Алифаттық көмірсутектер және олардың туындылары талдау. Электрохимиялық әдістер: потенциометрия, pH-метрия

Дәріс оқытушысы:
PhD, қауымд. профессор
Оңалбек Дамира Дүйсембекқызы
d.ongalbek@satbayev.university

Көмірсутектерді талдау

Физикалық және аспаптық сипаттамалар

- Қаныққан көмірсутектер селективті түсті реакцияларды аз береді. Сондықтан олардың сәйкестігі мен тазалығы қайнау аралығы, салыстырмалы тығыздық, сыну көрсеткіші, тұтқырлық, ИҚ-спектр және газды хроматография арқылы бағаланады. Газды хроматография ұшқыш компоненттерді бөледі, ал жалынды-ионизациялық детектор көмірсутектерге жоғары сезімталдық көрсетеді.

Қанықпағандықты анықтау

- Бром ерітіндісінің түссізденуі қос немесе үш байланыстың бар екенін көрсетеді. Реакция спецификалығы шектеулі, себебі бромды басқа тотықсыздандырғыштар да жұмсауы мүмкін.

$CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br–CH_2Br$

- Байер сынамасында сұйылтылған сілтілік калий перманганаты қанықпаған байланысты тотықтырады. Қоңыр MnO_2 түзілуі немесе күлгін түстің жойылуы оң нәтиже ретінде қарастырылады.

$3\ CH_2=CH_2 + 2\ KMnO_4 + 4\ H_2O \rightarrow 3\ HOCH_2CH_2OH + 2\ MnO_2\downarrow + 2\ KOH$

Алифаттық туындыларды функционалдық топ бойынша талдау

Галогентуындылар

Органикалық молекулада галоген ковалентті байланысқандықтан, күміс нитратын тікелей қосу көбіне нәтижесіз. Алдымен минералдау немесе гидролиз арқылы галогенид-ионын босатады, кейін $AgNO_3$-пен тұнба түзеді.

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \quad Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow \quad Ag^+ + I^- \rightarrow AgI\downarrow$$

AgCl ақ, AgBr крем түсті, AgI сары тұнба береді. Тұнбалардың аммиактағы ерігіштігі оларды ажыратуға көмектеседі.

Спирттер және көпатомды спирттер

Спирттер үшін ИҚ-спектрдегі кең O–H жолағы, тотығу реакциялары, этерификация және хроматографиялық профиль қолданылады. Біріншілік спирт альдегидке, кейін қышқылға дейін тотығады; екіншілік спирт кетон түзеді.

$$RCH_2OH + [O] \rightarrow RCHO + H_2O; \quad R_2CHOH + [O] \rightarrow R_2C{=}O + H_2O$$

Этанол йодоформ сынамасын береді: сары CHI_3 тұнбасы түзіледі. Глицеринді мыс(II) гидроксидімен кешен түзуі немесе аспаптық әдістер арқылы сәйкестендіруге болады. Сапаны бағалауда су мөлшері мен ұшқыш қоспалар маңызды.

Альдегидтер мен кетондар

2,4-динитрофенилгидразин альдегидтер және кетондармен гидразон тұнбасын түзеді. Альдегидті кетоннан ажыратуға Толленс немесе Фелинг реакциясы қолданылады.

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 3OH^- \rightarrow RCOO^- + 2Ag\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$RCHO + 2Cu^{2+} + 5OH^- \rightarrow RCOO^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

Алифаттық туындыларды функционалдық топ бойынша талдау

Карбон қышқылдары

Карбон қышқылдары гидрокарбонатпен әрекеттесіп, көмірқышқыл газын бөледі. Сандық мөлшерін стандартталған сілті ерітіндісімен анықтайды. Әлсіз қышқыл үшін потенциометриялық титрлеу соңғы нүктені индикатор түсіне тәуелсіз табуға мүмкіндік береді.

$$RCOOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$

Күрделі эфирлер

Күрделі эфирлер сілтілік гидролизге ұшырайды. Артық сілтіні кері титрлеу арқылы эфирдің немесе майдың сабындану санын есептеуге болады.

