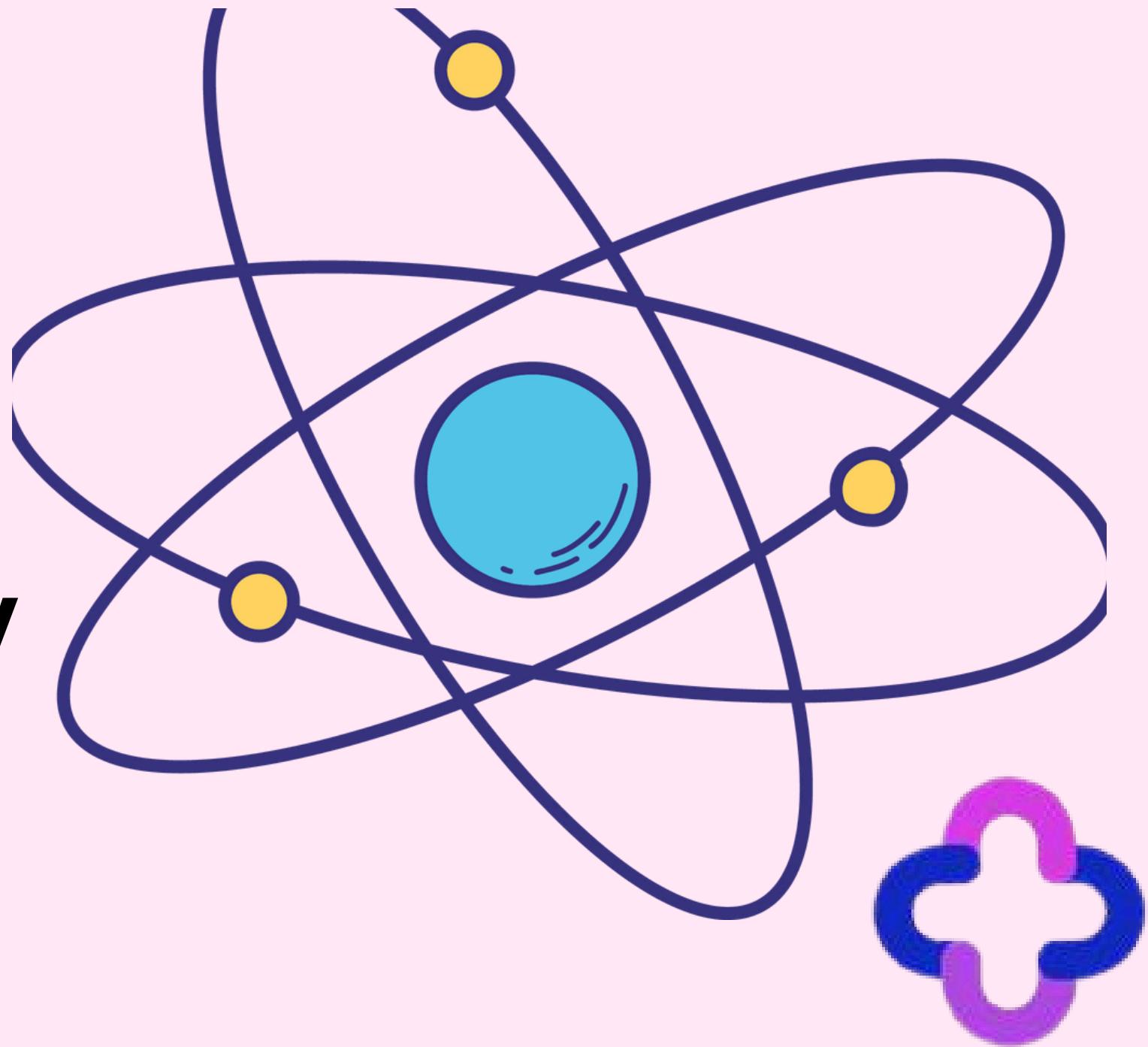


Розділ: Теоретичні основи фармацевтичного аналізу

Підрозділ: ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ.

