

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ

Химическими реактивами называют вещества, которые используют для проведения химических реакций и применяют для анализа и синтеза веществ. Они должны отвечать ряду требований. Главными из них являются чистота, чувствительность и специфичность.

Химические реактивы классифицируют по степени чистоты на технические (т.), чистые (ч.) - до 2,0% примесей, чистые для анализа (ч. д. а.) - до 1 % примесей, химически чистые (х. ч.) – менее 1 % примесей, высокоэталонно-чистые (в. э. ч.) и особо чистые (ос. ч.). Последние две группы реактивов характеризуются высокой чистотой - 0,01-0,00001 % примесей. Количество примесей в химических реактивах регламентируется специальной технической документацией - государственными стандартами (ГОСТ), техническими условиями (ТУ). Обычно в практике химического анализа используют реактивы, отвечающие квалификации ч. д. а. и х. ч.

По области применения реактивы разделяют на индикаторы (инд), красители для микроскопии (кдм), для хроматографии (дхр), для фотографии (фото), фармакопейные (фарм), для криоскопии (кр), для люминофоров (лмф) и специальные (спец.). Отдельно выделяют группу реактивов, применяемых в биохимии, называют их биохимические препараты. В зависимости от применения к реактивам предъявляются различные требования по чистоте и характеру примесей.

Реактивы поступают в химические лаборатории в стеклянных или полиэтиленовых банках и склянках. На этикетке реактива обычно указывают его химическое название, формулу, возможные примеси и допустимое их количество в реактиве. Маркировка реактивов включает как степень чистоты, так и количество, и характер примесей. Например, «Кремний ос. ч. 12-5» означает кремний особо чистый с 12 примесями, содержание которых не должно превышать $1 \cdot 10^{-5}$ %. Характер примесей необходимо учитывать при проведении анализа, так как отдельные из них могут повлиять на его результаты. Большинство реактивов названо по химической номенклатуре,

но некоторые из них называют по имени авторов реактив Чугуева, Несслера и т. д. В лаборатории обычно используют растворы химических реактивов определенной концентрации, чаще всего 1-2 н. В качестве растворителя применяют дистиллированную воду. Если вещество нерастворимо в воде, его растворяют в этиловом спирте, ацетоне или другом органическом растворителе.

Помимо растворов применяют реактивные бумаги, представляющие собой полоски фильтровальной бумаги, смоченные раствором реактива и высушенные. Из реактивных бумаг чаще всего используют индикаторные бумаги, которыми определяют рН среды и обнаруживают некоторые вещества.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ

Химический анализ проводят, наблюдая и измеряя аналитические свойства веществ, отвечающие ряду условий. Аналитическое свойство должно быть характерным - присущим только данному веществу или группе близких веществ. Так, плотность растворов веществ нехарактерна, потому что можно получить растворы практически любых веществ, имеющие одинаковую плотность. Например, плотность $\rho = 1,140$ г/см³ имеют 24%-ный раствор HNO₃, 20%-ный раствор H₂SO₄, 28,2%-ный раствор HCl, 15%-ный раствор KOH и т. д. Нехарактерные свойства - плотность, вязкость, поверхностное натяжение - могут быть использованы только для целей идентификации и приближенного анализа, когда есть уверенность, что в растворе присутствует только один растворенный компонент или анализируется чистое вещество.

Характерны такие свойства, как цвет, угол вращения плоскости поляризации, запах, растворимость, способность к поглощению электромагнитных излучений и полей, радиоактивность.

Характерность свойств связана с отличием свойств вещества от свойств среды, в которой производится наблюдение. Например, вещества, имеющие

цвет, запах, радиоактивность, обладают таким различительным признаком по сравнению с водой, которая бесцветна, не имеет запаха, не радиоактивна. Плотность, диэлектрическая проницаемость веществ, наоборот, не имеют существенного отличия от таких свойств воды. Использование характерных различительных свойств целесообразно при проведении анализа и позволяет повысить его точность, чувствительность и специфичность.

Аналитическое свойство должно иметь определенную интенсивность. Под интенсивностью понимают количественную характеристику свойства, отнесенную к единице концентрации вещества. Например, разница температур кипения 10%- и 25%-ного растворов KCl, соответственно равных 101,1 и 103,3 °C, незначительна (2,2%), хотя ей соответствует большая разница в концентрациях KCl. В то же время разница в плотностях этих же растворов значительно больше (ρ 10%-ного = 1,063; ρ 25 %-ного = 1,169; $\Delta\rho=0,106$ или 9,9%). Плотность как аналитическое свойство, следовательно, более интенсивна. Высокую интенсивность имеют цвет, радиоактивность, запах. Чем более интенсивно свойство, тем чувствительнее метод анализа, основанный на его использовании. Например, используя цветность веществ, можно определить до $1 \cdot 10^{-6}$ г вещества, а измеряя угол преломления, невозможно с необходимой точностью проанализировать растворы с концентрацией ниже 1 %.

Большое значение имеет устойчивость аналитического свойства к посторонним воздействиям. Применение устойчивых свойств повышает точность анализа.

