лише в тому випадку, якщо ця сполука задовольняє ряду вимог.

**Вимоги до осаджуваної форми:**

1) Осаджувана форма повинна володіти достатньо малою розчинністю, без чого неможливе практично повне осадження визначуваного іона. Як відомо, розчинність малорозчинних електролітів характеризується величиною їх ДР. Досвід показує, що практично повне осадження має місце, коли ДР осаду не перевищує  $1 \cdot 10^{-8}$ . Тому сполуки з  $ДР > 10^{-8}$  в якості осаджуваної форми в гравіметрії, як правило не застосовуються.

2) Осад повинен бути по можливості якомога більше крупнокристалічним для можливості швидкого фільтрування і промивання від домішок. Крупнокристалічні осади, як правило майже не забивають пори фільтра і, маючи слабо розвинену поверхню, мало адсорбують сторонні речовини з розчину і легко відмиваються від них. Аморфні осади, особливо гелеподібні, наприклад:  $Al(OH)_3$ , мають сильно розвинену поверхню і тому значно сорбують сторонні речовини з розчину і дуже важко відмиваються від них. Крім того, фільтрування проходить теж дуже повільно. Дрібнокристалічні осади, наприклад:  $BaSO_4$ ,

$\text{CaC}_2\text{O}_4$ , теж мало зручні, бо забивають пори фільтру, мають більшу площу поверхні. Крім того, такі осади легкопроходять через пори фільтра, що не допустимо у ваговому аналізі.

3) Осаджувана форма повинна достатньо легко перетворюватися в гравіметричну (вагову) форму.

***Вимоги до вагової форми:***

1) Найважливіша вимога – точна відповідальність хімічній формулі (наприклад, хімічна формула осаджуваної форми  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (або  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) не є точною, тому що невідомий вміст води. Вагова ж форма  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  має точний хімічний склад).

2) Достатня хімічна стійкість вагової форми. (Очевидно, що робота дуже ускладниться, якщо вагова форма буде легко змінювати свій склад, внаслідок, наприклад, поглинання водяних парів або  $\text{CO}_2$  з повітря, окиснення або відновлення. Адже при цьому порушується відповідність складу осаду формулі. Наприклад, вагова форма  $\text{CaO}$  недобра, бо поглинає  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CO}_2$  з повітря. Кращою ваговою формою буде  $\text{CaSO}_4$ ).

3) Вміст визначуваного елемента у ваговій формі повинен бути якомога меншим. (Похибки визначення (такі, як похибка зважування, втрата при розчинності або неповне перенесення осаду на фільтр) при цьому будуть менше впливати на кінцевому результаті аналізу.

Перераховані вимоги до осадів значною мірою визначають вибір осаджувача.

***Вимоги до осаджувачів:***

1) Реагент-осаджувач повинен забезпечити практично повне осадження компонентів, які необхідно визначити. Осадження вважається практично повним, якщо концентрація компонента, що визначається, в розчині після осадження  $<10^{-6}$  моль/л.

2) Вигідно, щоб осаджувач можна було легко позбутися промиванням осаду. У випадку леткого осаджувача, та частина його, що не відмилася при промиванні, може бути видалена при прожарюванні.

3) Осаджувач повинен бути достатньо специфічним – осаджувати один іон а присутності сторонніх іонів.

**Кількість осаджувача.** Утворення осадів відбувається лише при умові, якщо добуток концентрацій відповідних іонів перевищує величину добутку розчинності осаджуваної сполуки при даній температурі. В гравіметричному аналізі осадження вважається практично повним, якщо в розчині маса осаджуваної сполуки знаходиться за межами точності зважування – 0,0002 г. Для того, щоб осадження того чи іншого іона могло бути практично повним, необхідно, очевидно, взяти достатню кількість осаджувача. Скільки його необхідно, можна наближено розрахувати за рівнянням реакції. Але для повного осадження кристалічних і амфотерних осадів кількість розчину осаджувача слід брати приблизно в 1,5 рази більше від розрахованої кількості.

Для осадження кристалічних осадів користуються розведеними розчинами осаджувача, тому вимірний об'єм або наважку осаджувача розводять водою приблизно до 50 мл. Для осадження амфотерних осадів користуються концентрованими розчинами осаджувача.

**Осадження.** Найчастіше осадження ведуть в тому ж посуді, в якому проводиться розчинення проби. Якщо пробу розчиняли в фарфоровій чашці, то вміст чашки переливають в хімічний стакан ємністю 300 – 400 мл і чашку ретельно обмивають водою, збираючи воду в той же стакан. Осадження ведуть при нагріванні. Техніка осадження кристалічних і амфотерних осадів різна.

**Промивання.** Для вивільнення осаду від адсорбційних домішок застосовують промивання. Кристалічні осади з низькою розчинністю можна промивати водою. Для очистки аморфних осадів слід використовувати промивні рідини. Частіше всього це розчини летких електролітів, які дозволяють уникнути пептизації осаду. Осади з високою розчинністю промивають розчинами електролітів, які містять однойменний з осадом іон.

Існують прийоми промивання осаду: промивання на фільтрі і промивання декантацією. Перший рекомендується для очистки об'ємних аморфних осадів, другий – для кристалічних. І в першому, і в другому випадку очистка від домішок більш ефективна, якщо розділити промивну рідину на декілька невеликих порцій, які додаються послідовно після повного стікання кожної

попередньої порції з осаду на фільтрі (в першому способі промивання) або зливання рідини з осаду (в другому способі промивання). Наприклад, промивання десятима порціями, меншими за об'ємом, ефективніше, ніж промивання п'ятьма порціями великого об'єму.

**Фільтрування.** В кількісному аналізі застосовують беззольні фільтри, які майже повністю згорають (без залишку). Маса золи, яка залишається, складає 0,00003 – 0,00007г і тому за звичай нею нехтують. При проведенні дуже точних аналізів масу золи, вказану на обгортці пачки фільтрів, враховують при розрахунках. Інколи при фільтруванні застосовують так звану фільтрувальну масу (подрібнений беззольний фільтрувальний папір). Осади, які легко відновлюються при згорянні паперу, слід фільтрувати через пористі скляні або фарфорові тиглі або через спеціальні лійки з пластинками пористого скла.

Розмір фільтра визначається величиною осаду. Тільки 1/3 фільтра повинна бути заповнена осадом. Розмір лійки вибирають так, щоб краї лійки були на 0,5 – 1 см вище від краю фільтра.

**Прожарювання або висушування осадів.** Осади висушують, як правило, в скляних тиглях Шота в сушильних шафах. Прожарюють осади в фарфорових, кварцових або платинових тиглях, попередньо доведених до постійної маси. Охолодження тигля чекають, зберігаючи його до зважування в ексикаторах.

Прожарювання і висушування гравіметричної форми проводять до постійної маси, тобто різниця між послідовними зважуваннями не повинна перевищувати 0,0002 г.

Під час виконання будь-якого кількісного визначення обов'язково повинна проводитись оцінка достовірності отриманих результатів. Математична обробка результатів аналізу є необхідним етапом при вирішенні будь-якого завдання кількісного аналізу, оскільки служить оцінкою правильності і відтворюваності результатів кількісного аналізу.

### Лекція 3

## ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ.

1. Загальна характеристика методу.
2. Кислотно-основні індикатори.
3. Криві титрування і вибір індикатора.
4. Можливості кислотно-основного титрування.
5. Техніка титрування.

### 1. Загальна характеристика методу

В основу методу нейтралізації, або методу кислотно-основного титрування, покладено взаємодії йонів (реакція нейтралізації – взаємодія кислоти та основи):



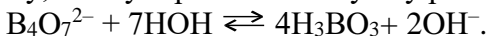
Цей метод використовують для кількісного визначення кислот, лугів, а також солей, розчини яких унаслідок гідролізу мають кислотну або лужну реакцію.

В *ацидиметрії*, завданням якої є кількісне визначення лугів і солей, розчини яких мають лужну реакцію середовища, робочими розчинами є сильні кислоти (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

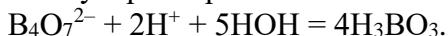
В *алкаліметрії*, яку використовують для кількісного визначення кислот і солей, розчини яких мають кислотне середовище, титрованими є розчини лугів (KOH, NaOH).

Як зазначалося вище, робочі розчини сильних кислот і лугів не можна приготувати за наважкою, тому вони належать до розчинів із встановленим титром. Вихідними речовинами для встановлення точної концентрації й титру розчинів кислот є бура Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O або безводна сода Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, а лугів – дигідрат оксалатної кислоти H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, бурштинова кислота H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>.