Реакції ідентифікації іонів

**ТЕМА: Теорія та практика аналізу
катіонів (кислотно-основна
класифікація)**



ТЕМА: Теорія та практика аналізу катіонів (кислотно-основна класифікація)

Аналітичну хімію умовно поділяють на такі частини:

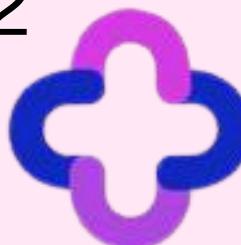
- а) якісний аналіз;**
- б) кількісний аналіз;**
- в) інструментальні методи аналізу**

ЗАСТОСУВАННЯ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ У ФАРМАЦІЇ

У фармації якісні хімічні реакції використовують у таких випадках:

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

Наприклад, для ідентифікації заліза сульфату гептагідрату ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) за Державною Фармакопеєю України (ДФУ) проводять якісні реакції на катіони Fe^{2+} й аніони SO_4^{2-}



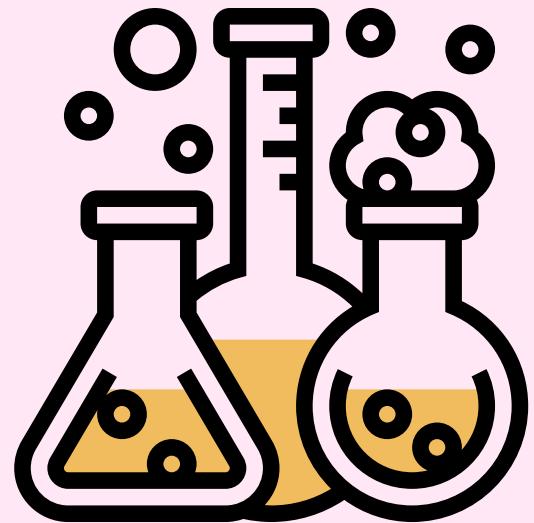
Поняття “аналітичні властивості речовин”.

Хімічні і фізико-хімічні аналітичні властивості речовин

З курсу середньої школи відомі такі поняття, як «**фізичні властивості**» та «**хімічні властивості**».

В аналітичній хімії використовують специфічний термін: «аналітичні властивості речовин».

Це — певні хімічні властивості, або фізичні властивості, або фізико-хімічні властивості, що використовуються в аналітичній хімії.



Якщо використовують хімічні аналітичні властивості, то це – хімічні методи аналізу. У хімічних методах якісного аналізу використовують якісні аналітичні реакції.

За допомогою таких реакцій потрібний хімічний елемент чи функціональну групу перетворюють у сполуку, яка має ряд характерних властивостей: колір, запах, утворює осад тощо.

Речовина, що використовується для проведення аналітичної реакції, називається реагентом або реактивом



1. Сутність якісного хімічного аналізу.

Класифікація методів якісного аналізу (дробний та систематичний, по кількості речовини, що визначають і способу виконання: мікрокристалоскопічний, краплинний аналіз, реакції забарвлення полум'я).

Якісний аналіз призначений для якісного визначення речовин, елементів (іонів), функціональних груп, а також має завдання ідентифікувати речовини – встановлювати їх аналогії з певним еталоном.

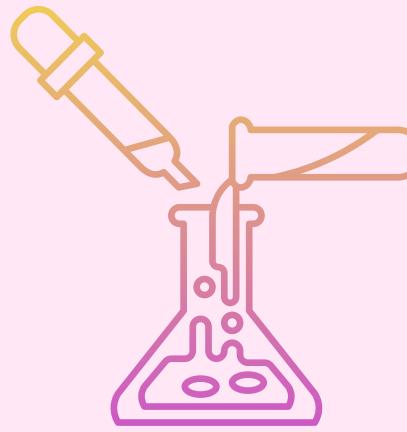
Класифікація методів якісного аналізу:

- Дробний аналіз застосовує специфічні реакції, які дають можливість визначити іон або речовину у досліджуваній пробі в присутності усіх компонентів проби.
- Систематичний – передбачає розділення суміші досліджуваних іонів (речовин) на аналітичні групи за допомогою групових реагентів з наступним виявленням кожного іона.