$$RCOOR' + NaOH \rightarrow RCOONa + R'OH$$

Алифаттық аминдер

Аминдер протонды қабылдап, тұз түзеді. Суда жеткілікті негіздік көрсеткен заттар қышқылмен ацидиметриялық әдіспен анықталады. Суда нашар еритін немесе өте әлсіз негіздер мұзды сірке қышқылында перхлор қышқылымен титрленуі мүмкін.

$$RNH_2 + H^+ \rightarrow RNH_3^+$$

Электрохимиялық талдау әдістері

Электрохимиялық талдау әдістері ерітіндідегі заттардың құрамын, концентрациясын немесе қасиеттерін электрохимиялық жүйенің өлшенетін параметрлері арқылы анықтайтын аналитикалық әдістер.

Электрохимиялық талдаудың әдістерінің жіктелуі:

- **Фарадей заңдарын қолдануға** негізделген электроталдау әдістері - *кулонометрия, электрогравиметрия*
- **Нернст теңдеуін қолданып**, жүйенің электродтық потенциалын және ЭҚК шамасын өлшеуге негізделген әдістер *потенциометрия*, *pH-метрия, иониометрия*
- **Электролиз барысында** жүйенің ток күшінің кернеуге тәуелділігін өлшеуге негізделген әдіс *вольтамперометрия* (*полярография*),
- **Электролит ерітіндінің электрөткізгіштігін өлшеуге** негізділген әдіс *кондуктометрия*.

Электрохимиялық әдістердің классификациясы

Фармацевтикалық химияда потенциометрия мен pH-метрия кеңінен қолданылады.

Әдіс	**Өлшенетін параметр**	**Негізгі қолданылуы**
Потенциометрия	Электрод потенциалы немесе ЭҚК	Ион белсенділігін анықтау, титрлеу
Кондуктометрия	Электрөткізгіштік	Иондық ерітінділерді талдау
Вольтамперометрия	Потенциалға тәуелді ток	Электроактивті заттарды анықтау
Амперометрия	Берілген потенциалдағы ток	Сандық анықтау, титрлеу
Кулонометрия	Электр заряды	Электрохимиялық мөлшерлік талдау

ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕР

$E_{хим} \rightarrow E_{электр}$

(ГАЛЬВАНИКАЛЫҚ ЭЛЕМЕНТТЕР)
Нернст теңдуін қолдануға негізделген

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_X$$

$$ЭКК_{ГЭ} = \varphi_{катод} - \varphi_{анод}$$

$E_{электр} \rightarrow E_{хим}$

(ЭЛЕКТРОЛИЗ)
Фарадей заңын қолдануға негізделген

$$m_{зат} = \frac{Q \cdot M_{Э(зат)}}{F} =$$

$$= \frac{I \cdot t \cdot M_{Э(зат)}}{96500}$$

Потенциометрия – әртүрлі тізбектердің электр қозғаушы күшін ЭҚК немесе қайтымды электролитті тізбектегі *pH* не *pX* электродтарға тиісті потенциалдарды өлшеу арқылы түрлі физика-химиялық шамаларды, иондардың концентрациясын анықтайтын әдістер.

Потенциометрияның негізін салушы В.Нернст (1889ж).

Потенциометриялық әдістің негізгі артықшылығы:

- оның дәлдігі,
- сенімділігі,
- сезімталдығы,
- қайталануы,
- сұйытылған, боялған әрі лайланған ерітінділерге қолданылу мүмкіндігі.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

ТУРА ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

- ИОНОМЕТРИЯ
- pH-МЕТРИЯ

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯЛЫҚ ТИТРЛЕУ

1) бейтараптану
2) комплекс түзі
3) тұндыру
4) ион алмасу
5) тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген

Электродтар

Комбинацияланған pH электроды шыны индикаторлық электрод пен Ag/AgCl салыстырмалы электродын бір корпуста біріктіреді. Бұл құрылым өлшеуді жеңілдетеді, бірақ диафрагманың бітелуі мен ішкі электролиттің күйі бақылауды қажет етеді.