Бура (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, M = 381,42 г/моль) у розчині зазнає гідролізу, і тому її розчин має лужну реакцію середовища:



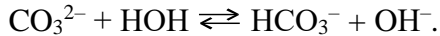
Під час взаємодії з кислотою відбувається реакція нейтралізації за йонно-молекулярним рівнянням:



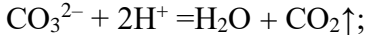
Молярну масу еквівалента бури обчислюють:

$$M_{\text{екв.}}(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = M/2 = 381,42/2 = 190,71 \text{ г/моль}.$$

Сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $M = 106$  г/моль) у розчині також гідролізує і має лужну реакцію середовища:

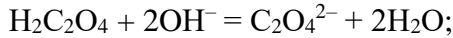


Взаємодія соди з хлоридною кислотою виражається йонно-молекулярним рівнянням:



$$M_{\text{екв}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M/2 = 106/2 = 53 \text{ г/моль}.$$

Оксалатна кислота ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 126,07$  г/моль) реагує з лугами за рівнянням реакції:

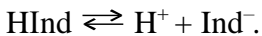


$$M_{\text{екв}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M/2 = 126,07/2 = 63,04 \text{ г/моль}.$$

Точка еквівалентності – це момент реакції, коли речовини прореагували в еквівалентних кількостях. Закінчення реакції між досліджуванним розчином і титрантом визначають за зміною забарвлення кислотно-основних індикаторів.

## 2. Кислотно-основні індикатори

Індикатори – це органічні барвники складної будови зі слабкими кислотними або основними властивостями, які змінюють своє забарвлення залежно від  $pH$  середовища. Вони бувають одноколірними (наприклад, фенолфталеїн) або двоколірними (наприклад, метиловий оранжевий, метиловий червоний та ін.). Механізм зміни забарвлення індикатора пояснюють йонною теорією Оствальда, суть якої зводиться до того, що молекули та йони індикатора мають різне забарвлення. Так, молекули фенолфталеїну безбарвні, а йони мають малиновий колір, метилового оранжевого – відповідно рожеве і жовте забарвлення. Найчастіше в кислотно-основному титруванні застосовують індикатори зі слабкокислотними властивостями, у розчинах яких між молекулами  $HInd$  та йонами  $Ind^-$  встановлюється рівновага:



Якщо до розчину, що містить індикатор, додати кислоту, то, згідно з принципом Ле Шательє, рівновага зміститься ліворуч і забарвлення розчину буде зумовлене кольором недисоційованих молекул індикатора. У лужному середовищі йони  $H^+$  зв'язуються йонами  $OH^-$  луку, і рівновага зміщується праворуч, отже, колір

розчину зумовлений забарвленням йонної форми індикатора, зокрема фенолфталеїну – малиновим; метилоранжу – жовтим.

Кожен індикатор характеризується певним *інтервалом переходу*, тобто проміжком рН, у межах якого змінюється його забарвлення. Наприклад, інтервал переходу метилового оранжевого знаходиться в межах рН = 3,0-4,4. Це означає, що при всіх значеннях рН < 3,0 його забарвлення буде рожевим; при рН ≥ 4,4 – жовтим, а при рН між 3,0 і 4,4 – оранжевим.

Значення рН, що відповідає середині інтервалу переходу, при якому спостерігається найпомітніша для ока зміна забарвлення і при якому практично закінчують титрування, називають *показником (точкою) титрування* індикатора і позначають рТ. Як правило, рТ дорівнює рК індикатора.

Таблиця 3.1

Основні індикатори кислотно-основного титрування

№ з/п	Індикатор	Інтервал переходу рН і забарвлення індикатора	рТ
1	Кристалічний фіолетовий (перший перехід)	0-1,0 жовтий – зелений	0,5
2	Кристалічний фіолетовий (другий перехід)	1,0-2,6 зелений – фіолетовий	1,8
3	Тимоловий синій (перший перехід)	1,2-2,8 червоний – жовтий	2,0
4	Тропеолін 00	1,4-2,6 червоний – жовтий	2,0
5	Метилловий жовтий	2,9-4,0 червоний – жовтий	3,0
6	Метилловий оранжевий	3,2-4,4 червоний – жовтий	4,0
7	Бромфеноловий синій	3,0-4,6 жовтий – синій	4,1
8	Бромкрезоловий зелений	3,8-5,4 жовтий – синій	4,5

9	Метилловий червоний	4,2-6,2 червоний – жовтий	5,0
10	Хлорфеноловий червоний	5,0-6,6 жовтий – червоний	6,25
11	Бромкрезоловий пурпуровий	5,2-6,8 жовтий – фіолетовий	6,0
12	Феноловий червоний	6,8-8,4 жовтий – червоний	7,5
13	Бромтимоловий синій	6,0-7,6 жовтий – синій	7,0
14	Лакмус	4,5-8,3 червоний – синій	7,0
15	Тимоловий синій (другий перехід)	8,0-9,6 жовтий – синій	8,5
16	Фенолфталеїн	8,2-10,0 безбарвний – червоний	9,0
17	Тимол фталеїн	9,4-10,6 безбарвний – синій	9,6

### 3. Криві титрування і вибір індикатора

У кожному окремому випадку кислотно-основного титрування закінчення реакції відповідає певному значенню рН розчину, яке залежить від природи й концентрації реагуючих речовин. Значення рН у точці еквівалентності залежить від ступеня гідролізу утвореного продукту і може збігатися з точкою нейтральності при  $\text{pH} = 7$  (реакція між сильною кислотою і сильною основою), знаходитися в кислотному середовищі –  $\text{pH} < 7$  (реакція між сильною кислотою і слабкою основою) або у лужному –  $\text{pH} > 7$  (реакція між слабкою кислотою і сильною основою).

Для правильного вибору індикатора треба знати зміну рН розчину в процесі титрування, що графічно виражають *кривою титрування*. При побудові кривої титрування на осі ординат відкладають значення рН розчину (0-14), а по осі абсцис – об'єм добавленого титрованого розчину ( $\text{cm}^3$ ) або ступінь нейтралізації розчину (%).

Аналіз кривих титрування дає можливість визначити інтервал рН розчину поблизу точки еквівалентності, тобто величину стрибка на кривій титрування (*стрибка титрування*) і вибрати відповідний індикатор таким чином, щоб значення рТ індикатора знаходилося посередині стрибка титрування. Отже, аналіз кривих титрування дає можливість вибрати оптимальні умови (концентрацію реагентів, індикатор) проведення титрування.

Робочими розчинами методу нейтралізації служать розчини **хлоридної кислоти** та **натрій гідроксиду**. Рідше використовують інші сильні кислоти чи основи:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ .

Для прикладу проаналізуємо титрування розчину хлоридної кислоти робочим розчином натрій гідроксиду, хімізм якого подають рівнянням:



Крива титрування в цьому випадку має вигляд, зображений на рис. 1.

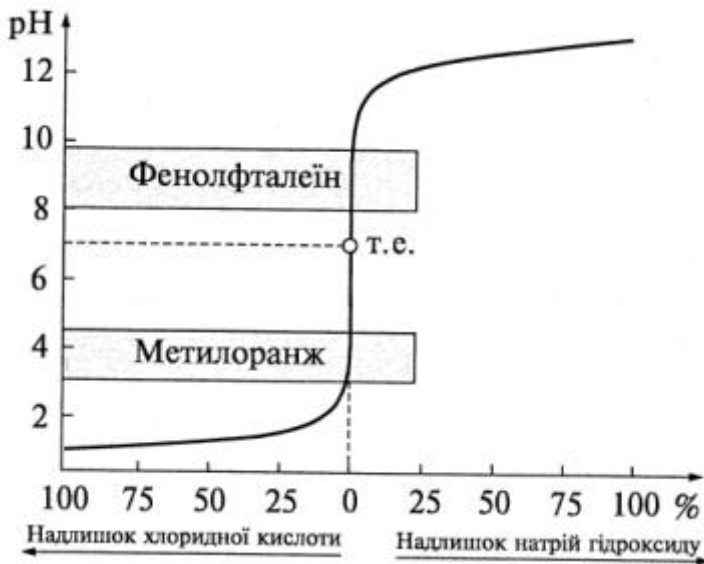


Рис. 1. Крива титрування сильної кислоти лугом

Крива титрування 0,1 М розчину  $\text{HCl}$  0,1 М розчином  $\text{NaOH}$  показана на рис. 1. Хід цієї кривої свідчить, що в кінці титрування сильної кислоти сильною основою відбувається різкий стрибок рН

розчину. До моменту нейтралізації 99,9% кислоти рН поступово росте від 1 до 4, тобто всього на три одиниці, а при переході від 0,1% залишку HCl до 0,1% надлишку NaOH рН розчину різко збільшується з 4 до 10. Це означає, що додавання однієї краплі лугу в кінці титрування знижує концентрацію йонів  $H^+$  з  $10^{-4}$  до  $10^{-10}$  моль/дм<sup>3</sup>, або в мільйон разів.