За способом виконання:

- Реакції у пробірці
- Мікрокристалоскопічні реакції (проводять на предметному склі та за допомогою мікроскопу)
- Краплинний аналіз (проводять або на фільтрувальному папері, або на пластиці)
- Проба за забарвлення полум'я (використовують петлю з платинового або ніхромового дроту)





ВИМОГИ

Аналітичні реакції мають відповідати таким вимогам:

- Мати аналітичний сигнал
- Бути селективними (специфічними)
- Бути чутливими
- Бути відтворюваними
- Проходити з достатньою швидкістю



Загальні-групові та специфічні реагенти

Реагенти – речовини, які викликають перетворення досліджуваних речовин з утворенням нових сполук з характерними властивостями.

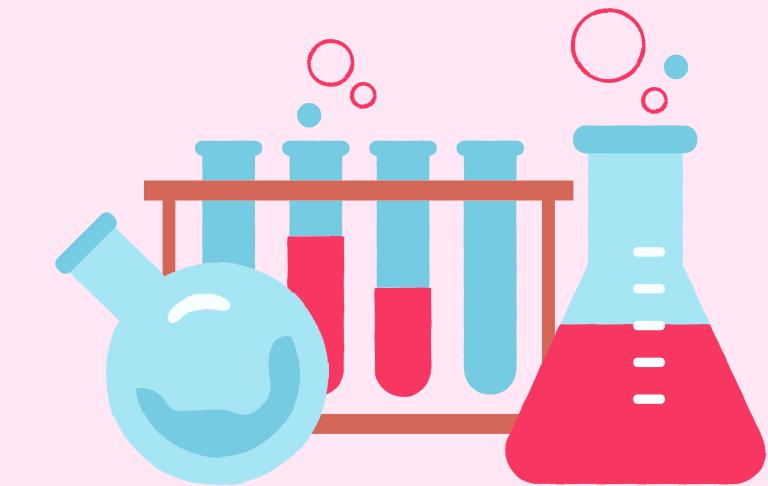
Вони бувають:

- **спеціфічні** – за допомогою них можна в певних умовах виявити одні йони або речовини у присутності інших йонів або речовин за специфічною зміною кольору, утворенню характерного осаду, виділенню газу. Прикладом специфічної реакції є відкриття іонів дією розчину сильного лугу при нагріванні
- **загальні** – в них реактив реагує з декілька йонами, дозволяють виявити наявність або відсутність певної групи йонів. Тому їх ще називають груповими.



ХАРАКТЕРИСТИКА ЧУТЛИВОСТІ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

- **Межа виявлення** – найменша кількість компонента (у мкг), при якому даною методикою можна визначити присутність визначуваного компонента з довірчою імовірністю 0,9 (позначається C_{min} 0,9).
- **Граничне розведення** - об'єм максимально розведеного розчину (у мл), що містить 1г визначуваної речовини або визначуваних іонів
- **Гранична концентрація** – найменша концентрація (г/мл) розчину, у якому ще можна визначити досліджувану речовину за допомогою використованої аналітичної реакції
Мінімальний об'єм гранично розведеного розчину – найменший об'єм аналізованого розчину (мл), необхідний для виявлення досліджуваної речовини використованою аналітичною реакцією





Якщо використовують хімічні аналітичні властивості, то це – хімічні методи аналізу.