Электрод түрі	Потенциалды анықтайтын жүйе	Қолданылуы
Металл электрод	M^{z+}/M тепе-теңдігі	Күміс, мыс сияқты иондар
Редокс электрод	Ox/Red жұбы; инертті Pt немесе Au	Тотығу-тотықсыздану титрлеуі
Мембраналық электрод	Мембрана арқылы селективті ион алмасу	H^+, F^-, Ca^{2+}, NO_3^-
Күміс-хлоридті салыстырмалы электрод	Ag/AgCl, тұрақты Cl^- белсенділігі	Тұрақты салыстырмалы потенциал

Потенциометрия әдістері тура (ионометрия) потенциометрия және потенциометриялық титрлеу деп бөлінеді. Тура потенциометрия әдістері Нернст теңдеуін тікелей қолдануға негізделген:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{[ox]\gamma_{ox}}{[red]\gamma_{red}}$$

Өлшеу реті

- электродты және аспапты жұмысқа дайындау;
- кемінде екі стандартпен калибрлеу;
- электродты тазартылған сумен шаю және үйкемей құрғату;
- үлгі температурасын тіркеу және тұрақты араластыру;
- көрсеткіш тұрақтанған соң нәтижені жазу;
- бақылау ерітіндісімен калибрлеуді тексеру.

Потенциометриялық титрлеу

Титрант порциясы қосылған сайын E немесе pH өлшенеді. Эквиваленттік нүктеге жақындағанда титрант көлемінің қадамын азайтады. Соңғы нүктені қисықтың иілуі, бірінші туындының максимумы немесе екінші туындының нөл арқылы өтуі бойынша табады.

E = f(V) немесе pH = f(V); ΔE/ΔV → максимум

Титрлеу түрі	Индикаторлық жүйе	Мысал
Қышқыл-негіздік	Шыны электрод	Карбон қышқылы, амин, тұз
Тұндыру	Ag немесе ион-селективті электрод	Cl^--ті $AgNO_3$-пен анықтау
Редокс	Pt электрод	Тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғыш
Комплексонометриялық	Металл-селективті электрод	Ca^{2+}, басқа металл иондары

Артықшылықтары мен кемшіліктері

Артықшылықтары	Кемшіліктері
Түсті және лайлы ерітінділерге жарамды	Электрод күтімі және калибрлеу қажет
Соңғы нүкте объективті анықталады	Температура мен иондық күш әсер етеді
Автоматтандыруға қолайлы	Сұйықтық түйісу потенциалы қателік туғызады
Әлсіз қышқылдар мен негіздерге тиімді	Өте сұйылтылған ерітіндіде жауап баяу болуы мүмкін





pH-метрия

- **pH-метрия** — потенциометрияның арнайы түрі, ерітіндідегі сутек иондарының белсенділігін өлшеуге арналған әдіс.
- **pH мәні:**
- $pH = -\log a_{H^+}$

- **pH өлшеу принципі**
- Шыны электродтың потенциалы ерітіндідегі сутек иондарының концентрациясына тәуелді.
pH-метр құрылғысы — өлшенген потенциал айырымын автоматты түрде pH мәніне түрлендіреді.

- **pH-метр құрылғысының негізгі элементтері**
  - **Шыны электрод** — H^+ иондарына селективті.
  - **Сілтеме электрод (Ag/AgCl)** — тұрақты потенциал көзі.
  - **Амперометриялық тізбек және милливольтметр.**
  - **Калибрлеу жүйесі (буфер ерітінділермен).**
- **Буфер ерітінділері:**
  - pH 4.00 — калий гидрогенфталаты
  - pH 7.00 — фосфат буфері
  - pH 9.18 — бор-натрий буфері

pH-метрді калибрлеу және өлшеу

Кезең	Әрекет	Бақылау нүктесі
1 Дайындау	Электродты, диафрагманы, кабельді тексеру	Мембрана ылғалданған, зақым жоқ
2 Буфер таңдау	Күтілетін pH-ты қамтитын 2–3 буфер	Мысалы pH 4,01; 7,00; 9,18/10,01
3 Калибрлеу	Буферлерді таза ыдыста өлшеу	Температура және жарамдылық мерзімі белгілі
4 Үлгі өлшеу	Шаю, үйкемей құрғату, батыру, араластыру	Көрсеткіш тұрақтанған
5 Растау	Қайталау және бақылау буфері	Нәтиже әдіс талабына сай