В результаті різкої зміни рН розчину від останньої краплі розчину основи походить і різка зміна забарвлення індикатору. За відсутності стрибка рН на кривій титрування забарвлення індикатора змінювалося б поступово і визначити точку еквівалентності було б неможливо.

На початку титрування спостерігається незначна зміна рН; зменшення залишку кислоти в 10 разів супроводжується збільшенням рН тільки на одиницю. Біля точки еквівалентності (т.е.) відбувається різка зміна рН; 1-2 краплі розчину лугу зумовлюють різке зростання рН від 3 до 11. Тому крива титрування біля точки еквівалентності проходить практично перпендикулярно до осі абсцис. Таку різку зміну рН розчину біля точки еквівалентності називають *стрибком титрування*. При подальшому добавлянні лугу крива титрування знову стає пологою.

*Середина стрибка титрування відповідає точці еквівалентності*, яка в цьому разі збігається з  $pH = 7$ , оскільки утворена сіль не гідролізує і розчин її має нейтральну реакцію середовища.

Знаючи особливості кривої титрування, вибирають відповідний індикатор. Для кожного випадку титрування придатні тільки ті індикатори, показники титрування (pT) яких входять у межі стрибка рН на кривій. Таким чином, чим більша величина стрибка титрування, тим більшу кількість індикаторів можна використовувати для визначення кінцевої точки титрування.

Для визначення кінця титрування потрібно взяти такий індикатор, який змінював би своє забарвлення в межах стрибка титрування. Оскільки при титруванні сильної кислоти лугом стрибок великий (рН змінюється від 3 до 11), можна використати будь-який індикатор, інтервал переходу якого лежить у цих межах рН, – **метиловий оранжевий, метиловий червоний, фенолфталеїн** тощо.

Кислотно-основне титрування звичайно прагнуть виконувати так, щоб молярна концентрація титранту і речовини, яку визначають, приблизно були рівні, що робить зручним приготування розчинів речовин, відповідні розрахунки і проведення титрування.

#### **4. Можливості кислотно-основного титрування**

Методом кислотно-основного титрування можна визначити:

- сильні кислоти і сильні основи;
- слабкі кислоти і слабкі основи, константи йонізації яких більші ніж  $5 \cdot 10^{-7}$ ;
- два типи солей, що гідролізуються:
  - утворені слабкою кислотою,  $K_a$  якої менше ніж  $5 \cdot 10^{-7}$ , і сильною основою;
  - утворені сильною кислотою і слабкою основою,  $K_b$  якої менше ніж  $5 \cdot 10^{-7}$ .

Цим методом також можна визначити суміші різних за силою кислот або основ за умови, що відношення їх констант йонізації буде більше або рівно  $10^4$ .

При дотриманні цієї умови можливо визначати не тільки суміші кислот або основ, але й суміші:

- кислот і солей, що гідролізуються;
- основ і солей, що гідролізуються;
- 2-х солей, що гідролізуються.

#### **5. Техніка титрування**

Правильне визначення точки еквівалентності при титруванні залежить не тільки від вибору індикатора, але й від послідовності титрування.

За методом нейтралізації титрують розчини кислот розчинами основ або навпаки. Цю послідовність слід враховувати при виборі індикатора. Наприклад, якщо титрують кислоту основою і як індикатор використовують метиловий оранжевий (або метиловий червоний), то рожеве забарвлення індикатора від надлишкової краплі лугу повинно змінитися на жовте. Така зміна забарвлення набагато гірше спостерігається оком, ніж перехід її з жовтої в рожеву. Тому з метиловим оранжевим (або метиловим

червоним) рекомендують титрувати розчини основ розчинами кислот. Із фенолфталеїном зручніше титрувати розчини кислот розчинами основ, оскільки при цьому безбарвний розчин стає малиновим. Слід додати, що при використанні індикаторів для фіксації кінцевої точки титрування можлива поява індикаторної помилки. Вона утворюється у разі неспівпадання рН розчину в точці еквівалентності і рТ індикатора. Якщо таке неспівпадання має місце, то розчин звичайно або дещо перетитровують, або, навпаки, недотитровують.

Для зменшення індикаторної помилки титрування проводять із так званим «свідком». У запасну конічну колбу (або стакан) наливають дистильовану воду в кількості, приблизно рівній об'єму рідини, що виходить в кінці титрування. Додають до води стільки ж крапель індикатору, наприклад, метилового оранжевого, скільки і до розчину, який аналізують, і додають з бюретки 1-2 краплі кислоти, що викликає слабе рожеве забарвлення розчину. «Свідок» використовують як зразок при титруванні, добиваючись, щоб забарвлення аналізованого розчину і «свідка» було однакове. За допомогою «свідка» вводять також поправку до результатів титрування на доданий надлишок кислоти, тобто з об'єму, який витрачено на титрування, віднімають об'єм двох крапель  $0,04 \text{ см}^3$ ), що пішли на забарвлення індикатору у «свідку».

Нарешті, правильне визначення точки еквівалентності залежить від кількості доданого індикатора. Іноді прагнуть додати більше індикатора, вважаючи, що велика інтенсивність забарвлення розчину полегшить визначення точки еквівалентності. Але чим більше додано індикатора, тим важче помітити зміну забарвлення, оскільки воно відбуватиметься повільніше. Для встановлення кінцевої точки титрування має значення не стільки яскравість забарвлення розчину, скільки чіткість її зміни. Експериментальним шляхом визначено, що на  $10\text{-}15 \text{ см}^3$  розчину, який аналізують, слід брати одну краплю розчину індикатору, а на  $25 \text{ см}^3$  – не більше 2 крапель.

Таким чином, результат об'ємного визначення залежить не тільки від вибору індикатора, але також від кількості індикатора і від порядку титрування.

Методом нейтралізації можна кількісно визначати також солі, утворені слабкими кислотами і сильними основами, і навпаки. Наприклад, титрування натрію карбонату хлоридною кислотою відбувається у дві стадії, кожна з яких описується константою рівноваги, оберненою до константи йонізації карбонатної кислоти за першим та другим ступенем. При побудові кривих титрування рН розчину розраховують за формулами для поліпротонних кислот (з використанням констант кислотності  $K_{\text{HCO}_3^-}$  та  $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ ). Аналогічно будують криві титрування інших солей слабких кислот.

При титруванні суміші кислот або основ відповідні стрибки титрування з'являються тільки у тому випадку, якщо константи йонізації кислот або основ відрізняються також більше ніж у 10000 разів (або на 4 одиниці рК).

Можливість кислотно-основного титрування сильних кислот і сильних основ обмежується їх низькою концентрацією у розчинах (використання розчинів з концентрацією нижче 0,001 моль/л є недоцільним) у зв'язку з малим стрибком титрування. Для слабких кислот або слабких основ таке титрування також обмежується значеннями їх  $\text{p}K_a$  і  $\text{p}K_b$ , які повинні забезпечити величину константи кислотно-основної реакції  $K > 10^8$ .

## Лекція 4

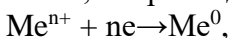
### ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1. Теоретичні основи методу.
2. Класифікації електрохімічних методів.
3. Вольтамперометрія
4. Кулонометрія
5. Потенціометрія
6. Амперометрія

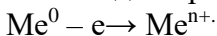
#### 1. Теоретичні основи методу.

Електрохімічні методи аналізу засновані на використанні електрохімічних властивостей аналізованих речовин. В основі електрохімічних методів аналізу лежить дослідження процесів, що протікають в електролітах або на поверхні занурених у них електродів. Ці процеси можуть надають інформацію про швидкість хімічних реакцій, природу сполук, що беруть участь в цих реакціях, термодинаміку процесів.

Електрохімічні процеси відбуваються всередині електролітичної комірки, що є електрохімічною системою і складається з електродів, вміщених у розчині електроліту. Залежно від процесу електрохімічна система може бути або електрохімічною ванною або гальванічним елементом. Електрохімічною ванною називається система, у якій за рахунок прикладеного ззовні електричного струму відбуваються хімічні перетворення речовин на електродах. В електрохімічній ванні проводиться процес електролізу (електроліз це хімічні перетворення речовин під дією електричного струму). На принципах електролізу базуються вольтамперометрія, кулонометрія та електрогравіметрія. Для процесу електролізу необхідно, щоб на електродах ванни були досягнуті потенціали розряду (виділення) іонів, що перебувають у розчині електроліту. Тоді на катодіванни будуть проходити процеси відновлення, наприклад:



а на аноді – процеси окиснення:



Основні закони електролізу (закони Фарадея):

1. Кількість перетвореної (відновленої або окисненої) у процесі електролізу речовини прямо пропорційна кількості електричного струму.