У хімічних методах **якісного аналізу** використовують **якісні аналітичні реакції**. За допомогою таких реакцій потрібний хімічний елемент чи функціональну групу перетворюють у сполуку, яка має ряд характерних властивостей: колір, запах, утворює осад тощо.

Речовина, що використовується для проведення аналітичної реакції, називається реагентом або реактивом.

Хімічні методи мають високу селективність, відносно прості за виконанням, але чутливість їх не дуже висока: $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л.





У тих випадках, коли потрібна **більш висока чутливість**, використовують **фізико-хімічні** або **фізичні** методи аналізу.

У фізичних методах аналізу використовують фізичні аналітичні властивості.

Наприклад,

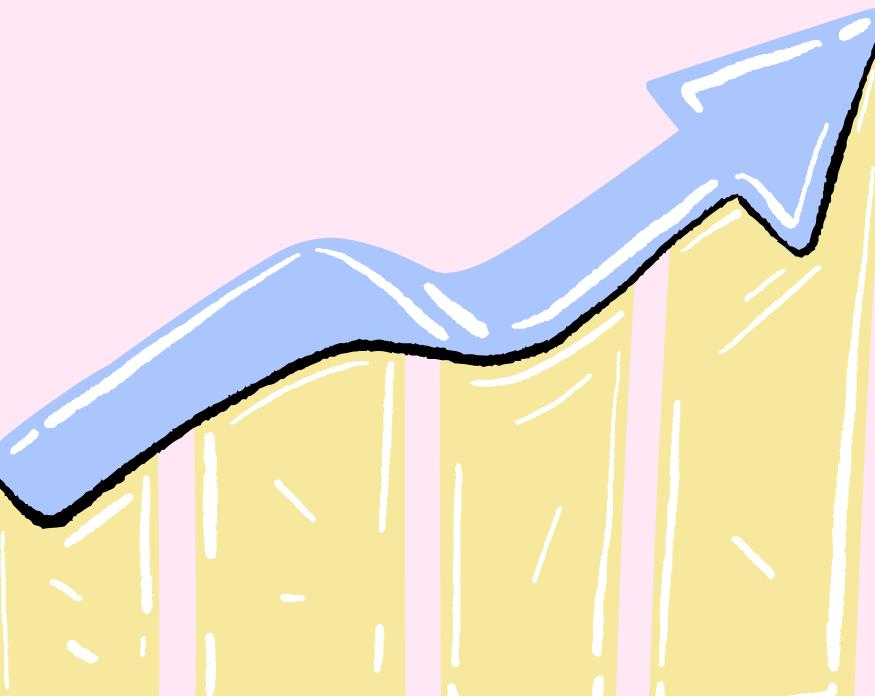
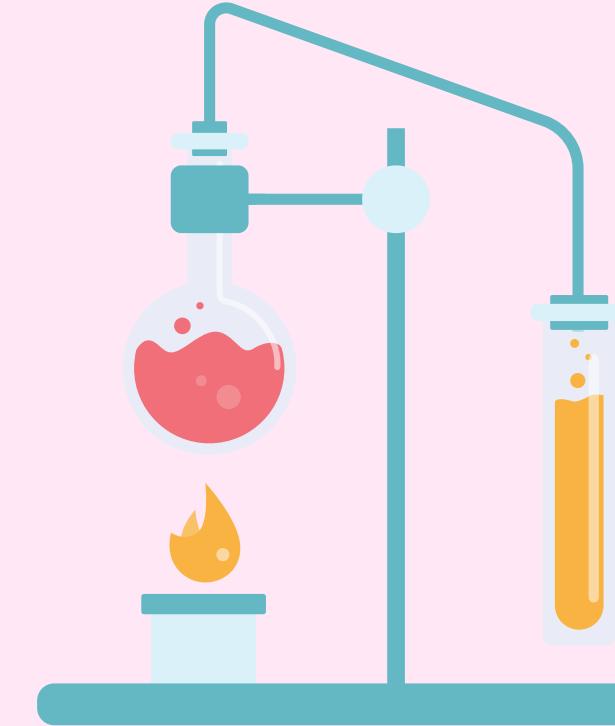
- У спектральному якісному аналізі використовують спектри випромінювання, бо кожний хімічний елемент має характерний для нього спектр випромінювання. За спектром випромінювання хімічний елемент гелій був відкритий спочатку на сонці за спектральними лініями сонячного випромінювання, а потім знайдений на землі.
- У люмінесцентному якісному аналізі використовують спектри люмінесцентного випромінювання, які характерні для індивідуальної речовини