Фармацевтикалық химиядағы қолданылуы

Нысан	Мақсат	Нәтиженің маңызы
Инъекциялық және инфузиялық ерітінді	pH спецификациясын тексеру	Тұрақтылық, үйлесімділік, төзімділік
Көз тамшылары	pH және буферлік жүйе	Тұрақтылық пен қолдану жайлылығы
Сироп, ерітінді, экстракт	pH бақылауы	Консервант әсері мен химиялық тұрақтылық
Карбон қышқылы бар субстанция	Потенциометриялық алкалиметрия	Негізгі зат мөлшері
Аминдік дәрілік зат	Сулы немесе сусыз ацидиметрия	Негіздік орталық мөлшері
Галогенид тұзы	$AgNO_3$-пен титрлеу	Хлорид немесе басқа галогенид мөлшері

Қолдану саласы	Мақсаты	Мысалы
Фармацевтикалық талдау	Ерітінділердің pH-ын анықтау	Инъекциялық ерітінділер, көз тамшылары
Титриметриялық талдау (потенциометриялық титрлеу)	Нүкте эквиваленттілігін анықтау	Қышқыл-негіздік, тотығу-тотықсыздану титрлеу
Сапалық және сандық талдау	Белсенді ион концентрациясын анықтау	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Cl^-, F^-
Технологиялық бақылау	Өнімнің тұрақтылығын және ерітінді ортасын бақылау	Дәрілік формадағы pH нормалары

- pH көрсеткіші **дәрілік заттың тұрақтылығына, сіңірілуіне және биожетімділігіне** тікелей әсер етеді.
- **Мысалдар:**
- Инъекциялық ерітінділер: pH 4,5–8,0
- Көз тамшылары: pH 6,8–7,6
- Асқазан капсулалары: pH ≤ 3,0
- Буферлі ерітінділер: pH 7,0 ± 0,2
- **pH-метриялық талдауда қолданылатын электродтар:**
- H^+-селективті шыны электрод
- Сілтеме электрод (Ag/AgCl немесе каломельді)

Артықшылықтары	Кемшіліктері
Индикаторсыз талдау мүмкіндігі	Арнайы электродтар қажет
Жоғары дәлдік және сезімталдық	Температураға тәуелді
Түсі жоқ ерітінділерде қолдануға болады	Калибрлеуді жиі талап етеді
Автоматтандыруға ыңғайлы	Электродтың ластану қаупі

Нәтижеге әсер ететін қателік көздері

Қателік көзі	Белгісі	Алдын алу
Электродтың құрғауы немесе ластануы	Баяу жауап, тұрақсыз көрсеткіш	Гидратациялау, сәйкес тазалау
Буфердің ластануы	Калибрлеудің ығысуы	Жаңа порция, таза ыдыс
Температура айырмасы	Көлбеулік және pH өзгерісі	Буфер мен үлгі температурасын теңестіру
Диафрагманың бітелуі	Дрейф, қайталанғыштықтың нашарлауы	Электрод нұсқаулығына сай қалпына келтіру
CO_2 сіңуі	Әлсіз буферленген үлгі pH-ының төмендеуі	Жабық ыдыс, жедел өлшеу
Сілтілік қате	Жоғары pH-та Na^+ әсері	Тиісті шыны электрод және жұмыс диапазоны
Қышқылдық қате	Өте күшті қышқылда ауытқу	Әдіс диапазонын сақтау
Араластыру айырмасы	Тұрақсыз потенциал	Бірдей әрі жұмсақ араластыру



Қорытынды

Алифаттық қосылыстарды талдау олардың функционалдық тобына және физика-химиялық қасиеттеріне негізделеді. Қаныққан көмірсутектер үшін хроматография мен физикалық тұрақтылар маңызды, ал спирттер, карбонилді қосылыстар, қышқылдар және аминдер химиялық реакциялармен және титриметриялық әдістермен анықталады. Потенциометрия электрод потенциалы арқылы ион белсенділігін немесе титрлеудің соңғы нүктесін бағалайды. pH-метрияның сенімді нәтижесі дұрыс калибрлеуге, температураны бақылауға, электрод күтіміне және әдістеме талаптарын сақтауға тәуелді.