2. Маси різних речовин, виділених або розчинених при проходженні однакової кількості струму, пропорційні їх електрохімічним еквівалентам. Електрохімічний еквівалент – це маса речовини, що виділилася на електроді або розчинилася з електроду в процесі електролізу при протіканні одиниці кількості електричного струму, тобто 1 кулона. Суть законів Фарадея полягає в тому, що для виділення одного моля еквівалента будь-якої речовини в процесі електролізу необхідно витратити одну ту ж кількість струму, яка дорівнює числу Фарадея ( $F = 96500$  кулон/моль).

$$m = (Q / F) \cdot M / n, (1)$$

де  $Q$  – кількість електрики (кулон), необхідна для виділення на електроді  $m$  грамів речовини з молярною масою еквівалента, рівною  $M / n$  ( $M$  – молярна маса речовини);

$n$  – число електронів, що брали участь в електродній реакції).

$$Q = I \cdot t, (2)$$

де  $I$  – сила струму, А (ампер);

$t$  – час електролізу, с (секунда).

Система протилежна електрохімічній ванні це гальванічний елемент. Гальванічний елемент це система, що складається з провідників I і II роду, які знаходяться у контакті один з одним і де, за рахунок хімічних перетворень речовин на електродах у зовнішньому ланцюзі виникає електричний струм. Механізм протікання струму обумовлений рухом вільних електронів, тому метали називаються провідниками першого роду. Провідниками другого роду (електролітами) є розчини солей, кислот і лугів. Всі гази і пари, в тому числі пари металів при низькій напруженості не є провідниками.

В основі роботи гальванічного елемента лежать окисно-відновні реакції. Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається анодом, електрод, на якому відбувається процес відновлення, – катодом. Анодом завжди є метал із більш негативним

електродним потенціалом.

## 2. Класифікації електрохімічних методів

Існують різні способи класифікації електрохімічних методів. В таблиці 4.1 приведена класифікація електрохімічних методів за природою параметра електрохімічної комірки, що підлягає вимірюванню.

Таблиця 4.1  
Класифікація електрохімічних методів аналізу

Вимірюваний параметр	Умови вимірювання	Метод
Маса $m$ , г	$I = const$ або $E = const$	Електрогравіметрія
Струм $I$ , мкАмпер	$I = f(E)$	Вольтамперометрія
Кількість електрики $Q$ , кулон	$I = const$ або $E = const$	Кулонометрія
Потенціал $E$ , вольт	$I = 0$	Потенціометрія
Питома електропровідність $\chi$ , См/см <sup>-1</sup>	$I (1000 \text{ гц})$	Кондуктометрія

**Електрогравіметрія** – електрохімічний метод кількісного аналізу, заснований на визначенні маси досліджуваного компонента, що виділився на робочому електроді в результаті електролізу. Як правило, досліджувану речовину осаджують у вигляді металу(або оксиду) на попередньо зважений платиновий катод(або анод). Момент завершення електролізу встановлюють за допомогою специфічної чутливої реакції на цей іон. Теоретично потенціал виділення металу на катоді можна розрахувати за допомогою величин стандартних електродних потенціалів.

Електроліз проводять: при постійній напрузі між електродами, при постійній силі струму або при контрольованому потенціалі робочого електрода. При електролізі з постійною напругою відбувається зсув потенціалу робочого електрода у бік більш від'ємних величин за рахунок поляризації. Цей варіант електрогравіметрії застосовують для визначення відновлюваних речовин у присутності домішок, що відновлюються складніше, ніж

іони  $H^+$ . При електролізі з постійною силою струму необхідно періодично збільшувати зовнішню напругу, щоб компенсувати зменшення струму, що викликається концентраційною поляризацією. Більш висока селективність досягається у випадку проведення електролізу при контрольованому потенціалі робочого електрода. Звичайно потенціал робочого електрода вимірюють щодо третього електрода з відомим і постійним потенціалом, тобто електроду порівняння (насиченого каломельного або хлорсрібного). Виділений на електрод і осад повинен добре прилипати до нього, бути щільним і гладким для уникнення механічних втрат при промиванні, висушуванні та зважуванні.

**Вольтамперометрія** – це електрохімічні методи дослідження та аналізу, засновані на вивченні залежності сили струму в електролітичній комірці від потенціалу зануреного в аналізованій розчин індикаторного мікроелектрода, на якому реагує досліджувана електрохімічно активна речовина. Використовують два електроди: робочий поляризований електрод з малою поверхнею і індикаторний мікроелектрод - неполяризований, виготовлений з ртуті, срібла, золота, платини, вуглецевих матеріалів (наприклад, графіт), а також крапельні електроди, які є краплями ртуті, що випливають із дуже тонкого отвору капілярної трубки, а також платиновий, графітовий, срібний та інші електроди. Електродами порівняння слугують електроди, наприклад каломельний або хлорсрібний.

Залежно від типу індикаторного електрода вольтамперометричні методи прийнято ділити на полярографію і вольтамперометрію: якщо мікроелектродом є ртутна крапля – полярографічний метод, якщо метал (Pt, Au, Ag, Fe і т.п., або графіт) – вольтамперометрія. Вольтамперометричний аналіз проводиться в електролітичній комірці полярографа, яка складається зі скляної посудини ємністю від 1 до 50 мл із зануреними в неї робочим і допоміжним електродами. За допомогою індикаторного мікроелектрода одержують вольтамперограми - криві залежності сили струму в електрохімічному гнізді від різниці потенціалів.

Вольтамперограми дозволяють ідентифікувати розчинені речовини в електроліті, визначати їх концентрацію, а в деяких випадках знаходити термодинамічні та кінетичні параметри. Нижня

межа концентрацій, які визначаються цим методом, становить  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  М. Таким чином, за величиною потенціалу півхвилі можна провести якісний аналіз досліджуваного розчину, а за значенням граничного струму дифузії – кількісний аналіз (визначити концентрацію розчину).

**Кулонометрія** – це вимірювання кількості електричного струму, витраченої на електроліз певної кількості речовини. В основі кулонометричних методів лежать закони електролізу Фарадея.

Метод прямої кулонометрії: аналізована речовина зазнає електрохімічних перетворень безпосередньо в кулонометричній комірі.

Метод кулонометричного титрування: електролізу піддається допоміжна речовина, а продукт електролізу реагує з досліджуваною речовиною. Кулонометричні визначення можуть проводитися при постійному потенціалі (потенціостатична кулонометрія) і постійній силі струму (амперостатична кулонометрія). Вміст досліджуваної речовини розраховують за кількістю електричного струму, витраченого на генерацію необхідного для реакції з аналізованою речовиною кількості титранта. У кулонометричному титруванні використовуються хімічні реакції різних типів: кислотно-основні, окисно-відновні, комплексоутворення та ін.

**Потенціометрія** – метод дослідження та аналізу речовин, що базується на визначенні залежності між рівноважним електродним потенціалом та термодинамічною активністю компонентів, які беруть участь в електрохімічній реакції. Речовини можуть бути у рідкій, твердій або газовій фазі. У потенціометричних методах вимірюється різниця потенціалів між індикаторним електродом і електродом порівняння при відсутності струму в електрохімічному ланцюзі.

Індикаторним електродом називається такий електрод, потенціал якого залежить від зміни концентрації іонів, якими обмінюється електрод з розчином. Індикаторні електроди бувають двох типів – металеві й мембранні. Металеві

індикаторні електроди це електроди, у яких на межі розподілу фаз «метал – розчин електроліту» протікають реакції за участю

електронів.

У якості індикаторних металевих електродів використовують платину, срібло, мідь, кадмій, свинець, тобто такі метали, які здатні до зворотніх напів-реакцій. Потенціали цих металів відтворюються і повністю відображають активність їх іонів у розчині. Мембранними, або іоноселективними, називають електроди, у яких на межі розподілу фаз «електрод – розчин електроліту» протікають іонообмінні реакції.

Іоноселективні електроди можуть бути: скляні, з твердою мембраною, з рідкою мембраною, з газовою мембраною. Скляний електрод, призначений для визначення рН найбільш поширений серед іоноселективних електродів.

Основним завданням при потенціометричному титруванні є виявлення стрибка потенціалу, що відповідає кінцевій точці титрування, і знаходження еквівалентної точки. Величина потенціалу електрода, зануреного в досліджуваний розчин, пропорційна концентрації досліджуваних іонів у розчині. За потенціалом індикаторного електрода судять про концентрацію досліджуваних іонів у розчині. Потенціал індикаторного електрода визначають, порівнюючи його з постійною величиною потенціалу електрода порівняння. Залежність величини потенціалу індикаторного електрода від концентрації розчину дозволяє встановити точку еквівалентності при титруванні, тому що в цій точці концентрація досліджуваного іона стає мізерно малою, що у свою чергу призводить до різкої зміни (стрибка) потенціалу (рис.6). Аналітичним сигналом даного методу аналізу є зміна електродного потенціалу в процесі титрування.