у фізико-хімічних методах аналізу спочатку виконують відповідну хімічну реакцію з визначуваною речовиною, а потім вимірюють відповідну фізичну аналітичну властивість.

Так, наприклад, у досліджуваний розчин додають реагент NH_4SCN , якщо в розчині є іони Fe^{3+} , то утворюється комплексна сполука червоного кольору. Вимірюють інтенсивність червоного забарвлення, за величиною інтенсивності забарвлення розраховують концентрацію іонів Fe^{3+} у досліджуваному розчині





СПОСОБИ ВИКОНАННЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

Аналітичні реакції виконують 1.«**сухим**» та 2.«**мокрим**» способом.

У першому випадку пробу, яку аналізують, і аналітичний реагент беруть у твердому стані і, як правило, нагрівають до високої температури. До таких реакцій відносяться:

1. Реакція забарвлення полум'я. Летючі солі деяких металів на платиновий дротині вносять у ту частину полум'я газового пальника, яка не світиться, і спостерігають колір забарвлення полум'я. Так, наприклад, солі натрію дають інтенсивне забарвлення, солі міді — зелене тощо.

2. Реакції, що відбуваються, якщо сплавляти аналізовану речовину з сухим реагентом (Na_2CO_3 ; KClO_3 ; KNO_3 тощо) при сильному нагріванні. При цьому утворюються забарвлені продукти, колір залежить від наявності відповідних компонентів. Такі реакції використовують для попередніх випробувань, вони носять допоміжний характер.

Основними реакціями в якісному аналізі є виконані "мокрим" способом реакції у розчині: до розчину, що містить досліджувану речовину додають відповідний реагент.

Такі реакції повинні супроводжуватися ефектом, який легко помітити: зміна забарвлення розчину, утворення осаду, розчиненням осаду, виділення газу тощо.



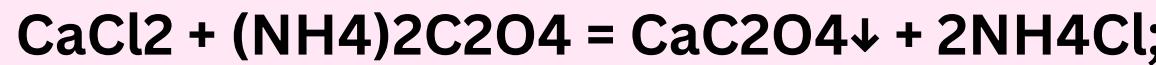
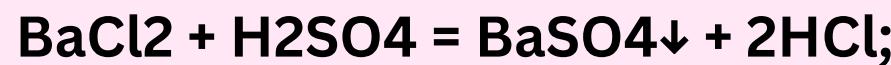
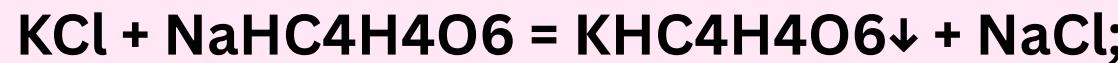
Основні типи хімічних реакцій, що використовуються в аналітичній хімії реакції:

- нейтралізації,
- осадження,
- комплексоутворення
- окислюально-відновні реакції

В аналітичній хімії використовують практично всі відомі типи хімічних реакцій, а саме:

– реакції обміну з утворенням нерозчинних речовин (**реакції осадження**).