Аналитическими физическими свойствами обладают многие вещества. **Если вещество не имеет достаточно характерных и интенсивных физических аналитических свойств, проводят аналитическую реакцию, используя его химические аналитические свойства.**

Аналитическое значение имеют кислотно-основные, окислительно-восстановительные, соединительные и комплексообразовательные свойства веществ, которые определяют их способность вступать в химические

реакции и позволяют либо получить продукт реакции, обладающий аналитическим свойством, либо измерить аналитические параметры реакции.

Аналитическими параметрами реакций, которые можно измерять и фиксировать, например, являются рН, электродный потенциал, концентрация компонентов реакции, появление и растворение осадков, образование цветных продуктов.

При проведении реакций либо измеряют значение параметра, либо с помощью индикаторов (веществ или инструментов) фиксируют определенные изменения параметра реакции. Например, кислотно-основные реакции широко применяются в анализе потому, что химические индикаторы и аналитические приборы - потенциометры позволяют надежно фиксировать значения рН и его изменения, проходящие в ходе реакций.

Для обнаружения веществ наиболее часто используют такие аналитические свойства веществ, как запах, цвет, наличие полос поглощения в УФ- и ИК-спектрах или линий в эмиссионном спектре, окрашивание пламени, характерную форму и цвет кристаллов.

Если вещество или его составная часть не обладают характерными и интенсивными свойствами, с ним проводят аналитическую реакцию и получают продукт, обладающий ими. Аналитические реакции обнаружения должны быть в достаточной степени **избирательными (специфичными)** - проходить только с обнаруживаемым веществом и приводить к образованию достаточно характерных продуктов. Если на вещество нет такой избирательной реакции, подбирают **групповые** реакции, проходящие с несколькими веществами. Используют 2-3 такие реакции, стремясь к тому, чтобы посторонние вещества отличались при этом по своим свойствам; от определяемого. Применяют также различные способы выделения вещества из смеси или удаление (**маскирование**) посторонних компонентов. Обнаружение веществ для повышения надежности осуществляют несколькими реакциями. Например, обнаружение K^+ проводят пробой окрашивания пламени (фиолетовая окраска), реакцией с $NaHC_4H_4O_6$ (белый

осадок), реакцией с $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (желтый осадок). Цвет пламени рассматривают через синее стекло для устранения мешающего влияния Na^+ (желтая окраска пламени), а мешающие соли аммония удаляют нагреванием и прокаливанием пробы.

Важной характеристикой реакций обнаружения является **чувствительность**, которая зависит от интенсивности используемого аналитического свойства. Наиболее высокой чувствительностью (до $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-7}$ г/см³) обладают реакции, протекающие с образованием осадка и появлением цвета. Если реакция используется для разделения веществ, необходимо, чтобы она проходила стехиометрично – до конца. Например, нельзя отделить Ca^{2+} от Na^+ , осаждая Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ который сравнительно хорошо растворим в воде ($1 \cdot 10^{-1}$ г/100 г H_2O). Применяв для осаждения оксалаты можно получить малорастворимый ($6 \cdot 10^{-4}$ г/100 г H_2O) осадок CaC_2O_4 и осуществить эффективное разделение; Na^+ при этом останется в растворе.

Количественное определение веществ проводят как по их физическим аналитическим свойствам, так и, в случае отсутствия необходимых свойств, с помощью аналитических реакций. Из аналитических свойств пригодны пропорционально зависящие от концентрации вещества: интенсивность окраски, вращение плоскости поляризации, угол преломления, плотность растворов веществ. Регистрацию числового значения свойства при этом обычно проводят инструментальным путем. Например, определение содержания хлорида калия в растворе можно провести на рефрактометре, измеряя угол преломления раствора. Ввиду малой интенсивности угла преломления определение будет малочувствительным и, следовательно, неточным. Применяв более интенсивное свойство (окраску пламени), определение KCl можно провести по содержанию K^+ , чувствительность, при этом повышается на 2-3 порядка.

Наиболее высокой точностью обладают методы определения, основанные на применении аналитических реакций. Данная аналитическая

реакция должна быть стехиометрической, избирательной, чувствительной, устойчивой к внешним воздействиям (температура, давление). Аналитический эффект или аналитический параметр реакции должен достаточно надежно и легко фиксироваться визуально или инструментальным путем.

Идентификацию веществ с известным образцом проводят, устанавливая различные присущие веществу аналитические константы - плотность, температуру плавления, кипения, угол вращения плоскости поляризации, частоты и интенсивность полос поглощения в УФ-, ИК-, ЯМР-, ЭПР- и ЯКР-спектрах и др. Только при совпадении нескольких констант вещества с известными можно говорить о его идентичности с образцом. Идентификацию вещества по константам обычно дополняют проведением реакции обнаружения вещества или его составных частей (реакций подлинности) и количественным определением.

Основным содержанием аналитической химии является исследование физических и химических свойств веществ и определение их применимости для целей анализа. При этом важными становятся: повышение чувствительности, специфичности, полноты протекания химических реакций. Это достигается различными способами управления химическими реакциями.