При визначенні концентрації речовини в розчині методом потенціометричного титрування величина стрибка потенціалу поблизу еквівалентної точки тим більша, чим вища концентрація досліджуваного розчину і залежить від константи іонізації слабкої кислоти або слабкої основи. У випадку титрування сумішшю двох або більше речовин спочатку відтитровується речовина, що має більш високий ступінь іонізації та окисно-відновний потенціал.

### **Амперометрія.**

Величина струму на робочому електроді в реакції

окиснення/відновлення залежить від концентрації в розчині речовини або продукту реакції. Амперометрія заснована на вимірюванні величини струму окиснення або відновлення електроактивних частинок. Метод дозволяє визначити точку еквівалентності за величиною струму при заданому потенціалі. Точка еквівалентності або кінцева точка титрування це момент при титруванні, коли кількість реагенту, що додається, стає строго еквівалентною кількості досліджуваної речовини. При амперометричному титруванні точку еквівалентності знаходять по зламу кривої залежності сили струму від об'єму доданого робочого розчину (об'єм титранту). Форма кривих амперометричного титрування залежить від типу реакції і досліджуваних речовини (рис.7). Індикаторними електродами при амперометричному титруванні можуть бути ртутний крапельний електрод, платиновий, графітовий та інші тверді електроди.

Електрод порівняння застосовують насичений каломельний, хлорсрібний та інші електроди.

## Лекція 5

### ЕЛЕКТРОННА СПЕКТРОСКОПІЯ

1. Особливості електромагнітного випромінювання.
2. ПЧ-спектроскопія.
3. УФ-спектроскопія.
4. ЯМР-спектроскопія.

#### 1. Особливості електромагнітного випромінювання.

Фізичні методи аналізу включають в себе оптичні (фотометричні) методи, які ґрунтуються на вибірковому поглинанні електромагнітного випромінювання сполукою, що аналізується, і служать для дослідження будови, ідентифікації та кількісного визначення лікарських речовин. Типи електромагнітного випромінювання та його вплив на речовину узагальнено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Електромагнітний спектр

№ з/п	Випромінювання	$\lambda$ , см	$E$ , eВ	Процеси, що відбуваються	Методи дослідження
1.	$\gamma$ -промені	$10^{-11} - 10^{-8}$	$- 10^7$	Зміни в енергетичному стані ядер	Спектроскопія $\gamma$ -резонансу
2.	Рентгенівське випромінювання	$10^{-8} - 10^{-6}$	$- 10^5$	Зміни енергетичного стану внутрішніх електронів атомів	Рентгено-спектроскопія
3.	Ультрафіолетове і видиме (УФ)	$10^{-6} - 10^{-4}$	$- 10$	Зміни в енергетичному стані зовнішніх електронів	Електронні спектри
4.	Інфрачервоне (ПЧ)	$10^{-4} - 10^{-2}$	$- 10^{-1}$	Коливання атомів в молекулі	Коливальні спектри
5.	Мікрохвильові	$10^{-1} - 10$	$- 10^{-3}$	Коливання атомів в кристалічній решітці; зміни обертового енергетичного стану	
6.	Радіохвилі	$>100$	$<10^{-6}$	Зміни енергетичного стану спінів ядер і електронів	Спектроскопія ЯМР, ЕПР

#### 2. Інфрачервона спектроскопія

Поглинання електромагнітних хвиль в інфрачервоній частині спектра ( $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$ ) пов'язано із збудженням коливальних

станів атомів. Подібно до електронів у молекулах, що характеризуються певними енергетичними рівнями, атомні коливання хімічного зв'язку також характеризуються відповідними коливальними (енергетичними) рівнями і здатні при опромінюванні переходити на вищі. Отже, поглинута енергія витрачається на збудження коливальних рівнів або перетворюється в кінетичну енергію молекули.

До основних типів коливань відносяться валентні  $\nu$  і деформаційні  $\delta$ . Для появи деформаційних коливань необхідно витратити меншу енергію, ніж для валентних, тому вони мають меншу частоту. У свою чергу, частота  $\nu$  визначається масою атомів та енергією зв'язку. Збільшення маси зменшує частоту. Збільшення енергії зв'язку підвищує частоту. Валентні коливання, які відбуваються уздовж між'ядерного зв'язку, бувають двох типів: сифазні  $\nu^s$  і антифазні  $\nu^{as}$ , для яких ще застосовують відповідні терміни «симетричні» й «антисиметричні». Їх можна уявити, як коливання двох кульок (сфер), з'єднаних жорсткою пружиною.

Інтенсивність поглинання визначається молярним коефіцієнтом поглинання, і точність його вимірювання нижча ніж УФ-спектроскопії. Частіше інтенсивність смуги зображують, як поглинання (А) або пропускання (Т) світла в процентах. Смуги порівнюють між собою і поділяють на сильні, середні і слабкі.

У спектрах існують смуги двох типів: характеристичні – смуги, які відповідають валентним коливанням певних груп атомів, зв'язків і майже не залежить від впливу всієї молекули, тобто кожна група атомів має свою індивідуальну частоту поглинання. До характеристичних відносять смуги коливань таких груп атомів, як  $C-H$ ,  $O-H$ ,  $N-H$ ,  $C=O$ ,  $C=C$ , тощо (Табл.1.3. Додаток).

Найхарактеристичними називають смуги валентних і деформаційних коливань, що не можуть бути віднесені до конкретних груп атомів або зв'язків. До них належать смуги коливання зв'язків  $C-C$ ,  $C-N$  усієї молекули, а не окремих фрагментів. Тому незначні зміни в структурі молекули приводять до істотних змін вигляду спектра. Цю область спектра називають областю «відбитків пальців».

### 3. УФ-спектроскопія

Для дослідження будови та ідентифікації речовин, окрім розглянутого раніше методу ІЧ-спектроскопії, широко використовують електронну спектроскопію (УФ- і видима ділянка), яка ґрунтується на поглинанні електромагнітного випромінювання з довжиною хвилі 190-380 нм (УФ-область) та 380-780 нм (видима область), що супроводжується електронними переходами. Виходячи із основних положень методу молекулярних орбіталей (ММО) для органічних сполук характерними можуть бути такі електронні переходи:  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  - переходи, яким відповідає різна енергія, а, отже, і різна довжина хвилі електромагнітного випромінювання.

Аналогічно, як і в методі ІЧ-спектроскопії, речовини різних класів органічних сполук мають певні свої характерні смуги поглинання, яким відповідають певні довжини хвиль електромагнітного випромінювання.

**Насичені сполуки** містять тільки одинарний зв'язок, а тому для них можливий тільки  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переходи, які мають високу енергію і смуги поглинання знаходяться в області вакуумного ультрафіолету (до 190 нм). Для насичених сполук з гетероатомами (*O, N, S, Cl, Br, J*) характерними є також  $n \rightarrow \sigma^*$  переходи, які знаходять в більш довгохвильовій області.

**Ненасичені сполуки.** Для даного класу сполук найбільш характерними є електронні переходи:  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Спектри більшості полієнів характеризуються коливальною структурою на основній смузі поглинання. Циклічні дієни поглинають при значно більш довгих хвилях, ніж лінійні; інтенсивність поглинання у них менша.

**Карбонільні сполуки і їх похідні.** Для даного класу сполук характерними є такі електронні переходи:  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$ ,  $n \rightarrow \pi^*$ , причому останній є найбільш характерним. Смуги переходів  $n \rightarrow \pi^*$  володіють наступними властивостями (див. додатки, табл. 5):

1. Молярний коефіцієнт поглинання невеликий (для  $C = O$   $\epsilon \leq 100$ , для  $C = N$   $\epsilon \leq 2000$ ).

2. Із збільшенням полярності розчинника максимум смуги поглинання переходу  $n \rightarrow \pi^*$  зміщується в короткохвильову

сторону («синій» або гіпсохромний зсув). Вважається, що такий зсув викликаний пониженням енергії основного стану і підвищенням енергії збудженого.

3. В кислих середовищах смуга переходу  $n \rightarrow \pi^*$  зникає внаслідок блокування неподіленої пари електронів гетеро атома.

4. Переважно переходу  $n \rightarrow \pi^*$  відповідає найменша енергія, тобто смуга є найбільш довгохвильовою в спектрі.

Спряження кратного зв'язку з карбонільною групою викликає виникнення в спектрі смуги поглинання переходів  $\pi \rightarrow \pi^*$  і  $n \rightarrow \pi^*$ , зміщених в довгохвильову область і більшої інтенсивності.