Наприклад:



– **реакції комплексоутворення** використовуються як характерні реакції, так і маскувальні реакції чи **реакції розчинення осадів**:

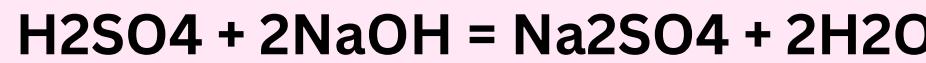
$\text{FeCl}_3 + 6\text{KSCN} = \text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] + 3\text{KCl}$ (характерна реакція на іони Fe^{3+} , утворюються (тіоцианатні) роданідні комплексні іони, що забарвлюють розчин у криваво-червоний колір);

$\text{FeCl}_3 + 6\text{NaF} = \text{Na}_3[\text{FeF}_6] + 3\text{NaCl}$ (реакція маскування іонів заліза(ІІІ), які заважають проведенню багатьох якісних реакцій, утворена комплексна сполука $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ досить міцна і не заважає проведенню реакцій з іншими іонами);

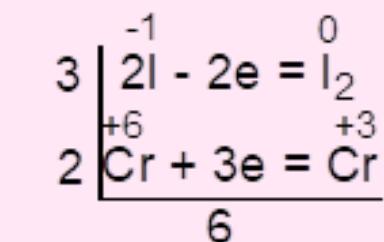
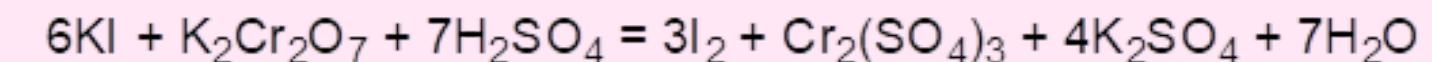
$\text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ (реакція розчинення осаду AgCl , який не розчиняється у воді та кислотах)

– **реакції нейтралізації** використовують як у кількісному аналізі, так і

в якісному аналізі, наприклад:



– **окислюально-відновні** реакції широко використовуються в аналітичній хімії, наприклад:



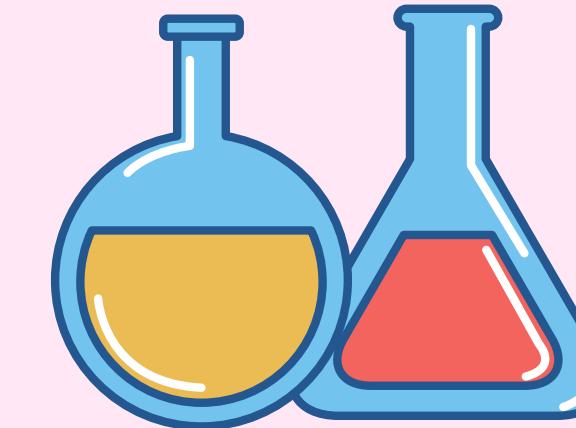


Реакції окислення-відновлення

Окисно-відновні реакції — це реакції, що супроводжуються переходом електронів від одних частинок (атомів, молекул чи іонів) до інших, що приводить до зміни ступенів окислення елементів.

Окисленням називають процес, віддачі атомами або іонами електронів, а відновленням — процес приєднання атомами або іонами електронів.

Процеси окислення і відновлення взаємозалежні і не можуть проходити ізольовано друг від друга. Окисниками називають речовини, що приймають електрони від іншої речовини, а відновниками — речовини, що віддають електрони іншій речовині. Необхідно засвоїти наступне: в окисно-відновній реакції окисник відновлюється, а відновник — окислюється.



Найважливіші окисники і відновники:

окисники — KMnO_4 , H_2O_2 , Cl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Br_2 , KIO_3 , HNO_3 , I_2 ;

відновники — Mg , Zn , Sn , SnCl_2 , FeSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KI , Na_3AsO_3 тощо.



ГРУПОВІ РЕАКЦІЇ ТА ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ.

СПЕЦИФІЧНІ ТА НЕСПЕЦИФІЧНІ (СЕЛЕКТИВНІ) РЕАКЦІЇ.

Груповими називають аналітичні реакції певного реактиву з декількома катіонами. Приклад: для катіонів Ca^{2+} , Sr^{2+} і Ba^{2+} груповою може бути реакція з сірчаною кислотою. Названі вище іони з сірчаною кислотою утворюють білі осади CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 .

Групові реакції дозволяють визначити наявність чи відсутність в досліджуваній речовині певної **групи іонів**, наприклад, якщо в аналізованій розчині додати сірчану кислоту, то можливі такі випадки:

1. Утворюється білий осад.
2. Розчин залишається прозорим.

Якщо осад не утворився (прозорий розчин), то в аналізованому розчині немає іонів Ca^{2+} , Sr^{2+} чи Ba^{2+} .

Характерною називають реакцію за допомогою якої можна визначити **наявність певного іона** в досліджуваному розчині.



ХАРАКТЕРНІ РЕАКЦІЇ ПОДІЛЯЮТЬ НА СПЕЦИФІЧНІ РЕАКЦІЇ ТА СЕЛЕКТИВНІ РЕАКЦІЇ.

Специфічною є така характерна реакція, за допомогою якої можна визначити наявність певного іона у присутності інших іонів.

Державна Фармакопея України (далі – ДФУ) дає таке визначення специфічності: “**Специфічність (specificity)** – здатність однозначно оцінювати аналізовану речовину в присутності інших компонентів, які можуть бути присутніми у зразку. Це можуть бути домішки, продукти розкладу, допоміжні речовини і т.п”.

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





Чутливість аналітичних реакцій має велике значення при виконанні аналітичних досліджень.

Адже чим менша кількість речовини, яку можна виявити певною реакцією, тим більш чутлива ця реакція.

Кількісними характеристиками чутливості реакції є:

- **межа визначення**- найменший вміст компонента, при якому даною методикою можна визначити присутність визначуваного компонента з довірчою імовірністю 0,9 (позначається $C_{\min 0,9}$).
- **границе разведення**- величину, обернену до граничної концентрації. Границе разведення (h) розраховують за формулою:

$$h = \frac{1}{V(\delta - f)}$$



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

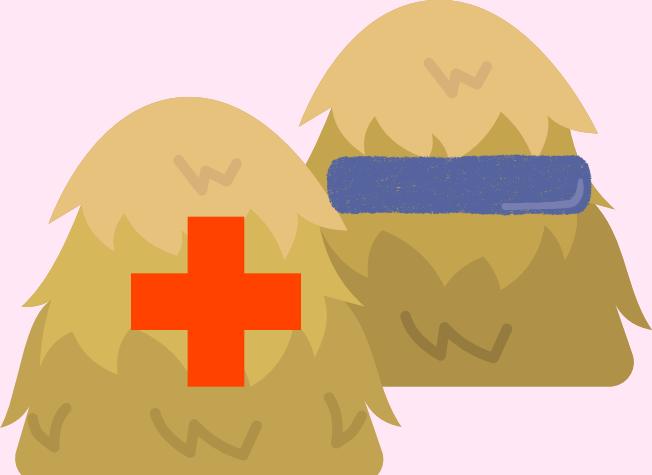


ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН

Якісний аналіз неорганічних речовин дозволяє встановити якісний склад як індивідуальних речовин, так і сумішей, а також наявність домішок у субстанціях та лікарських засобах.