Із збільшенням полярності розчинника  $\pi \rightarrow \pi^*$  смуга зазнає «червоного» (батохромного зсуву), а  $n \rightarrow \pi^*$  смуга – «синього» (гіпсохромного зсуву).

Спектри похідних карбонільних сполук (семикарбазидів, тіосемикарбазидів, фенілгідразонів) містять інтенсивні смуги поглинання в області вище 220 нм, які перекривають смуги переходів  $n \rightarrow \pi^*$  (див. додатки, табл. 6).

Сполуки із атомами нітрогену: нітропарафіни ( $C - NO_2$ ), алкіл нітрата ( $O - NO_2$ ), нітрагіни ( $N - NO_2$ ), нітрузо сполуки ( $C - NO$ ) містять смуги поглинання  $n \rightarrow \pi^*$  переходів вище 250 нм

#### 4. ЯМР-спектроскопія

Спектроскопія ядерно-магнітного резонансу (ЯМР) – вид спектроскопії, яка реєструє переходи між магнітними енергетичними рівнями атомних ядер, викликані радіочастотним випромінюванням. Тільки ядра зі спіновим квантовим числом  $I$ , відмінним від «0», можуть викликати сигнал ЯМР, або бути активними в ЯМР.

Спінове квантове число ядро визначається числом протонів і нейтронів в ядрі. Існує емпіричне правило:

- 1)  $I$  рівне «0» для ядер с парним числом протонів і нейтронів;
- 2)  $I$  рівне цілим числом (1, 2, 3...) для ядер с непарними числами і протонів і нейтронів;

3) І рівне напівцілим числам ( $1/2$ ,  $3/2$ ,  $5/2$  і т.д.) для ядер з парними числами протонів і непарними числами нейтронів і навпаки.

По суті, експеримент ЯМР полягає в тому, щоб повідомити енергію ядру і перевести його з одного енергетичного рівня на інший, більш високий рівень. оскільки точне значення  $\Delta E$  залежить від молекулярного оточення збудженого ядра, є можливість зв'язати величину  $\Delta E$  з будовою молекули і в підсумку визначити структуру всієї молекули.

*Сигнали в спектрах ЯМР можуть давати тільки ядра атомів, володіючих непарним спіновим числом.*

Таким чином, найбільш поширені ізотопи вуглецю  $^{12}\text{C}$ , кисню  $^{16}\text{O}$  і багато інших, наприклад, дейтерій, будучи немагнітними, не реєструються в ЯМР-спектрах.

*Із ядер атомів, найбільш часто зустрічаються в органічних сполуках, магнітним моментом володіють ізотопи  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{17}\text{O}$ .*

Спектроскопія ЯМР використовується для реєстрації сигналів даних ядер. Найбільше поширення в дослідженні органічних речовин має спектроскопія протонного магнітного резонансу (ПМР, ЯМР<sub>1H</sub>) і ЯМР на ядрах ізотопу  $^{13}\text{C}$  (ЯМР<sub>13C</sub>).

Ампулу зі зразком поміщають між полюсами сильного магніту. В магнітному полі протони миттєво орієнтуються в напрямку поля  $H_0$  (подібно маленьким стержневим магнітам). В перший момент після внесення зразку число ядер, орієнтованих уздовж поля і проти поля, однакове (50% на 50%).

Внаслідок обміну енергією між системами ядер («спінів») і їх оточенням («решіткою») число ядер на нижньому енергетичному рівні достатньо швидко зростає до величини, трохи більшою 50%.

Протони, орієнтовані уздовж поля, знаходяться в більш низькому енергетичному стані, ніж протони, орієнтовані проти магнітного поля.

Ми пам'ятаємо, що в кінцевому підсумку  $\Delta E = h\nu$ ; це означає, що повинна існувати така частота електромагнітного випромінювання, яка виявиться рівною різниці енергій між більш

високим енергетичним станом ядра (орієнтація проти  $H_0$ ) і більш низьким його станом (орієнтація уздовж  $H_0$ ). Якщо на ядро впливати саме цією частотою, воно буде взаємодіяти з випромінюванням і змінить свій енергетичний стан. Ті ядра, які находились в більш високому енергетичному стані, перейдуть на нижчий рівень, і навпаки. Проте, оскільки на нижньому енергетичному рівні існує деяка недостача ядер, в більш високий енергетичний рівень перейде більша кількість ядер, і в результаті взаємодії ядер із випромінюванням даної частоти виникає поглинання електромагнітного випромінювання. Саме це поглинання і викликає сигнал ЯМР.

*Точне значення частоти, яка викликає переходи між енергетичними рівнями даного ядра, називається резонансною частотою цього ядра.*

Основними характеристиками спектрів ЯМР являються:

- хімічний зсув;
- мультиплетність;
- константа спіну – спінової взаємодії;
- площа сигналу резонансу.

Ці характеристики залежать від хімічного середовища даного ядра або групи ядер, від числа з'єднаних ядер, володіючих магнітним моментом, від них відносного розташування, а також від числа аналізованих ядер в різних структурних фрагментах молекули.

### **Хімічний зсув**

*Різницю положення сигналу даного протона і положення сигналу стандарту називається хімічним зсувом даного протона.*

В якості стандарту частіше всього використовують тетраметилсилан (ТМС)  $Si(CH_3)_4$ . Запис ЯМР-спектра проводять таким чином, щоб  $H_0$  зростало зліва направо. При цьому хімічний зсув сигналу ТМС приймають за нуль, і реєструється в найбільш сильному полі (права частина спектру).

В практиці ЯМР-аналізу хімічний зсув виражають в мільйонних долях (м.д.) і позначають символом « $\delta$ ». Хімічні зсуви не

залежать від робочої частоти спектрометра:  $\delta = \Delta\nu \cdot 10^6$  робоча частота приладу, (Гц).

Виявилось, що хімічні зсуви протонів органічних сполук різних класів лежать в різних областях і, таким чином, по положенню сигналу ЯМР можна визначити будову речовини.

### Спін-спінова взаємодія

Сигнали протона (групи протонів) в спектрі можуть бути представлені у вигляді одиночної лінії (такий сигнал називається «синглет») або у вигляді груп ліній.

Якщо сигнал представлений у вигляді двох ліній певної інтенсивності – сигнал називається «дублет»; у вигляді трьох ліній – «триплет», у вигляді чотирьох – «квадруплет», або «квартет». Сигнал може бути представлений групою з шести і більше ліній, в цьому випадку кажуть про мультиплет. Кожна лінія будь якого мультиплету буде ВІДСТОЯТИ від сусідніх ліній того ж мультиплету на одне і те ж число герц. Інтенсивність лінії кожного мультиплету можна отримати із таблиці, яка називається трикутником Паскаля (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

Трикутник Паскаля

Число еквівалентних ядер, викликаючи розщеплення	Мультиплетність спостережуваному сигналу	Відносна інтенсивність ліній і їх розміщення в спостережуваному мультиплеті
0	синглет	1
1	дублет	1 1
2	триплет	1 2 1
3	квартет	1 3 3 1
4	квінтет (пентет)	1 4 6 4 1
5	секстет	1 5 10 10 5 1

Розщеплення сигналу протона на компоненти відбувається завдяки *спін-спіновим взаємодіям – взаємодія спінів протонів через електронні зв'язки.*

Зазвичай спін-спінова взаємодія поширюється дуже слабо не даліше трьох зв'язків, якщо тільки це не напружені цикли, мостові системи, делокалізовані системи (в ароматичних або ненасичених сполуках).

**Чи можливо заздалегідь передбачити вид сигналу (мультиплетність)?** Так, можливо. Для цього використовують наступне правило.

*Якщо  $n$  протонів однієї групи (позначим «А») взаємодіють з  $n'$  протонами другої групи (позначим «В»), то сигнал протонів групи «А» буде складатися з  $n' + 1$  ліній, а сигнал протонів «В» - із  $n + 1$  ліній (загальне правило  $2nI + 1$ , так як для протона  $I = 1/2$ , то мультиплетність рівна  $n + 1$ ). Таким чином, те або інше розщеплення сигналу в спектрі ПМР дозволяє визначити структуру речовини.*

### **Константа спін-спінової взаємодії**

**Вище було відмічено, що якщо сигнал представлений у вигляді мультиплету (дублет, триплет, квадруплет і т.д.), лінія кожного мультиплету буде відстояти від сусідніх ліній того ж мультиплету на одне й теж число герц. Числове значення цієї відстані називається константою спін-спінової взаємодії і позначається « $J$ ».**

Константа спін-спінової взаємодії характеризує ступінь взаємодії між ядрами і не залежить від  $H_0$ . Це дуже важливо, оскільки дозволить відрізнити, наприклад, два синглетна від дублета, записав спектр при двох різних радіочастотах. Якщо інтервал в герцах між двома лініями не змінився, то сигнал представляє собою дублет.