Якісний аналіз неорганічних речовин поділяють на **дві частини:**

- 1. АНАЛІЗ КАТІОНІВ - (+)**
- 2. АНАЛІЗ АНІОНІВ - (-)**





ПРИНЦИП КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ КЛАСИФІКАЦІЇ

Катіони розділяють за їх поведінкою у водних розчинах і взаємодією з реагентами, враховуючи:

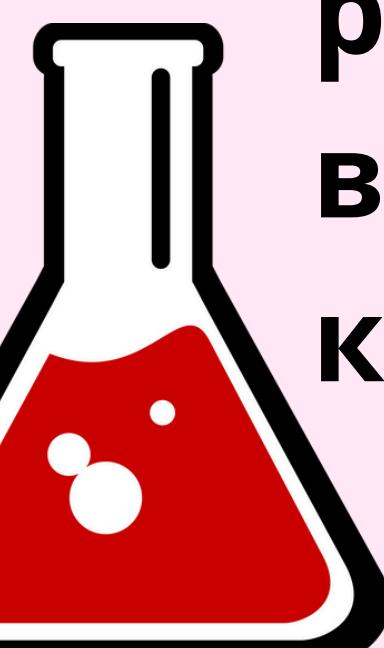
- силу гідролізу;
- амфотерні властивості;
- стійкість комплексів;
- розчинність солей.





АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КАТІОНІВ

1. Утворення осадів певного забарвлення, якщо в аналізований розчин додати відповідний груповий реагент.
2. Рідше використовують здатність утворювати забарвлена сполуку, що розчиняється у воді, наприклад, однією з характерних реакцій для виявлення катіонів Fe^{3+} є утворення при дії розчину роданіду амонію (NH_4SCN) розчинної у воді комплексної сполуки криваво-червоного кольору.





ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО КЛАСИФІКАЦІЮ КАТИОНІВ

1. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТИОНІВ ЗА СУЛЬФІДНИМ МЕТОДОМ

**ГРУПОВІ РЕАГЕНТИ –
СІРКОВОДЕНЬ ТА
СУЛЬФІД АМОНІЮ, А
ТАКОЖ КАРБОНАТ
АМОНІЮ, СОЛЯНА
КИСЛОТА**

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

Є 2 підгрупи:

- у кислому середовищі ($\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$): осаджуються Cu^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} .
- у нейтральному чи лужному середовищі ($\text{H}_2\text{S} + \text{NH}_3$): осаджуються Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} ,
 Co^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} .

👉 Використовується для виділення переходних металів у вигляді сульфідів.



2. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ЗА АМІАЧНО-ФОСФАТНИМ МЕТОДОМ

**ГРУПОВИЙ
РЕАГЕНТ – СУМІШ
 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_3$,
 Na_2HPO_4 , А ТАКОЖ
АЗОТНА Й СОЛЯНА
КИСЛОТА;**

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

АМІАЧНО-ФОСФАТНИЙ МЕТОД – ЦЕ АЛЬТЕРНАТИВНА КЛАСИФІКАЦІЯ
КАТІОНІВ, ЯКА РОБИТЬ АКЦЕНТ НА ФОСФАТАХ У БУФЕРНОМУ СЕРЕДОВИЩІ, І
ВІН ЗРУЧНИЙ ТАМ, ДЕ ІНШІ МЕТОДИ (СУЛЬФІДНИЙ, ХЛОРИДНИЙ) МЕНШ
ЕФЕКТИВНІ.



3. КЛАСИФІКАЦІЯ КАТІОНІВ ЗА КИСЛОТНО-ОСНОВНИМ МЕТОДОМ

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

Кислотно-основний метод, групові реагенти – кислоти(HCl , H_2SO_4), основи (NaOH , KOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (таблиця 4).

У фармацевтичній практиці найчастіше використовують саме його.

Ця класифікація основана на різній розчинності гідроксидів і деяких солей (хлоридів, сульфатів тощо).

ТЕСТИ КРОК- 1.

**Як називаються реакції і реагенти,
що дають можливість визначити
даний іон у присутності інших
іонів?**

**Груповими
Специфічними
Вибірковими
Характерними**

Чому саме "специфічні"?

Специфічна реакція – це реакція, яка відбувається тільки з певним іоном і не відбувається (або відбувається зовсім незначно) з іншими йонами.

Специфічний реагент – це реагент, який вибірково реагує з одним катіоном або аніоном, не заважаючи присутнім домішкам.