Величина  $J$  залежить від декількох факторів, серед яких слід назвати відносно розташування взаємодіючих ядер і число розділяючі їх зв'язків. Спін-спінова взаємодія зазвичай не спостерігається між протонами, розділеними більш ніж трьома простими зв'язками. При наявності «на шляху взаємодії» кратних зв'язків загальне число зв'язків, через які може спостерігатися спін-спінова взаємодія, зростає.

Константа спін-спінової взаємодії залежить і від геометричних факторів. Так, ЯМР  $^1H$  на сьогоднішній день

являється найбільш інформативним методом для ідентифікації *цис*- і *транс*-ізомерних алкенів: константи спін-спінової *транс*-взаємодії, завжди більша, ніж відповідні *цис*-константи.

### **Інтенсивність сигналу**

В експерименті ЯМР можна визначити відносну кількість еквівалентних по хімічному зсуву протонів. Іншими словами, методом ЯМР можна визначити, скільки протонів «відповідальні» за даний сигнал.

*Інтенсивність сигналу пропорційна кількості протонів кожного типу і вимірюється площею піку.* Відносні інтенсивності різних сигналів показані в спектрі ступінчатої інтегральної кривої.

Однак висота ступені не дає точного числа протонів, відповідних сигналу, а тільки пропорційна цьому числу. Порівнюючи висоту ступенів, відповідних різним сигналам в спектрі, визначають відносні числа протонів, відповідних цим сигналам. Наприклад, якщо на інтегральній кривій є дві ступені з інтенсивностями 2 і 3, це означає, що протони, відповідні цим сигналам, присутні в співвідношенні 2:3 відповідно. Але їх може бути 6 одного типу і 9 – іншого!

*Відмітим у висновку, площа мультиплету відображає число протонів, викликаючи даний сигнал, а мультиплетність сигналу – число протонів, взаємодіючих з розглядуваним протоном (або протонами).*

Таким чином, із спектра ЯМР одержуємо три головні параметри, які дозволяють визначити будову молекули – хімічний зсув сигналу, його мультиплетність і інтегральну інтенсивність. Зміна інтегральних інтенсивностей сигналів дозволяє використовувати спектроскопію ПМР також і для кількісного визначення складу сумішей органічних сполук.

## Лекція 6

# ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ.

1. Класифікація хроматографічних методів
2. Розподільна хроматографія.
3. Адсорбційна хроматографія.
4. Йонообмінна хроматографія.
5. Осадова хроматографія.

### 1. Класифікація хроматографічних методів

Термін “хроматографія” походить від грецьких слів: “хрома” – колір, “графо” – писати. Хроматографія – найчастіше використовуваний аналітичний метод. Цей метод служить для розділення, ідентифікації та кількісного визначення газоподібних, рідких і твердих речовин з молекулярною масою від 1 до 106 . Це можуть бути ізотопи водню, йони металів, синтетичні полімери, білки та ін. За допомогою хроматографії отримана обширна інформація про будову та властивості органічних речовин багатьох класів. Використання хроматографічних методів для розділення білків серйозно вплинуло на розвиток сучасної біохімії. Хроматографію з успіхом використовують в наукових дослідженнях та в клінічній практиці в найрізноманітніших галузях біології та медицини, у фармації та криміналістиці: для терапевтичного моніторингу у зв’язку з ростом нелегального вживання наркотиків, ідентифікації антибіотиків і віднесенні їх до того чи іншого класу антибактеріальних препаратів, для визначення найважливіших класів пестицидів і для моніторингу навколишнього середовища. Такі переваги як універсальність, експресність і чутливість роблять хроматографію важливим аналітичним методом. Більш, ніж десять праць (1957-1980), виконаних з використанням хроматографічних методів, були нагороджені Нобелівською премією; серед авторів методичних робіт, нагороджених преміями, А.Тизеліус (1948), А.Мартін і Р.Сіндж (1956).

Хроматографія – це фізико-хімічний метод розділення речовин, який базується на розподілі компонентів між двома фазами – нерухомою та рухомою. Нерухомою (стаціонарною) фазою

звичайно служить тверда речовина (її часто називають сорбентом) або плівка рідини, нанесена на поверхню твердої речовини. Рухомою фазою є рідина або газ, який протікає через нерухому фазу.

Хроматографічне розділення речовин можливе через нерівномірний розподіл компонентів суміші між рухомою та нерухомою фазами, обумовлений різною спорідненістю окремих компонентів до цих фаз або різною здатністю до дифузії в цих фазах. Слід відмітити, що на практиці часто приходиться мати справу з такими методами, які не можна віднести ні до однієї з названих нижче груп.

В основу загальноприйнятих класифікацій численних хроматографічних методів покладено наступні ознаки: агрегатний стан рухомої та нерухомої фаз, механізм взаємодії сорбент-сорбат, форма шару сорбенту (техніка виконання), мета хроматографування.

За агрегатним станом фаз хроматографію ділять на газову і рідинну. Газова хроматографія складається з газорідинної та газотвердофазної, рідинна – з рідинно-рідинної, рідинно-твердофазної та рідинно-гелевої. Перше слово в назві методу характеризує агрегатний стан рухомої фази, друге – нерухомої.

За механізмом взаємодії сорбенту і сорбату можна виділити декілька видів хроматографії: розподільна хроматографія базується на різниці між розчинністю речовин в нерухомій фазі (газорідинна хроматографія) або на різниці в розчинності речовин в нерухомій та рухомій фазах; адсорбційна хроматографія – на різниці в адсорбованості речовин твердим сорбентом; йонобмінна хроматографія – на різній здатності речовин до йонного обміну; ексклюзійна хроматографія – на різниці в розмірах і формах молекул досліджуваних речовин; афінна хроматографія – на специфічній взаємодії, характерній для деяких біологічних та біохімічних процесів. Цими видами не вичерпуються всі механізми розділення. Наприклад, існує осадова хроматографія, що базується на утворенні осадів, що відрізняються між собою розчинністю, адсорбційно-комплексоутворююча, основана на утворенні координаційних сполук різної стійкості у фазі і на поверхні сорбенту та ін. Слід відмітити, що класифікація за механізмами взаємодії дуже умовна: її використовують у тому випадку, якщо відомий домінуючий

механізм. оскільки дуже часто процес розділення відбувається за декількома механізмами.

За технікою виконання виділяють колонкову хроматографію, коли розділення проводиться в спеціальних колонках, і площинну хроматографію, коли розділення проводиться на спеціальному папері (паперова хроматографія) або в тонкому шарі сорбенту (тонкошарова хроматографія).

За метою хроматографування виділяють аналітичну хроматографію (якісний та кількісний аналіз); препаративну хроматографію (для отримання речовин в чистому вигляді, для концентрування і виділення мікродомішок); промислову (виробничу) хроматографію для автоматичного управління процесом (при цьому цільовий продукт з колонки поступає в датчик). хроматографію широко використовують для дослідження розчинів, каталітичних процесів, кінетики хімічних процесів.

За способом отримання хроматограм розрізняють елюентну, витіснювальну і фронтальну хроматографію.

Рухому фазу, яку вводять в шар нерухої фази, називають елюентом, а рухому фазу, яка виходить з колонки і містить досліджувані компоненти, – елюатом. В елюаті тим чи іншим способом визначають досліджувані компоненти.

## **2. Розподільна хроматографія.**

Суміш компонентів, розчинена в системі з двох фаз, що не змішуються між собою. або частково змішуються, розподіляється між ними залежно від розчинності індивідуальних компонентів у цих фазах, або, точніше кажучи, відповідно до спорідненості з цими фазами. Розподіл компонентів визначається константою розподілу. Вона являє собою відношення рівноважної концентрації даного компонента в нерухомій фазі до рівноважної концентрації того ж компонента у рухомій фазі. таким чином, ефективність розділення компонентів визначається тим, наскільки відрізняються їхні константи розподілу. Необхідною умовою розподільної хроматографії є рухливість однієї з фаз, тобто одна з фаз повинна переміщатись відносно другої, а для цього необхідно іммобілізувати одну із фаз. Така закріплена рідка фаза називається нерухою

фазою. Друга фаза повинна повільно переміщатись вздовж поверхні розділу з першою і вона називається рухомою фазою.

В розподільній хроматографії, як правило, використовується система з двох рідких фаз, причому одна фаза багатша на органічний розчинник, а друга – на воду. Водна фаза звичайно закріплюється на твердих гідрофільних носіях, наприклад, силікагелі, діатомітовій землі, крохмалі, гідрофільних гелях, подрібненій целюлозі, фільтрувальному попері. Органічна фаза звичайно виконує роль рухомої фази. Однак, в деяких випадках доцільніше насичувати органічною фазою носій, просочений гідрофобною речовиною, а водну використовувати як рухому. Такий спосіб розділення отримав назву обернено-фазної хроматографії.

Розділення речовин методом розподільної хроматографії можна проводити також за допомогою газової та нелеткої рідкої фази, якщо остання закріплена на відповідному твердому носії. Тут також використовується різниця в розчинності досліджуваних компонентів у рідкій фазі. менш розчинні або леткіші (при даній температурі) компоненти швидше переносяться газом-носієм, завдяки чому і здійснюється їхнє розділення (варіант газорідної хроматографії).

### **3. Адсорбційна хроматографія**

Концентрація окремих компонентів суміші на межі розділу двох фаз міняється. На такій межі відбувається концентрування розчинених компонентів. Це явище називається адсорбцією. Ступінь концентрування окремих компонентів проворційний їхнім коефіцієнтам адсорбції. Якщо одна фаза рухається відносно другої, то завдяки різниці між коефіцієнтами адсорбції компонентів суміші створюється різниця на межі двох фаз, тобто відбувається розділення. Найчастіше використовується варіант адсорбції на межі рідкої та твердої фази. Класичним прикладом адсорбційної хроматографії є розділення, запропоноване М.Цветом. У скляній трубці знаходяться частинки твердого сорбенту, вони обтікаються відповідним розчинником, який несе у розчиненому вигляді досліджувану суміш, а розділення компонентів відбувається на поверхні сорбенту. Аналогічне розділення може відбуватись також між газовою та твердою фазами. Такий процес характерний для

газоадсорбційної хроматографії. Адсорбція та десорбція можуть відбуватись також і на поверхні розділу між газовою та рідкою фазами. Цей метод називається пінним аналізом, однак не має практичного значення.

#### **4. Йонообмінна хроматографія**

Цей метод аналізу базується на обміні йонів досліджуваних речовин, які знаходяться в розчині, на йони йонообмінника. Йонообмінники називають йонітами.

Двофазну систему можна отримати, пропускаючи через колонку з набухлим йонообмінником водний розчин суміші компонентів. Якщо досліджувані компоненти утворюють в розчині йони, то ці йони електростатично взаємодіють з йоногенними функціональними групами йонообмінника, причому така взаємодія супроводжується йонним обміном. Йони з більшим зарядом мають більшу спорідненість з йонообмінником, ніж йони з меншим зарядом. Таким чином, характер йонообмінного хроматографічного розділення компонентів суміші залежить від різниці зарядів цих компонентів. Середній заряд йоногенного компонента визначається зарядом йону і величиною константи йонізації йонообмінної групи, а, відповідно, і від рН середовища.

Якщо компоненти відрізняються зазарядами їхніх йонів, константами йонізації йоногенних груп або за розмірами йонів, то вони характеризуються різною спорідненістю до частинок йонообмінника. Якщо одна фаза переміщається відносно другої, то при цьому, як і в інших видах хроматографії, компоненти суміші діляться.

Відповідно до природи сполук йонообмінники діляться на 2 групи: неорганічні (наприклад, природні цеоліти, оксид алюмінію, фосфат цирконію) та органічні (наприклад, синтетичні смоли, сульфовугілля, модифіковані целюлоза, агароза, полідекстран).

Залежно від того, які йони йонообмінника обмінюються з йонами, що містяться в розчині, йонообмінники діляться на катіоніти, аніоніти та амфоліти.

Катіоніти містять йоногенні функціональні групи кислотного характеру ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), які обмінюють

протон водню на катіони, які знаходяться в розчині. Катіонообмінні реакції записують як звичайні хімічні реакції:

Аніоніти характеризуються наявністю в їхньому складі йоногенних груп основного характеру ( $-N(CH_3)_3^+ = NH_2^+ = NH^+$ ). Аніоніти, що приєднали воду, легко обмінюють йони  $OH^-$  на йони солей:

Амфоліти – це йонообмінники, які мають амфотерні властивості. Залежно від рН середовища вони можуть вступати в реакції обміну з катіонами і аніонами, які знаходяться в розчині.

У більшості випадків реакції обміну йонів є оборотними. У зв'язку з цим катіоніт або аніоніт після його використання для йонного обміну можна регенерувати. З цією метою використаний катіоніт промивають розчином кислоти, а аніоніт – розчином лугу.

## 5. Осадова хроматографія

У 1946 р. Є.Н.Гапон зі співробітниками сформулювали основи осадової хроматографії. За Є.Н.Гапоном утворення осадових хроматограм не пов'язано з сорбційним механізмом.

Метод осадової хроматографії базується на використанні різниці в розчинності осадів, утворених на хроматограмах. Утворення малорозчинних осадів відбувається в певному порядку, обумовленому їхньою розчинністю.

Розділення речовин цим методом може проводитись на колонках і на папері.

При використанні колонкового варіанту в колонку вносять інертний носій і речовину-осаджувач (реагент, що взаємодіє з досліджуваними сполуками). Потім через колонку пропускають розчин суміші досліджуваних речовин. При цьому на твердому носії утворюються зони осадів, порядок розташування яких на хроматограмах залежить від розчинності утворених осадів. Уявимо, що в досліджуваному розчині містяться два йони, які дають осад з реагентом. після пропускання досліджуваного розчину через колонку, заповнену носієм і реагентом, утворюються дві зони, які будуть розташовуватись в колонці залежно від розчинності (добутку розчинності) утворених осадів. У верхній зоні буде знаходитись речовина, яка має меншу розчинність, ніж осад другої речовини.

Носії та реагенти-осаджувачі. У більшості випадків осадово-

хроматографічне розділення речовин відбувається на колонці, заповненій носієм та реагентом-осаджувачем.

Як носії в осадовій хроматографії використовуються малорозчинні високодисперсні речовини з високорозвинутою поверхнею (силікагель, оксид алюмінію, сульфат барію, порошок кварцу, азбест, деякі катіоніти та аніоніти, скляна пудра). Ці речовини повинні бути інертними до йонів, які знаходяться в розчині, який хроматографують.

Реагентами-осаджувачами можуть бути речовини, які утворюють з досліджуваними йонами осади, які повинні затримуватись на використовуваному носії. Як осаджувачі використовують органічні та неорганічні речовини, які утворюють малорозчинні сполуки з досліджуваними речовинами з різними добутками розчинності. Дуже часто перевагу надають органічним реагентам, оскільки вони мають кращу вибірковість і вищу чутливість у порівнянні з неорганічними.

Осадова хроматографія на папері. Для отримання осадових хроматограм як носій використовують папір для хроматографування, який повинен мати однакову щільність по всій поверхні. Вибраний папір нарізують невеликими смугами або кругами і занурюють в розчин реагенту-осаджувача. Після цього просочений папір висушують на повітрі. На висушений папір з реагентом-осаджувачем наносять 1-2 краплини досліджуваного розчину (первинна хроматограма). Після всмоктування розчину папером провдять промивання первинної хроматограми. З цією метою в центр первинної хроматограми капіляром наносять 1-2 краплі розчинника, в якому була розчинена суміш досліджуваних речовин. промиту таким чином хроматограму висушують на повітрі і обприскують за допомогою пульверизатора проявляючим реагентом. Речовини, розділені методом осадової хроматографії, знаходяться на хроматограмі у вигляді концентричних кілець, які можна виявити візуально, якщо утворені сполуки мають забарвлення, або за допомогою деяких фізико-хімічних методів аналізу. Наприклад, люмінесцентного аналізу.

-24 **Хімія і методи аналізу. Модуль 2:** конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти освітньо-професійної програми «Технології легкої промисловості» галузі знань 18 Виробництво та технології спеціальності 182 Технології легкої промисловості денної та заочної форм навчання/ уклад. О.І. Гулай. Луцьк : ЛНТУ, 2022. 54 с.

Методичні вказівки укладені відповідно до робочої програми дисципліни «Хімія і методи аналізу». Наведено теоретичний матеріал лекцій другого модуля, список рекомендованої літератури.

Для студентів спеціальності 182 Технології легкої промисловості.

Комп'ютерний набір  
Редактор

О.І. Гулай  
О.І. Гулай

Підп. до друку \_\_\_\_\_ 2022 р.  
Формат 60x84/16. Папір офс. Гарнітура Таймс.  
Ум. друк. арк. \_3\_ Тираж \_\_\_\_ прим. Зам. \_\_\_\_\_

Інформаційно-видавничий відділ  
Луцького національного технічного університету  
43018 м. Луцьк, вул. Львівська, 75  
ІВВ ЛНТУ